



Université Saâd Dahlab
Faculté des Sciences de l'Ingénieur

UNIVERSITÉ
— PARIS-EST

Université Paris-Est
Institut Francilien des Sciences Appliquées

THESE EN COTUTELLE

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Saâd Dahlab

Spécialité :

Génie des procédés

Science et Techniques de l'Environnement

présentée et soutenue publiquement le 18 octobre 2010

par

Mme BOUAFIA Souâd épouse CHERGUI

DEGRADATION DES COLORANTS TEXTILES PAR PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE BASEE SUR LA REACTION DE FENTON

Application à la dépollution des rejets industriels

Sous la direction de

Pr. OTURAN MEHMET A.

Pr. KHALAF HUSSEIN

Jury:

M. KHELIFA Abdallah	Professeur	USDB	Président
Mme OTURAN Nihal	M. de Recherche	UPE	Examineur
M. BELHAMEL Maïouf	Dir. de Recherche	CDER	Examineur
M. GIL Otavio	Professeur	Univ. Caen	Examineur
M. OTURAN Mehmet Ali	Professeur	UPE	Rapporteur
M KHALAF Hussein	Professeur	USDB	Rapporteur

ملخص

تسمح عمليات ما يسمى بالأكسدة المتقدمة بالتخلص التام من المواد العضوية السامة المتواجدة في المحيط المائي و التي بإمكانها الإضرار بالإنسان و البيئة.

ترتكز هذه الدراسة على معالجة المياه الملوثة بالملونات النسيجية و ذلك بطريقتين، تعتمد الأولى على الكهروفتن، و الثانية على فتوفنتن. تكمن خصوصية هذه العمليات في إحداث مواد مؤكسد (جذور الهيدروكسين OH) عالية التفاعل.

تعمل هذه المواد على التحلل التام للمادة العضوية الملوثة بعد سلسلة من التجارب المخبرية باستخدام مفاعل ضوئي مخبري و الثاني مفاعل ضوئي شمسي نموذجي. أعطت هذه التجارب النتائج التالية: أن استعمال عمليات الأكسدة المتقدمة المتمثلة في الكهروفتن و فتوفنتن يؤدي التحلل التام إلى غاية التمدن للمادة العضوية الملوثة و بالتالي التخلص منها نهائيا.

كلمات البحث : عمليات الأكسدة المتقدمة ، والأصباغ الاصطناعية ، والكهربائية وفتون ، الصورة ، فتون ، جذور الهيدروكسيل ، معالجة المياه ، تعدين

RÉSUMÉ

Les procédés dits d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des polluants organiques persistants et/ou toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette étude porte sur l'application de deux POA principaux : électro-Fenton et photo-Fenton, au traitement des eaux polluées par des colorants de textile. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique ou organométallique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Dans le cas des colorants étudiés (BB41, BR46 et BY28), il a été montré que le taux de minéralisation par le procédé électro-Fenton dépend des paramètres expérimentaux tels que la concentration du catalyseur, l'intensité du courant appliqué, le pH du milieu, etc.. Cette étude a montré que l'électrolyse du colorant suit une cinétique de pseudo premier ordre. Dans les conditions expérimentales optimales ($I = 225 \text{ mA}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$), les taux de minéralisation obtenus pour des solutions aqueuses des trois colorants étudiés étaient de 93, 82 et 73% pour le BB41, BR46 et BY28 respectivement après 6 h de traitement.

Le taux de minéralisation par le procédé photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est fonction des doses des réactifs utilisés et des rapports $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ et $R' = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{substrat}]$. Ainsi, les taux de minéralisation obtenus sont de l'ordre de 93% pour le BB41, 85% pour le BR46 et de 95% pour le BY28 pour une durée de traitement de 5 heures avec des rapports $R = 10$ et $R' = 40$. L'étude de la dégradation du colorant BB41 sur une unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que le procédé héliophoto-Fenton est très efficace. Ce procédé s'inscrit dans une perspective de développement durable et son fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable.

Une comparaison des performances de minéralisation d'un mélange de colorants par les deux procédés étudiés par l'estimation de l'énergie électrique consommée a montré que les procédés photo-Fenton et électro-Fenton permettent d'atteindre des taux de minéralisation très importants et que le procédé électro-Fenton semble être favorisé avec non utilisation de réactifs chimiques et une faible consommation d'énergie électrique.

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

ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOPs) permit the total degradation (mineralization) in aqueous solutions of hazardous organic molecules for human being and for the environment. This study concerns the application of two main AOPs: electro-Fenton, and photo-Fenton, to treatment of wastewater containing toxic and/or persistent organic pollutants such as textile dyes. The characteristic of these processes is due to the generation of very reactive and highly oxidizing species, hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) which are able to oxidize any organic pollutant until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

In the study the aqueous solutions of dyes BB41, BR46 and BY28 have been treated by two selected AOPs. It has been shown that the mineralization rate by electro-Fenton process depends on operating parameters such as catalysis concentration, applied current intensity, pH, etc. It was also observed that e dyes degradation obeys to a pseudo first-order reaction. Under the optimal operating conditions ($[\text{Fe}^{3+}] = 0.1\text{mM}$, $I = 225\text{ mA}$, $\text{pH} = 3$), electro-Fenton process can lead to an almost mineralization of dyes solutions: 93, 82 and 73% of TOC abatement are obtained for BB41, BR46 and BY28 respectively.

The rate of mineralization by the photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) is a function of used reagents doses, the ratio $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ and $R' = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{substrate}]$. Thus, mineralization rates obtained are around 93% for the BB41, 85% for BR46 and 95% for BY28 for a treatment time of 5 h with a ratios $R = 10$ and $R' = 40$. The study of the degradation of the dye BB41 on a pilot plant using solar radiation showed that the process Helio-photo-Fenton is very effective. This process is part of a sustainable development perspective and its operation is based on renewable energy.

A comparison of the mineralization performances of different studied processes in terms of mineralization degree and energy efficiency showed that photo-Fenton and electro-Fenton processes permit to reach high mineralization rate and that the electro-Fenton process can be considered the more efficient technique with no use of chemicals and low energy consumption.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Synthetic dyes, electro-Fenton, Photo-Fenton, Hydroxyl radicals, Wastewater treatment, Mineralization.

Remerciement

*Je commence par remercier **Mon DIEU** d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.*

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en co-tutelle au laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur de l'Université Paris - Est Marne-La-Vallée, sous la direction du Professeur **Mehmet A. OTURAN** et le laboratoire Génie chimique de la Faculté des Sciences de l'ingénieur à l'Université Saad Dahleb Blida, sous la direction du Professeur **Hussein khalaf**. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Ils m'ont constamment éclairé de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse leurs grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles.*

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

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Maouif BELHAMEL**, Directeur de Centre de recherche de Développement des Energies Renouvelables CDER (Algérie), et Monsieur **Otávio GIL**, Professeur à Université de Caen (France) qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Madame **Nihal OTURAN**, Maitre de Recherche à l'Université Paris-Est, m'honore de sa présence dans ce jury. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt. Je la remercie particulièrement pour les aides qu'elle m'a octroyées pendant la réalisation des essais et des analyses au laboratoire et surtout pour son amitié de cette étude. Qu'elle soit infiniment remerciée.*

*Une partie de cette étude a été réalisée au centre de développement des énergies renouvelables (CDER) à Bouzaréah, Algérie. Je tiens à exprimer ma gratitude envers le directeur du CDER Monsieur **Maouif BELHAMEL** et Melle **Majda Amina AZIZA**, chef de la division bioénergie et environnement, pour avoir mis à ma disposition les outils et appareils nécessaires à la réalisation de cette étude.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à **Fayçel TLEMSANI**, **Nacer BOUSLAMA** et **Rhiad ALLOUNE** pour leur participation à la réalisation du photoréacteur solaire au CDER.*

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

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues de la division bioénergie et environnement pour leur bonne humeur et leur collaboration. Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amies de tous les jours qui m'ont soutenue durant ce parcours doctoral. Je m'abstiens de les nommer tellement la liste est longue.

*Mes remerciements vont également à ma cousine **Nora**, son Mari **Mohamed** et leur filles Anais, Sérina, Kisa et Kamélia pour leur soutien dans les moments difficiles lors de mon séjour à Paris.*

*Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents **Messaoud** et **Oumel-khir**, ma profonde reconnaissance pour leur patiente et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements, mes beaux-parents, **Mansour** et **Khadija**, pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille (frères et sœurs) et ma chère tante **Mimi**.*

*Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon conjoint, **Mourad** qui par sa présence, sa patience, son soutien moral et sa compréhension m'a permis d'aller au bout de ce manuscrit, Ne doute jamais de ta contribution dans l'accomplissement de ce travail.*

*Mention spéciale pour mes enfants, mes petites merveilles qui m'apportent tant de bonheur, **Abderahmane** et **Abdelkrim** que j'ai du quitter pendant 18 mois, inchallah, nous aurons toutes la vie pour récupérer ces moments loin de moi, **Enfel** qui m'a accompagnée lors de la rédaction. Merci mes anges et sans rancune !*

Cette étude n'aurait été possible sans une quelconque subvention. Je souhaite donc remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique pour son assistance financière par la bourse PNE.

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

*Merci à tous, très sincèrement **Souad***

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	I
ABSTRACT	II
Remerciement	III
TABLE DES MATIERES	V
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	XI
Introduction	1

Chapitre I

Les pollutions aqueuses et leur traitement

I.1	Evaluation de la pollution	6
I.2	Les effluents textiles	9
I.3	Les colorants textiles	14
I.4	Classification des colorants	15
I.4.1	Classification selon le processus de teinture	16
I.4.2	Le Colour Index, C.I.	17
I.5	Impacts environnementaux	18
I.6	Législation Sur L'environnement	19
I.7	Procédés de traitement des rejets textiles	19
I.7.1	Méthodes physiques	21
I.7.2	Méthodes chimiques	22
I.7.3	Méthodes Biologiques	23
I.8	Conclusion	23

Chapitre II

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

II.1	Introduction	26
II.2	Réactivité des radicaux hydroxyles	29
II.3	Génération des radicaux hydroxyles • OH	31
II.3.1	Procédé Fenton	31
II.3.2	Le procédé électro-Fenton	45
II.3.3	Le procédé photo Fenton (photocatalyse homogène)	52
II.3.4	Le procédé photo-Fenton modifié (UV/Fe ³⁺ -oxalate/H ₂ O ₂)	56
II.4	Technologie solaire pour le traitement de l'eau	58
II.4.1	Réacteurs photocatalytiques solaires	59
II.5	Conclusion	65

Chapitre III

Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

III.1	Produits chimiques utilisés.....	68
III.2	Réacteurs photochimique et électrochimique.....	70
III.2.1	Réacteur photochimique	70
III.2.2	Réacteur électrochimique	71
III.2.3	Réacteur pilote CPC.....	72
III.3	Détermination du flux photonique incident de la lampe	74
III.3.1	Actinométrie chimique	74
III.3.2	Principes de l'actinométrie au ferrioxalate	75
III.3.3	Photolyse de l'actinomètre.....	75
III.3.4	Calcul du flux photonique incident.....	76
III.4	Techniques d'analyse utilisées	78
III.4.1	Analyse par spectroscopie UV-Visible	79
III.4.2	Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	79
III.4.3	Dosage des ions minéraux	81
III.4.4	Mesure du Carbone Organique Total (COT)	82
III.4.5	Dosage du peroxyde d'hydrogène	82
III.4.6	La demande chimique en oxygène (DCO).....	85
III.4.7	Expression des résultats :	86

Chapitre IV

Oxydation de colorant Basique Bleu par procédé électro-Fenton

IV.1	Génération du peroxyde d'hydrogène.....	89
IV.2	Etude de l'influence des paramètres expérimentaux dans la dégradation du BB41 par le procédé électro-Fenton	90
IV.2.1	Influence de l'intensité de courant sur la dégradation du BB41	90
IV.2.2	Influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation du BB41	96
IV.3	Etude cinétique de dégradation du BB41.....	97
IV.4	Etude de la cinétique de minéralisation du BB41.....	101
IV.5	Conclusion.....	101

Chapitre V

Oxydation des colorants de textile par procédé photo-Fenton

V.1	Photolyse directe du colorant.....	105
V.2	Etude de l'oxydation du colorant azoïque BB41 par le procédé photo-Fenton.....	106
V.2.1	Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	106
V.2.2	Effet de la concentration de Fe^{3+}	110
V.2.3	Effet de la concentration de BB41	113
V.2.4	Effet des rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et $[H_2O_2]/[BB41]$	114

V.3	Oxydation du colorant Basique Bleu 41 par le procédé hélio-photo-Fenton (photo-Fenton solaire).....	116
V.4	Conclusion.....	120

Chapitre VI

Comparaison des procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et photo-Fenton. Application à un effluent réel de l'industrie de textile

VI.1	Oxydation d'un mélange de colorant par le procédé photo-Fenton.....	122
VI.1	Etude de la cinétique de dégradation	122
VI.1.1	Etude de la cinétique de minéralisation des trois colorants : BB41, BR46 et BY28.....	124
VI.1.2	Suivi de la formation des ions inorganiques : sulfate et nitrate.....	129
VI.2	Minéralisation du mélange de colorants par le procédé électro-Fenton	130
VI.3	Comparaison des procédés d'oxydation avancée mis en jeu dans ce travail.....	132
VI.4	Estimation de l'énergie électrique appliquée.....	133
VI.5	Traitement d'un effluent réel de textile par procédé électro-Fenton	137
VI.6	Conclusion.....	139
Conclusion Générale		140
Références bibliographiques		143
Annexe.....		154

LISTE DES FIGURES

Figure II-1: classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et domaine d'application des POA.	28
Figure II-2: Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide.....	33
Figure II-3 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^{\circ}C$	42
Figure II-4 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton	48
Figure II-5: Schéma réactionnel du procédé photo Fenton.	53
Figure II-6: PTC de la PSA doté d'un système de suivi du soleil à deux axes	60
Figure II-7: Collecteur à non-concentration de type cascade testé à la PSA.....	62
Figure II-8: Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR).	62
Figure II-9: Schéma des réflecteurs du CPC suivant différents angles d'incidences du rayonnement	64
Figure III-1 : Photo du réacteur photochimique utilisé.....	71
Figure III-2 : Description schématique de la cellule électrochimique utilisée.....	72
Figure III-3: Réacteur photocatalytique CPC.....	73
Figure III-4: Droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du BB41.....	79
Figure III-5 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du BB41 par CLHP.....	80
Figure III-6 : Courbes de calibration obtenues pour le dosage des ions : NO_3^- (a) et SO_4^{2-} (b).....	81
Figure III-7 : Spectre d'absorption d'une solution 0,3 mM de peroxyde d'hydrogène en présence du Ti^{4+} dans le domaine UV Visible.	83
Figure III-8 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du H_2O_2 par la méthode colorimétrique.....	84
Figure IV-1 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène au cours du temps pour des intensités de courant variables à $pH = 3$	90
Figure IV-2: Oxydation du BB41 par le procédé électro-Fenton : Effet de l'intensité du courant sur la dégradation du BB41.	91
Figure IV-3 : L'effet de l'intensité de courant appliqué sur l'abattement du COT au cours du temps lors de traitement d'une solution aqueuse du BB41 par électro-Fenton.....	92
Figure IV-4: Variation de l'efficacité du courant apparent en fonction du temps d'électrolyse.....	95

Figure IV-5: L'effet de la concentration du catalyseur Fe^{3+} sur l'abattement du COT au cours du temps lors de traitement d'une solution aqueuse du BB41 par électro-Fenton.	97
Figure IV-6: L'effet de la concentration initiale de BB41 au cours du temps sur la dégradation par électro-Fenton.....	98
Figure IV-7: Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du BB41 par procédé électro-Fenton.	100
Figure IV-8: L'effet de la concentration du BB41 sur l'abattement du COT en fonction du temps de traitement.....	101
Figure V-1 : Photolyse direct du colorant BB41.	106
Figure V-2 : Abattement du COT pour de différentes concentrations de H_2O_2 en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution de BB41	108
Figure V-3: Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du BB41 en fonction de la concentration de H_2O_2	109
Figure V-4: Abattement du COT pour différentes concentrations de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution de BB41.....	111
Figure V-5: Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du BB41 par procédé photo-Fenton en fonction de concentration de Fe^{3+}	112
Figure V-6: Cinétique de dégradation de BB41 pour différentes concentrations initiales en fonction du temps au cours du traitement par le procédé photo-Fenton pour $R = 10$	113
Figure V-7: Abattement du COT en fonction de la concentration de BB41 au cours du traitement photo-Fenton avec $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$	114
Figure V-8: Abattement du COT pour différentes concentrations de BB41 en fonction du temps d'irradiation avec les rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ et $[H_2O_2]/[BB41] = 40$	116
Figure VI-1: Cinétique de dégradation des trois colorants basiques BB41, BR46 et By28 en fonction du temps d'irradiation avec le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$	123
Figure VI-2: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative par des radicaux $\bullet OH$ des trois colorants BB41, BR46 et By28 en fonction du temps d'irradiation avec : $[colorant] = 0,05mM$, rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ avec $[Fe^{3+}] = 0,2 mM$	123
Figure VI-3: Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation lors du traitement par procédé photo-Fenton des trois colorant et de leur mélange.	125
Figure VI-4 : Abattement du COT pour différentes concentrations du fer (III) en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'un mélange de colorant BB41, BR46 et BY28.	126

Figure VI-5: Evolution de l'élimination du COT pour différents rapports $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'un mélange ce colorant.	127
Figure VI-6 : Effet du mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène sur la minéralisation d'un mélange de colorant par le procédé de photo-Fenton.	128
Figure VI-7 : Evolution des ions nitrates et sulfates lors de la minéralisation d'un mélange de colorant par le procédé photo-Fenton.	129
Figure VI-8: Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton des trois colorant. $[Colorant] = 0,05 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$	131
Figure VI-9: Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un mélange de trois colorant BB41, BR46 et BY28.	131
Figure VI-10: Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée :	133
Figure VI-11 : Energie appliquée spécifique pour la minéralisation d'une solution de BB41 par les procédés électro-Fenton et photo-Fenton. $[BB41] = 0,05 \text{ mM}$	135
Figure VI-12 : Energie appliquée spécifique pour la minéralisation d'un mélange de colorants	136
Figure VI-13: Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un rejet réel de textile.	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Classification des composés de l'effluent suivant leur taille.....	6
Tableau I-2: Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique.....	8
Tableau I-3: Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés	13
Tableau I-4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21].	15
Tableau I-5: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	19
Tableau II-1: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques.....	27
Tableau II-2: Différents modes d'action du radical hydroxyle.....	29
Tableau II-3: Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans la décomposition de H ₂ O ₂ catalysée par Fe ^{II} / Fe ^{III} le système du procédé Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [58-60].....	35
Tableau II-4: Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH [63].....	38
Tableau II-6: Espèces chimiques de fer pouvant participer aux réactions photochimiques [118- 120].....	54
Tableau III-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	68
Tableau III-2 : Les colorants textiles utilisés.....	69
Tableau III-3: Rendements quantiques des actinomètres chimiques en phase liquide	74
Tableau III-4: Résultats de l'actinométrie chimique au ferrioxalate de potassium	77
Tableau V-1: Influence du rapport [H ₂ O ₂]/[Fe ³⁺] sur cinétique de dégradation et de minéralisation du BB41 par procédé photo-Fenton, [Fe ³⁺] = 0,2 mM.....	108
Tableau V-2 : Influence du rapport [H ₂ O ₂]/[Fe ³⁺] sur la dégradation et la minéralisation du BB41 par procédé photo-Fenton, [H ₂ O ₂] ₀ = 2 mM.....	111
Tableau V-3: l'influence du rapport R = [H ₂ O ₂] ₀ / [Fe ³⁺] ₀ et R' = [H ₂ O ₂]/[BB41] sur le taux de minéralisation de BB41 par le procédé photo-Fenton pour une durée d'irradiation de 5 heures avec [BB41] ₀ = 0,05 mM.	115
Tableau V-4: Constantes apparentes de dégradation du BB41 par procédé héliophoto-Fenton dans le réacteur de laboratoire et dans l'unité pilote.....	119
Tableau VI-1: constantes de vitesse apparentes (k _{app}) pour la dégradation des colorants BB41, BR46 et BY28 par les radicaux hydroxyles produits par le procédé photo-Fenton.	124
Tableau VI-2 : quantité d'énergie électrique appliquée	137
Tableau VI-3 : Abattement du COT pour la minéralisation d'un rejet réel par électro-Fenton. pH = 3, [Fe ³⁺]=0.1 m, [COT] ₀ = 118,3 mg C L ⁻¹	138

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

BB41	Basique Bleu 41
BR46	Basique Rouge 46
BY28	Basique Jaune 28
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
cm	Centimètre
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
e ⁻	Électron
ESH	Electrode Standard d'Hydrogène
h	Heure
I	Intensité du courant
k _{app}	Constantes de vitesse apparentes
KW	Kilowatt
L	Litre
mA	Milliampère
min	Minute
mL	Millilitre
Mm	milli mole / Litre
mm	Millimètre
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
POA	Procédé d'Oxydation Avancée

Introduction

La dépollution des eaux usées est généralement réalisée par voie biologique. L'épuration par les micro-organismes (notamment par les bactéries) est, en effet, le procédé le plus avantageux dans de nombreux cas, notamment pour les eaux résiduaires urbaines. Quelques inconvénients majeurs sont toutefois incontournables, comme une production importante de boues, une certaine inertie (par comparaison aux procédés physico-chimiques) et une fragilité significative vis-à-vis de certaines conditions physico-chimiques (température, pH). Il est nécessaire par ailleurs que la charge organique à éliminer soit biodégradable, c'est-à-dire présente un certain rapport des valeurs des critères globaux de pollution que sont la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO_5) et leur rapport DCO/DBO_5 qui doit être voisin ou supérieur à 2.

En effet, les effluents d'origine industrielle et agricole sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie fait son bonhomme de chemin, en promulguant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux usées pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

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

Lorsque les eaux usées ne se prêtent pas à une dépollution par voie biologique (effluent peu ou pas biodégradable, température trop faible, valeurs extrêmes de pH, présence de toxiques, ...), des procédés physico-chimiques classiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement à l'épuration par voie biologique, soit en traitement complémentaire. On peut citer par exemple la coagulation-floculation suivie d'une décantation (clarification), l'adsorption sur charbon actif, l'échange d'ions ou la filtration membranaire. Dans ces cas, une production de boues, de solides pollués ou de concentrats liquides est également incontournable et ces déchets sont difficilement éliminables.

A contrario, l'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels (dichlore et son dérivé acide hypochloreux, ozone, dibrome, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium, monochloramine, etc.) ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques, leur rôle étant (souvent) plutôt de désinfecter les eaux, qu'elles soient destinées à la consommation ou au refroidissement. En outre, les oxydants classiques, pour la plupart de nature électrophile, sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes. Lorsque ces derniers sont des halogènes, l'oxydation génère alors des sous-produits d'oxydation à caractère souvent toxique tels que les trihalométhanes, soupçonnés d'être cancérigènes.

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

homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$ (photo-Fenton ou photocatalyse homogène), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton) ; des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

Le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans divers type d'eau : eaux de boisson [1], rejets d'explosifs [2-3], rejets industriels et agricoles [4-9]. Il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants [10] et des sols pollués [11-12]. Ces applications sont limitées par la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3), la nécessité d'utiliser de grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues de procès sous forme d'hydroxyde ferrique. Pour palier à ces problèmes, les chercheurs ont montré l'intérêt d'assister la réaction de Fenton photochimiquement (photo-Fenton) ou électrochimiquement (électro-Fenton). L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. L'utilisation de l'irradiation UV permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative. Ce procédé serait encore plus environnementalement compatible et moins coûteux si la source photonique utilisée est le soleil, il s'agit du procédé héli-photo-Fenton (photo-Fenton solaire).

L'objectif de cette étude est de montrer, en premier, l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique et photochimique sur la dégradation des colorants textiles et de comparer l'efficacité de ces procédés par rapport à l'énergie consommée. Nous nous intéressons par la suite à déterminer les conditions optimales de dégradation et de minéralisation de trois colorants textiles en solution synthétique en vue d'une application à la dépollution d'un effluent réel. Ces colorants ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie textile en Algérie.

La partie fondamentale de l'étude à l'échelle du laboratoire a été réalisée au laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) à l'université Paris-Est en France et les

études à l'échelle pilote utilisant le rayonnement solaire direct ont eu lieu au centre de développement des énergies renouvelables (CDER) à Bouzaréah, Algérie.

Ce travail est structuré en cinq chapitres, le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les rejets de l'industrie textile et leurs impacts environnementaux. Nous présentons, dans le deuxième chapitre, une synthèse des travaux antérieurs sur les différents procédés d'oxydation avancée énumérés ci-dessus, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie photochimique et électrochimique ainsi que les paramètres influençant leur rendement notamment la concentration et la nature du catalyseur, l'intensité de courant, la nature du milieu, le pH et le rapport des concentrations de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ mais aussi sur les réactions parasites pouvant affecter l'efficacité de ces techniques.

Le troisième chapitre exposera l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie des résultats obtenus sur l'étude de la dégradation d'un colorant cationique par la technique d'oxydation avancée électro-Fenton.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation du colorant cationique par les procédés photo-Fenton et héliophoto-Fenton. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation et de minéralisation sera discuté.

Quant au sixième et dernier chapitre, il sera consacré à la détermination des conditions optimales de minéralisation d'un mélange de colorants par le procédé photo-Fenton et électro-Fenton et à une comparaison des différents procédés étudiés en terme de taux d'abattement de la matière organique et de rendement énergétique.

Une conclusion générale clôturera ce mémoire.

Chapitre I

Problématique du Traitement des Effluents Textiles

En proposant une description des procédés de traitement des effluents, et en particulier des effluents textiles, ainsi que de la problématique associée à leur suivi, ce chapitre a pour objectif de définir le cadre de ce travail et d'apporter les connaissances nécessaires à sa compréhension.

Cette partie définit la notion de pollution, la caractérisation des effluents ainsi que les étapes usuelles de traitement en mettant en évidence les spécificités liées aux effluents textiles. Nous nous intéressons ensuite, dans le chapitre suivant, aux procédés d'oxydation avancée qui semble être une alternative pour traiter ce type d'effluent.

I. Les pollutions aqueuses et leur traitement

I.1 Evaluation de la pollution

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent.

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique). Ainsi, par exemple, les polluants sous forme particulaire provoquent entre autre une augmentation de la turbidité de l'eau et un envasement. La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille (tableau 1.1).

Tableau 0-1: classification des composés de l'effluent suivant leur taille [13]

classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0.08 - 1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,....
Supra - colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macroprotéines...
Particule	>100	Composés grossiers	

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales :

- *Les matières biodégradables* : elles sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en deux groupes :
 - matières rapidement biodégradables : composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries ;
 - matières lentement biodégradables : composées de substrats particuliers formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles. Ces matières sont soumises à certains processus intermédiaires avant d'être assimilées par les populations bactériennes.

- *Les matières non biodégradables* : ces substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature aussi variée que des métaux lourds ou des composés issus de la mortalité des micro-organismes par exemple.

Les polluants nécessitant un traitement biologique sont d'une part les matières carbonées ou organiques biodégradables qui constituent de loin la première cause de pollution des ressources en eau et, d'autre part, les matières azotées qui sont principalement présentes dans les eaux usées urbaines ou industrielles de type agro-alimentaire. Leurs conséquences sur le milieu naturel sont :

- pour les matières carbonées ou organiques (qui ont la particularité commune de posséder au moins un atome de carbone), d'être polluantes lorsque leur quantité dépasse la capacité d'auto épuration naturelle du milieu récepteur. En effet, la dégradation de ces substances (oxydation par des micro-organismes) provoque une consommation d'oxygène au détriment des organismes aquatiques. Nous noterons également l'existence de matières inorganiques carbonées pouvant être dégradées ;
- pour les matières azotées qui sont des éléments nutritifs, d'entraîner la prolifération d'algues et de végétaux aquatiques, ce qui génère le phénomène d'eutrophisation. La présence de phosphates et des nitrates dans l'eau accélère ce phénomène.

La structure chimique des polluants permet de distinguer les matières organiques des matières inorganiques selon le tableau I-2.

Tableau 0-2 : Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique [14]

Classification	Caractérisation	Exemple de composé
Matière organique	Possède au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène	Hydrates de carbone, protéines, matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique....
Matière inorganique ou minérale	Ne contient pas de carbone	Métaux lourds, azote ammoniacal, nitrates et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures,...

La caractérisation de ces composés au sein de l'effluent s'effectue grâce à des mesures globales de la pollution [15]: les matières en suspension, les matières organiques et les composés azotés. Elles définissent un « équivalent » de la pollution commune à tous les composés de l'effluent. Ces caractéristiques sont également utilisées pour définir les seuils de rejet en milieu naturel. Le corollaire de ces mesures globales est une imprécision de principe puisque la même valeur numérique de mesure peut être obtenue par une infinité de combinaisons différentes.

Les matières en suspension :

- *Matières En Suspension* (MES) : les MES représentent l'ensemble des matières solides et colloïdales floculées, organiques ou minérales, contenues dans une eau et pouvant être retenues par filtration ou centrifugation.

- *Matières Volatiles Sèches* (MVS) : les MVS représentent la partie organique des MES, la partie restante représentant les matières minérales. Cette partie organique comprend les particules de biomasse, vivante ou morte, ainsi que certaines particules organiques n'intervenant pas dans le processus de dépollution biologique.

Mesure de la matière organique d'une solution

- *Demande Chimique en Oxygène* (DCO) : cette mesure permet la quantification de l'ensemble des composés organiques, présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables. Lorsque l'ensemble des composés est pris en considération, on parle de DCO totale (DCOT) et lorsque seuls les composés solubles sont analysés, il s'agit de la DCO soluble (DCOS). La différence entre ces deux mesures constitue la DCO particulaire (DCOP).

- *Demande Biochimique en Oxygène* (DBO) la DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 (DBO₅) ou 21 jours (DBO₂₁).

Les composés azotés

L'azote est présent dans les effluents sous différentes formes : azote organique (N_{org}), azote ammoniacal (ammoniac NH₃, ion ammonium NH₄⁺), nitrates (NO₃⁻), nitrites (NO₂⁻). Plusieurs analyses sont possibles :

- azote total : représente la somme de tous ces composés,
- azote Kjeldahl : généralement utilisée sur les sites urbains et industriels, cette mesure représente l'azote organique et l'azote ammoniacal,
- azote ammoniacal,
- nitrates et nitrites.

I.2 Les effluents textiles

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

Selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des industries de textile, la consommation en pigment et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an. L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression, se fait à partir des réseaux de distribution publics, avec un total de 4 808 700 m³/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763 000 m³/an [16].

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent généralement des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentrations élevées de DBO₅, de DCO, de solides en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

L'industrie textile constitue un secteur aux activités industrielles multiples, on peut trouver comme activités :

- La préparation de la laine (délainage, lavage, séchage, cardage, peignage) avant la filature,
- La filature du coton, du lin, de la laine ou encore de fibres synthétiques,
- Le tissage ou le tricotage ou encore la technique des non-tissés (fabrication à partir de fibres synthétiques artificielles ou naturelles, formation de la nappe par un procédé par voie sèche ou humide, puis consolidation mécanique, chimique ou thermique puis séchage),
- L'ennoblissement : tout ce qui confère au textile son aspect final : blanchiment, teinture, impression....

C'est la partie ennoblissement (impression, teinture, apprêts) qui est la plus concernée en matière de consommation d'eau et de rejet de colorants, solvants, apprêts et substances utilisées pour la préparation des fibres.

L'ennoblissement textile consiste en une combinaison de procédés unitaires [17], qui peuvent être appliqués dans le cadre de la production d'un produit textile. Nous citons les plus importants :

Le **Désencollage** est utilisé sur le tissu pour éliminer les composés appliqués aux fils pour faciliter le tissage, il s'effectue soit par l'effet de diastases (enzyme) sur le produit amylacé (produit utilisé en encollage des matières cellulosiques), soit par oxydation, ou encore par des solutions aqueuses basiques chaudes pour les produits d'encollage dits solubles à l'eau.

Le **Désensimage** a pour but d'éliminer les produits d'ensimage déposés sur la fibre pour réduire les coefficients de frottement pendant le travail de la filature.

Le **Débouillissage** (également connu sous le terme de dégraissage atmosphérique ou sous pression) a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute (cires du coton) et le rendre hydrophile par un traitement en lessive alcaline (NaOH, NaHCO₃,...).

Le **Blanchiment** consiste à éliminer la couleur d'origine qui reste toutefois inchangée car la matière colorée ne peut être complètement éliminée par le lavage et l'extraction alcaline. Pour les fibres cellulosiques, on utilise le plus fréquemment des produits de blanchiment oxydant, notamment : le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'hypochlorite de sodium (NaClO) et le chlorite de sodium (NaClO₂).

Le **Mercerisage** est effectué pour améliorer la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle et la brillance du coton. Par ailleurs, il améliore aussi la montée du colorant (une réduction de 30 à 50 % de la consommation de colorant peut être atteinte grâce à un meilleur épuisement des bains de teinture).

La **Teinture** consiste à colorer les étoffes. La qualité de la teinture et de l'impression se caractérise par la solidité à la lumière, à l'eau, etc. Les procédés de teinture dépendent de la nature de la matière textile et du type de colorant. Après ionisation de la cellulose à l'aide

d'un mélange de Na_2CO_3 et de soude, l'imprégnation de la fibre par le colorant est réalisée et facilitée par l'addition de chlorure de sodium.

Enfin, le **Finissage** permet d'améliorer la qualité des tissus. Il varie selon l'usage auquel ils sont destinés. Il est effectué mécaniquement ou chimiquement. Le traitement chimique a pour but la déshydratation, l'imperméabilisation ou l'hydrofugation. La déshydratation, qui est réalisée à l'aide du pentoxyde de phosphore, diminue la teneur en eau des fibres. L'imperméabilisation, qui est réalisée par imprégnation de solution à base d'huiles et de résines synthétiques, s'oppose à la pénétration de l'eau et de l'air dans le textile. L'hydrofugation permet l'obtention d'un tissu s'opposant à la pénétration de l'eau tout en conservant sa souplesse et sa perméabilité à l'air.

Toutes ces activités sont fortement consommatrices en énergie et en eau mais également très polluantes. Dans le tableau I.3 sont rassemblés les différentes étapes ainsi que les rejets associés.

Tableau 0-3: Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés

ACTIVITES	REJETS ASSOCIES
Préparation de la laine	Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques
Filature	<ul style="list-style-type: none"> • Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine) • Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières
Tissage/Tricotage	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de poussières • Présence d'agents d'encollage <p>Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante</p>
<p>Ennoblement :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pré- traitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage) • Le blanchiment • Teinture • Impression • Apprêts chimiques 	<p>Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires</p> <p>Les pré-traitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement (surtout au niveau du désencollage).</p> <p>7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</p> <p>Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés)</p> <p>69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</p> <p>Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau).</p> <p>12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</p> <p>Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le coulage de la couleur)</p> <p>10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</p> <p>Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques).</p> <p>2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</p> <p>Rejets gazeux</p>

I.3 Les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [18].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380- 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [19].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [20].

Tableau 0-4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21].

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

I.4 Classification des colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique (artificielle).

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigments* et *dyes*, respectivement. Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique où il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour être fixé à un substrat, doit être mélangé à certains additifs. Les colorants (*dyes*) quant à eux sont appliqués sur de plus nombreux substrats (tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux, ...). Le processus de coloration (*dyeing process*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat.

Plus particulièrement, dans cette section, nous détaillons le principe de classification "commerciale" qui se base sur l'application des différents colorants synthétiques. En annexe, sont donnés quelques généralités sur les colorants, les différents types et leurs modes de fixation.

I.4.1 Classification selon le processus de teinture

La spécificité des interactions molécule colorante-substrat permet une classification réservée exclusivement aux colorants et qui dépend de la méthode utilisée pour réaliser la teinture. Dès lors, les colorants sont répertoriés comme colorants ioniques [soit anioniques (*Acid Dyes*), soit cationiques (*Basic Dyes*)], comme colorants de type "*Direct Dyes*", de type "*Disperse Dyes*" ou encore "*Reactive Dyes*". Les colorants anioniques sont utilisés dans la teinture des polyamides (tel que le nylon 6,6 ou le nylon 6) alors que les colorants cationiques sont appliqués sur les fibres acryliques.

Les colorants dits directs, *Direct Dyes*, sont principalement utilisés pour la coloration des fibres dérivées de la cellulose. La terminologie « Direct » s'explique car cette classe de colorants fut la première dont l'application sur le substrat s'effectuait en une

seule étape, sans avoir recours à un processus plus complexe de fixation qui nécessiterait, par exemple, l'utilisation de réactifs mordants (comme les complexes métalliques).

Les colorants dispersifs, *Disperse Dyes*, ont été développés pour colorer les fibres hydrophobes telles que les polyesters. Le processus de coloration (en phase aqueuse) nécessite une fine dispersion de ce colorant dans l'eau ; la pénétration entre les chaînes du polymère (jusqu'au cœur de la fibre) implique alors un mécanisme de diffusion à haute pression et haute température. Dans le cadre d'une teinture par dispersion, la complexation colorant-substrat résulte généralement de la combinaison d'interactions de type forces de Van der Waals, dipolaires et la formation de ponts hydrogène.

La dernière famille de colorants, *Reactive Dyes*, implique la formation de liens covalents entre le substrat et l'espèce colorante. Ce processus de teinture est principalement utilisé sur le coton, la molécule colorante se fixant par une réaction de substitution nucléophile.

I.4.2 Le Colour Index, C.I.

L'ensemble de ces colorants (et pigments) sont répertoriés dans le *Colour Index (C.I.)*. Mis à jour continuellement sur le site [http : //www.colour-index.org](http://www.colour-index.org), cet annuaire regroupe plus de 12 000 produits dans sa quatrième édition. Dans le **C.I.**, chaque colorant ou pigment est défini par : (i) un nom générique qui est associé à la méthode de coloration (ou au domaine d'application de la molécule). Par exemple, pour la molécule d'indanthrone, la dénomination générique C.I. est *Vat Blue 4*, (ii) un *C.I. Constitution Number* (numéro associé à la formule chimique du colorant), il est de 69800 pour l'indanthrone.

Lorsqu'une molécule peut être utilisée, soit sous sa forme solide (en tant que pigment), soit en solution (colorant), le colorant et le pigment reçoivent le même *Constitution Number* mais les noms génériques différents. Pour garder l'exemple de l'indanthrone, si cette dernière est conditionnée sous forme d'un pigment, on parlera, entre autres, de la *Pigment Blue 60*. Le C.I. est publié conjointement par la *Society of Dyers and*

Colourists de Grande-Bretagne et *l'American Association of Textile Chemists and Colorists* des USA [22]. Notons que vers la fin des années 90, les chimistes Japonais (M. Okawara et al.) ont entamé une classification similaire basée sur les applications électro-optiques des colorants/pigments. Cependant, l'ouvrage, constitué de près de 3 000 composés, n'a jamais été actualisé [23].

I.5 Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie textile, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants et produits d'apprêt ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- produits d'encollage,
- produits de préparation,
- impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus,

les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.6 Législation Sur L'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation **06-141** sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau 1.3 précise les limites réglementaires des ces rejets.

Tableau 0-5: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	*	250	300
Matière décantable	*	0,4	0,5
Matière non dissoute	*	30	40
Oxydabilité	*	100	120
Permanganate	*	20	25

I.7 Procédés de traitement des rejets textiles

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des

différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, se divisent en quatre types [24, 25].

← Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration.

← Thermique :

- Incinération.

← Chimique :

- Oxydation en phase liquide (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₂),
- Méthode complexométrique,
- Echange d'ions (résine échangeuse d'ions).

← Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

I.7.1 Méthodes physiques

I.7.1.1 Coagulation – floculation

La coagulation – floculation est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, à l'aide des coagulants et flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les particules colloïdales sont déstabiliser tout d'abord par l'addition des sels tels que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Les flocculant facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation des floes. Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [26]. Les coagulants inorganiques tels que l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [24-27]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.7.1.2 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semiperméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrat qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après TAYLOR et JACOBS [28], parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon CALABRO [9], l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [30]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de

DCO et des solides en suspension [31], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation.

I.7.1.3 Adsorption (sur charbon actif)

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [32], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [33] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

I.7.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 , Cl_2 et O_3 . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant moyennement fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [34]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [35] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est oxydée, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

I.7.3 Méthodes Biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherche ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [36, 37]. Si ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînent la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [38], la biodégradabilité est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DBO_5/DCO > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport devient inférieur à 0,2. Ce rapport, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

I.8 Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20% des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants ou leurs produits de transformation environ mentale sont toxiques. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques requièrent des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les

catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais un autre type de procédé : les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ces procédés seront abordés dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique...) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique...).

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans le procédé de Fenton et les avantages de ce procédé assisté photochimiquement (photo-Fenton) ou électrochimiquement (électro-Fenton).

II.2.1 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

II.1 Introduction

« Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau », Glaze et al. [39]

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

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant (Tableau II-1), les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques. L'inconvénient de certaines de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Selon Andreozzi [40], les POA conviennent pour le

traitement des eaux usées lorsque la DCO $\leq 5 \text{ g L}^{-1}$. L'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprises entre 20 et 200 g L^{-1} et au-delà de 200 g L^{-1} l'incinération se révèle être la technique la plus efficace.

Une large gamme de POA est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans la figure II.1. Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables

Les radicaux hydroxyles peuvent réagir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [41, 42]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

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

Oxydant	Pouvoir oxydant, E^0 (V/NHE)
F_2	3.03
$\bullet OH$	2.80
$O\bullet$	2.42
O_3	2.07
H_2O_2 (milieu acide)	1.78
$HO_2\bullet$	1.70
Cl_2	1.36
O_2	1.23

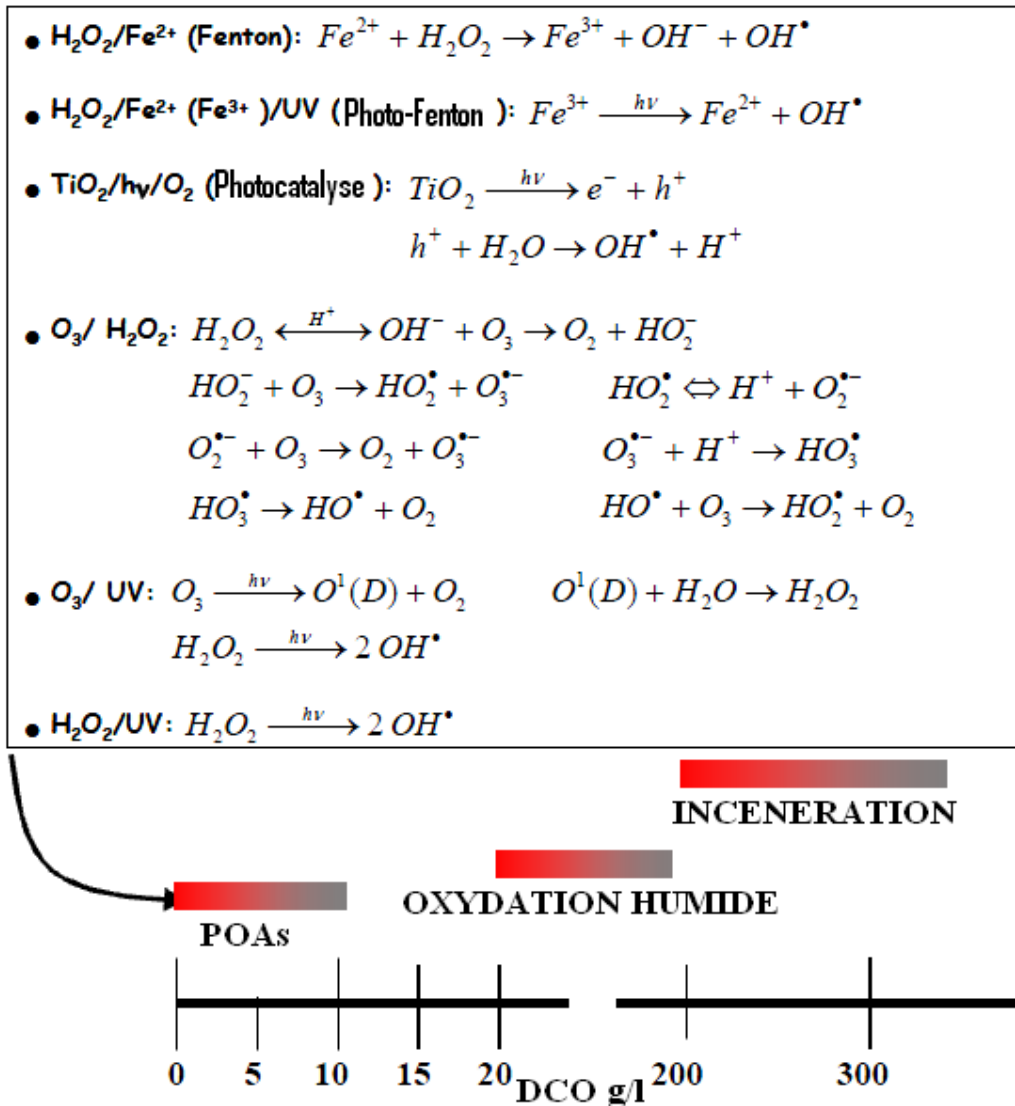


Figure II-1: classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et domaine d'application des POA [40].

II.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

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

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

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

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

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

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

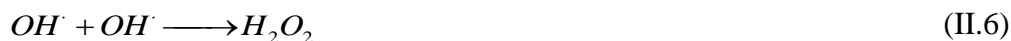
- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^\bullet (réaction II.1),



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



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



II.3 Génération des radicaux hydroxyles •OH

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire les •OH par différentes techniques. Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

La production des radicaux •OH à partir du réactif de Fenton est un processus identifié depuis les années 30. Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour oxyder des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 60.

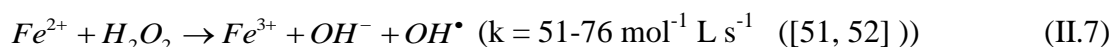
Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton, et électro-Fenton.

II.3.1 Procédé Fenton

En 1876, H. J. H. Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation [43], et il en déduit sa structure deux années plus tard. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer d'étapes réactionnelles, ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard (et cinq ans après la mort de Fenton), des expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à $\text{pH} < 3$ était le radical hydroxyle •OH [44]. En 1979, la présence du radical hydroxyle •OH a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique [45]. Barb et al. [46, 47] ont publié une série d'articles sur la décomposition de H_2O_2 en révisant et développant le mécanisme

original proposé par Haber et Weiss. Ils ont montré que le réactif de Fenton génère aussi d'autres espèces oxydantes de la famille de l'oxygène telles que HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ qui sont moins réactives que le radical $\bullet\text{OH}$. En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO^{2+} comme espèce oxydante [48, 49]. En fait, l'existence de l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes a été jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation de $\bullet\text{OH}$ est la plus communément admise.

La réaction de Fenton (réaction II.7) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant ($E^0 = 1,77 \text{ V}$ [50]) en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante ($E_{(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O})}^0 = 2,81 \text{ V/ESH}$ (électrode standard à hydrogène, à 25°C et en milieu acide), alors que pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1,76 \text{ V}$, pour $\text{HO}_2^\bullet/\text{H}_2\text{O}_2$, $E^0 = 1,44 \text{ V}$ et pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77 \text{ V}$, dans les mêmes conditions).



En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. La Figure II-2 schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton (1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe^{2+} (3) et du radical hydroperoxyde à partir du complexe ferrique $(\text{FeOH}_2)^{2+}$ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (2). Cette complexité provient de la réaction entre le fer ferrique et le H_2O_2 d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 d'autre part. Les ions Fe^{2+} et le Fe^{3+} peuvent également se lier à des ligands (A) pour former d'autres complexes dans le milieu.

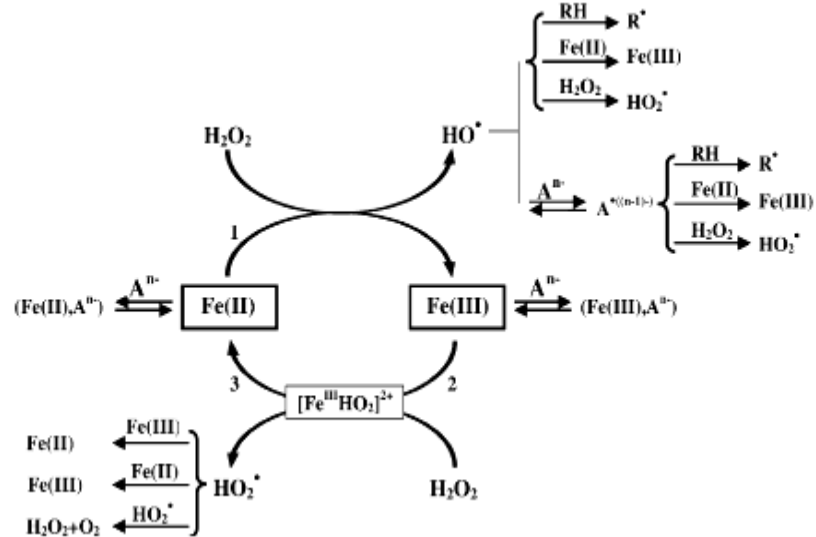


Figure II-2: Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [52].

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres métaux à de faibles états d'oxydation (i.e. réducteurs), tels que Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Ti^{3+} [53,54]. Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse [55]. De même, des oxydants autres que H_2O_2 peuvent être mis en œuvre, comme par exemple l'acide hypochloreux $HOCl$ [53]. Aussi est-il possible d'écrire la réaction de Fenton dans le cas général de la manière suivante :



II.3.1.1 Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

Bien que le réactif de Fenton soit connu depuis plus d'un siècle, son mécanisme réactionnel est jusqu'à ce jour sujet de discussions. Mais la tendance qui se dégage actuellement est que plusieurs études confirment que la réaction élémentaire de H_2O_2 sur le Fe^{2+} donne des radicaux hydroxyles, des ions hydroxyles et des ions ferriques (réaction II.7).

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène ($\text{pH} < 4$) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation des complexes du fer [44, 46, 47, 56, 57]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le tableau II-3 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer II et III peuvent être découpées en quatre types :

- *L'hydrolyse de Fe(III)* (Eq. II-8 à II-13 du Tableau II-3),
- *L'étape d'initiation* du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe(II) ou Fe(III) inclut la formation des complexes Fe^{III}-hydroperoxique : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$, en équilibre acido-basique à $\text{pH} \leq 3$ ($k=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (Eq. II-16 à II-18) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxydes HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Eq. II-19 à II-21). $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ se forme à partir de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ (réaction II-17) qui est l'espèce dominante à $\text{pH} > 2,3$ (Eq.II-8).
- *Les étapes de propagation de chaîne.* Selon Gozzo [58], l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. II-14) passerait par la formation d'un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ puis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Eq. II-11). Dans les réactions II-22 à II-26, le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$, HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction II-27 et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. II-28).
- *Les réactions de terminaison* impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. II-29 à II-33).

Tableau II-3 : Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans la décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{II} / Fe^{III} le système du procédé Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [58-60].

N°	Réaction	Constante de réaction
II-8	$Fe^{3+} + H_2O = [Fe^{III}(OH)]^{2+} + H^+$	$2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pKa = 2,3)
II-9	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	$7,62 \times 10^{-7} (\text{mol L}^{-1})^2$
II-10	$[Fe^{III}(OH)]^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$	pKa = 3,6
II-11	$Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3(S) + H^+$	pKa = 7,9
II-12	$2Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	$0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
II-13	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	$1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
II-14	$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + HO^\cdot + \cdot OH$ $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O_2 = [Fe^{II}(HO_2^\cdot)(H_2O)_5]^+ + H_3O^+$	$53 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-15	$[Fe^{II}(HO_2^\cdot)(H_2O)_5]^+ = [Fe^{III}(HO^\cdot)(H_2O)_5]^{2+} + OH^-$	
II-16	$[Fe^{III}(HO^\cdot)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O = [Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+} + OH^-$	
II-17	$Fe^{2+} + 3/2 H_2O_2 = [Fe^{III}(HO^\cdot)(HO_2^\cdot)]^+ + H^+$	$K = 3,1 \times 10^{-3}$
II-18	$[Fe^{III}(HO^\cdot)]^{2+} + H_2O_2 = [Fe^{III}(HO^\cdot)(HO_2^\cdot)]^+ + H^+$	$K = 2,0 \times 10^{-4}$
II-19	$Fe^{3+} + H_2O_2 = [Fe^{III}(HO_2^\cdot)]^{2+} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
II-20	$[Fe^{III}(HO_2^\cdot)]^{2+} = Fe^{2+} + HO_2^\cdot$	$2,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
II-21	$[Fe^{III}(HO^\cdot)(HO_2^\cdot)]^+ = Fe^{2+} + HO_2^\cdot + \cdot OH$ $[Fe(OH_2^\cdot)]^{2+} + [Fe(HO^\cdot)]^{2+} = 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$	$2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $5 \times 10^7 (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
II-22	$Fe^{2+} + \cdot OH = Fe^{3+} + HO^-$	$4 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-23	$Fe^{2+} + HO_2^\cdot = Fe^{3+} + HO_2^-$	$8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-24	$Fe^{3+} + HO_2^\cdot = Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$< 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-25	$Fe^{3+} + O_2^- = Fe^{2+} + O_2$	$5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-26	$Fe^{2+} + O_2^- + H^+ = Fe^{III}(HO_2)^{2+}$	$1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-27	$\cdot OH + H_2O_2 = HO_2^\cdot + H_2O$	$3,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-28	$O_2^- + H^+ = HO_2$	$1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (pKa = 4,8)
II-29	$HO_2^\cdot + HO_2^\cdot = H_2O_2 + O_2$	$1,8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-30	$HO_2^\cdot + O_2^- + H_2O = H_2O_2 + O_2 + HO^-$	$9,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-31	$HO_2^\cdot + \cdot OH = H_2O + O_2$	$0,71 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-32	$\cdot OH + O_2^- = HO^- + O_2$	$1,01 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II-33	$\cdot OH + \cdot OH = H_2O_2$	$5,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. II-14) est intéressante pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$, tandis que les réactions II-22 – II-24 et II-26 consomment les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2\bullet$. Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions II-14, II-16 - II-17, II-22 - II-23 et II-26, conduisant à leur précipitation sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et les ions Fe^{2+} ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions II-19 - II-21 et II-25 - II-26 notamment les réactions limitantes II-19 - II-20 et II-24 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

II.3.1.2 Mécanismes réactionnels en présence de substrats organiques

La présence d'un substrat organique (noté R ou RH si ce dernier possède un hydrogène labile) modifie les réactions prépondérantes présentées précédemment dans le système Fenton, puisque celui-ci va réagir avec les radicaux présents dans le milieu, et tout particulièrement les radicaux hydroxyles. Le tableau II.4 résume les principales réactions susceptibles de se produire en solution aqueuse en mettant en jeu le substrat organique.

Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction de Fenton (réaction II.7) sont extrêmement réactifs, et leur constante de vitesse de réaction avec la majorité des composés organiques est de l'ordre de $10^7 - 10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$. Par exemple, la vitesse d'oxydation du benzène dans l'eau par $\bullet\text{OH}$ est de $4,4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ [61]. Ils réagissent « non sélectivement » avec les composés organiques, soit par un mécanisme d'addition sur une double liaison carbone-carbone (réaction II.34), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène s'il y a présence d'un hydrogène labile dans le substrat initial (réaction II.35), pour former respectivement les intermédiaires réactionnels radicalaires $\bullet\text{ROH}$ et $\text{R}\bullet$.





Une réaction d'addition est préférentiellement observée sur les molécules insaturées [62]. Les radicaux organiques intermédiaires $\bullet ROH$ et $R\bullet$ peuvent ensuite être oxydés par Fe^{3+} (réactions II.36 et II.38), O_2 (réactions II.37, II.41 et II.42), H_2O_2 (réaction II.40), $\bullet OH$ (réaction II.41) ou par d'autres intermédiaires.

En réalité, le caractère dit « non sélectif » des radicaux hydroxyles doit être pris avec précaution. En effet, $\bullet OH$ est électrophile. Par conséquent, il est plus réactif envers les composés aromatiques et aliphatiques insaturés qu'envers les composés aliphatiques saturés. Pour la même raison, la réactivité augmente en présence de groupements donneurs d'électrons sur le substrat organique (par exemple, $-OH$, $-OR$, et amide) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (par exemple, $-C=O$ et $-COOH$) [62, 64]. Les radicaux $HO_2\bullet$ et $O_2\bullet$ peuvent aussi réagir avec les composés organiques mais, à l'inverse du radical hydroxyle, ils présentent une moindre réactivité et une grande sélectivité vis-à-vis de leur oxydation [65].

Tableau II-4 : Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH [63].

N°	réactions	k(mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)
II-34	$R + OH\cdot \rightarrow \cdot ROH$	$10^8 - 10^{10}$
II-35	$RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$	$10^7 - 10^9$
II-36	$\cdot ROH + Fe^{3+} \rightarrow ROH + Fe^{2+}$	-
II-37	$\cdot ROH + O_2 \rightarrow ROH + O_2^{\cdot -}$	-
II-38	$R\cdot + Fe^{3+} + OH^- \rightarrow ROH + Fe^{2+}$	-
II-39	$R\cdot + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow RH + Fe^{3+}$	-
II-40	$R\cdot + H_2O_2 \rightarrow RH + OH\cdot$	-
II-41	$R\cdot + OH\cdot \rightarrow ROH$	-
II-42	$2R\cdot \rightarrow R_2$	-
II-43	$\cdot RH + O_2 \rightarrow R' + HO_2$	-
II-44	$\cdot R + O_2 \rightarrow ROO\cdot$	-
II-45	$ROO\cdot + H^+ + Fe^{2+} \rightarrow ROOH + Fe^{3+}$	$10^6 - 10^9$
II-46	$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO\cdot + Fe^{3+} + OH^-$	-
II-47	$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$	-
II-48	$RO\cdot + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow ROH + Fe^{3+}$	-
II-49	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	-
II-50	$ROO\cdot + H_2O \rightarrow ROH + HO_2$	-

Note : $\cdot R'H$: radical formé dans le cas particulier où $R\cdot$ comporte un hydrogène labile.

II.3.1.3 Cinétique de dégradation

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 : ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $\bullet\text{OH}$. Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique RH de la manière suivante ($k_{\bullet\text{OH}}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre RH et $\bullet\text{OH}$) :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_{\bullet\text{OH}} [\bullet\text{OH}][\text{RH}]$$

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

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une concentration quasi-stationnaire (vitesse de consommation = vitesse de formation). On peut donc écrire :

$$[\bullet\text{OH}] \approx \text{cte}$$

et donc :

$$k_{\bullet\text{OH}} [\bullet\text{OH}] = \text{cte} = k_{\text{app}}$$

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

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_{app} \cdot [RH] \quad \text{avec : } k_{app} = k_{\cdot OH} [\cdot OH]$$

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

$$\ln\left(\frac{[RH]}{[RH]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$$

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

De Laat et Legube ont modélisé, récemment, de manière élégante la catalyse de la réaction de Fenton [66] en fonction de la nature et de la concentration de différents milieu sur les cinétiques et mécanismes de réactions, en absence et en présence de polluants organiques sur plusieurs exemples de molécules.

II.3.1.4 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

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

- **Influence du pH** : De nombreux travaux sur les procédés Fenton [5, 67-70] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme de hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme

initiateur de production de radicaux $\bullet\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

Des travaux antérieurs montrent que l'inactivité du réactif de Fenton pour un $\text{pH} > 4$ est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles [51]. Pignatello [71] estime qu'à partir de $\text{pH} > 2,8$ le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ce qui diminue la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène à cause de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al. [72] ont suivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe^{3+} et de H_2O_2 . Ils ont montré qu'un $\text{pH} > 3$ entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe^{3+} . Cette précipitation entraîne le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe^{2+} .

Safarzadeh-Amiri et al. [73] ont déterminé la spéciation du Fe^{3+} et de ses complexes en milieu acide (Figure II.3) pour une concentration fer totale de 1 mM. Ainsi, pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la *dismutation* du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+}$ en solution pour un $\text{pH} = 3$. Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de pH . Selon la valeur du pH de la solution, les espèces suivantes prédominent :

- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ entre $4 < \text{pH} < 7$,
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} = 8$,
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ lorsque le $\text{pH} > 8$.

Egalement, le fer complexe le sulfate du milieu lorsque le pH est voisin de 2.

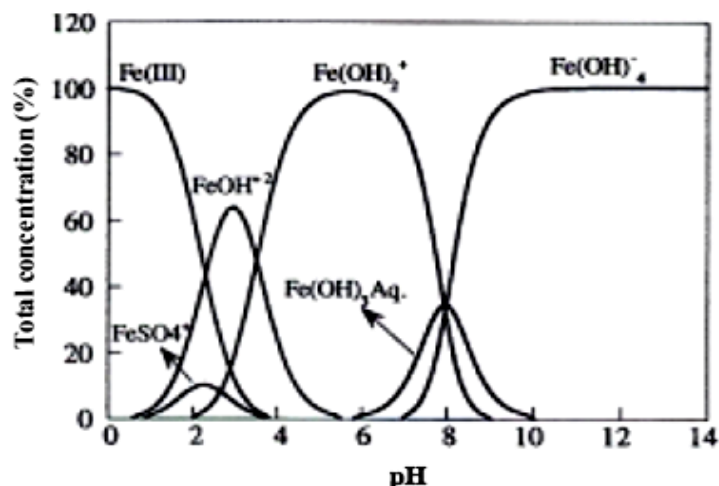


Figure II-3 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ °C}$, $[Fe^{3+}] = 1\text{ mM}$ [73].

- Influence de la Température** : Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C) [74]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4 °C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [75]. Celle-ci devient possible partiellement à +24 °C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40 °C et +68 °C) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

La présence de l' O_2 joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Or la concentration de l' O_2 dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de minéralisation. Les travaux menés dans notre laboratoire ont montré qu'une température de 40 °C constitue la valeur optimale.

- ***Influence de la concentration du catalyseur*** : Il a été montré dans de nombreuses études [7, 76], qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction II.22) entre $\bullet OH$ et Fe^{2+} [77].



- ***Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$*** : Le rapport de concentration des réactifs $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [78]. Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

- ***Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton*** : En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de Fenton donc sur les procédés Fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de Fenton pour la défavoriser.

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

hydroxyles par les réactifs (en excès) ; le fer ferreux ou le peroxyde d'hydrogène (réactions II.22 et II.27).



En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux mêmes (dans le cas de fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène (réaction II.16). Da Pozzo et al. [79] ajoutent cette réaction comme facteur limitant du système. Elle a une constante cinétique de $k = 3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur se situe dans le même ordre de grandeur que celles des réactions des $\bullet OH$ sur les composés organiques.



La constante cinétique de la réaction des $\bullet OH$ sur le Fe^{2+} a été étudiée par plusieurs auteurs. Le tableau II.5 donne des valeurs des constantes cinétiques obtenues sous différentes conditions expérimentales. Elles sont de l'ordre de $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles réagissent sur les ions ferreux pour donner des ions ferriques Eq. II-22).

En dehors de ces réactions, les radicaux hydroxyles peuvent aussi réagir avec les ions carbonates, chlorures, sulfates, phosphates pouvant se trouver en milieu aqueux, mais aussi avec les radicaux hydroperoxyde. Toutes ces réactions réduisent leur capacité d'oxydation vis-à-vis des composés organiques [80].

Dans la réaction de Fenton, la diminution très rapide du Fe^{2+} peut interrompre la production des radicaux hydroxyles. En effet la constante cinétique de réaction entre le Fe^{2+} et les radicaux $\bullet OH$ ($3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est 10 fois supérieure à celle entre le H_2O_2 et les $\bullet OH$ ($2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ainsi, la régénération continue du Fe^{2+} est nécessaire pour une

production des $\bullet\text{OH}$. Cependant, l'excès de Fe^{2+} par rapport au H_2O_2 entraîne sa précipitation sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

II.3.1.5 Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$) d'où son ajout continu en cours de traitement,
- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH,
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques,
- la production de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$ par des réactions parasites.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser ce procédé Fenton.

Ces inconvénients du procédé Fenton font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

II.3.2 Le procédé électro-Fenton

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés

électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [81, 82].

II.3.2.1 Electrochimie directe: Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'évolution d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux polluées par des composés organiques; les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain [83-85], le dioxyde de plomb [83], le dioxyde de plomb dopé [86], le Pt [87]. Un nouveau matériau est récemment apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode [7, 88-90].

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

II.3.2.2 Electrochimie indirecte: électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la génération des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assisté par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration.

Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électrogénérés par réduction des ions ferriques initialement introduit à la solution à traiter en quantité catalytique. Le dioxygène dissous est réduit en ion superoxyde (réaction II.53) qui réagit rapidement avec les ions H^+ en milieu acide pour générer les radicaux hydroperoxydes (réaction II.54). Ces radicaux sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène (réaction II.55) [5]. La réduction simultanée de l'oxygène et du fer a lieu à un potentiel de travail de -0,5 V/ECS (= -0,255 ENH) selon [91].



Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine (électro-Fenton classique), se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (réaction II.56) qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Dans le procédé d'oxydation avancé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques (Eq. II-51 – II-56), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique [91, 92] dont la schématisation a été proposée par Oturan et al. [93] (Fig. II-4). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de H₂O₂ et de contrôler plus précisément la dégradation des polluants organiques. De plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton (Eq. II-7) mais également par les radicaux HO₂[•] formés par oxydation de H₂O₂ à l'anode (réaction II-57) (94).

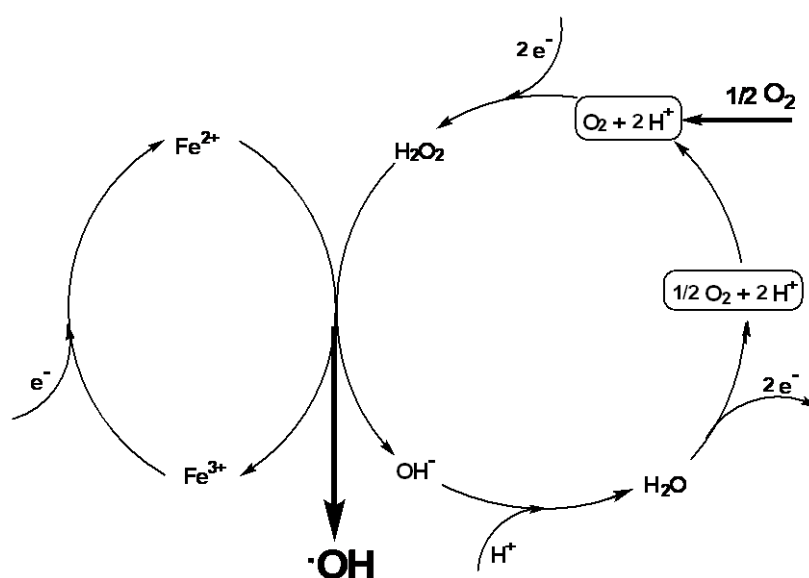


Figure II-4 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [93].

Différents matériaux ont été utilisés comme cathodes dans les travaux antérieurs pour la production en continue de H₂O₂ en milieu aqueux par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire: nappe de mercure [91, 95], graphite modifié [96], feutre de carbone [4], ou cathode à diffusion d'oxygène [97]. Il est couramment appliqué avec une anode de

Pt [90, 98] mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO₂ [99], le diamant dopé au bore [7, 88, 100] peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée d'évolution de dioxygène pour l'anode [99]. D'après Grimm et al. [101], les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang et al. [102] ont montré que l'électrogénération de H₂O₂ est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm et al. [101] estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec du feutre de carbone car il offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité. Il présente une surface spécifique de 0,7 m².cm⁻².

Les avantages du traitement des effluents par le procédé électro-Fenton sont (i) de générer le H₂O₂ et le Fe²⁺ en solution de manière catalytique, (ii) de contrôler la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique, (iii) d'éviter de manipuler le H₂O₂ qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation, (iv) de faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques et (v) de supprimer la formation de boues de process.

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

- ***Influence de l'intensité du courant*** : L'augmentation de l'intensité du courant augmente la vitesse de formation des ions ferreux et celle du peroxyde d'hydrogène et par conséquent la vitesse de formation des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton car la

concentration de ces derniers en solution aqueuse est proportionnelle à la concentration du peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux générés électrochimiquement [103]. Elle est donnée par la relation suivante (équation II.58) :

$$[\bullet OH] = \lambda \left(\frac{d}{dt} [\bullet OH] \right) = \lambda k [Fe^{2+}] \times [H_2O_2] \quad (II.58)$$

avec k la constante de vitesse de second ordre ($mM \text{ min}^{-1}$), λ la durée de vie moyenne des radicaux hydroxyles.

Brillas *et al.* [104] ont montré qu'en l'absence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène s'accumule dans le milieu proportionnellement au courant appliqué. Il se décompose en $\bullet OH$ en présence de Fe^{2+} par la réaction de Fenton. La concentration de H_2O_2 n'est toutefois pas égale à celle de $\bullet OH$ produit car le peroxyde d'hydrogène peut aussi se décomposer en molécule d'eau et en oxygène par voie non radicalaire [105]. Brillas *et al.* [7] ont montré également que l'augmentation de l'intensité de courant à travers la solution à électrolyser entraîne un abattement plus élevé du COT à cause d'une production plus forte de radicaux hydroxyles réagissant avec la matière organique dans le cas de l'oxydation anodique.

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

- ***Influence de la nature du catalyseur*** : Comme le système Fe^{2+}/H_2O_2 , les systèmes Co/H_2O_2 , Cu/H_2O_2 ont été étudiés par Chen *et al.* [106] pour déterminer leurs efficacités respectives sur la minéralisation du bromopyrogallol et sur des effluents de l'industrie du

textile. Les résultats montrent que, pris individuellement, le fer donnait le meilleur résultat. Zheng et al. [107] ont étudié la dégradation du phénol par plusieurs procédés d'oxydation (UV/H₂O₂, Fenton, UV/Fe²⁺/H₂O₂, H₂O₂ et UV seul). Le catalyseur utilisé dans les procédés Fenton est un mélange de Fe-Cu-Mn. Les résultats montrent que le système UV/Fe²⁺/H₂O₂ donnait le meilleur résultat en terme d'efficacité dans la dégradation du phénol. Un mélange de différents catalyseurs semble être prometteur dans la dégradation des polluants organiques. Guivarch [21] a montré l'ordre des constantes cinétiques suivant : $k(\text{Fe}^{3+}) > k(\text{Ag}^+) > k(\text{Cu}^{2+})$ dans la dégradation du malachite green en utilisant comme catalyseurs le fer, l'argent et le cuivre. Selon Grimm et al. [101] le potentiel standard (1,96 V/NHE) extrêmement élevé du couple $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ fait Ag(I) un catalyseur efficace, car l'Ag²⁺ formé par la réaction de Fenton se comporte comme un oxydant fort et attaque les espèces organiques telles que le butylphosphate, le tétraphénylborate et le benzène.

Gallard *et al.* [108] ont montré que la vitesse de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu²⁺ qu'en présence de Fe³⁺ seul et que l'addition de Cu²⁺ augmente l'efficacité du système Fe³⁺/H₂O₂. D'après Bandara *et al.* [109], la catalyse dépend essentiellement des énergies d'hydratation, de la taille des ions solvatés et de la stéréo-isomérisation des catalyseurs.

- **Avantages du procédé électro-Fenton**

Les avantages du procédé électro-Fenton sont nombreux :

- ✓ la production *in situ* et en continue du peroxyde d'hydrogène *de manière catalytique* permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles,
- ✓ l'opérationnalité optimale dans les conditions normales de pressions et de températures (température ambiante et pression atmosphérique),
- ✓ la génération catalytique de Fe²⁺ qui permet d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton.
- ✓ Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique.

- **Inconvénients**

Un des inconvénients du traitement électrochimique est que la solution à traiter doit être conductrice sinon l'ajout d'un électrolyte support s'impose, ce qui augmente le nombre de produits chimiques à utiliser. De plus, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

II.3.3 Le procédé photo Fenton (photocatalyse homogène)

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » ou « photocatalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique en l'occurrence les colorants textiles [110,114]. Ce couplage évite d'autre part la formation de précipité $Fe(OH)_3$, puisque le Fe^{3+} est introduit en solution en quantité catalytique et le Fe^{2+} régénéré par la réduction photochimique de Fe^{3+} .

Le Fe^{3+} peut former en milieu aqueux quatre complexes $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ et $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ [80]. La grande majorité des travaux antérieurs sur la spéciation du Fe^{3+} confirment que $[Fe(OH)]^{2+}$ constitue l'espèce prédominante parmi les quatre espèces précitées lorsque le pH de la solution avoisine une valeur de 3.

La photolyse du Fe^{3+} sous forme de complexe $Fe(OH)^{2+}$ en milieu acide de pH voisin de 3, conduit à la formation des ions Fe^{2+} ainsi que des radicaux hydroxyles (réaction II.59) :



Cette réaction catalyse la réaction du Fenton tout en produisant des radicaux $\cdot OH$ supplémentaires. Le procédé photo-Fenton est ainsi basé sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement. Il combine le réactif de Fenton et le rayonnement ultraviolet

(UV/H₂O₂/Fe²⁺) en régénérant de manière continue les ions ferreux et plus de •OH par combinaison des réactions II.59 et II.60 :



La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* simultanément par photolyse de Fe³⁺ et la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui accélèrent la vitesse de dégradation de la matière organique. En milieu aérobie, la réaction entre le Fe²⁺ et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyle et superoxyde (HO₂[•] et O₂^{•-}) qui peuvent réagir avec le Fe²⁺ également pour régénérer du peroxyde d'hydrogène (Figure II.5).

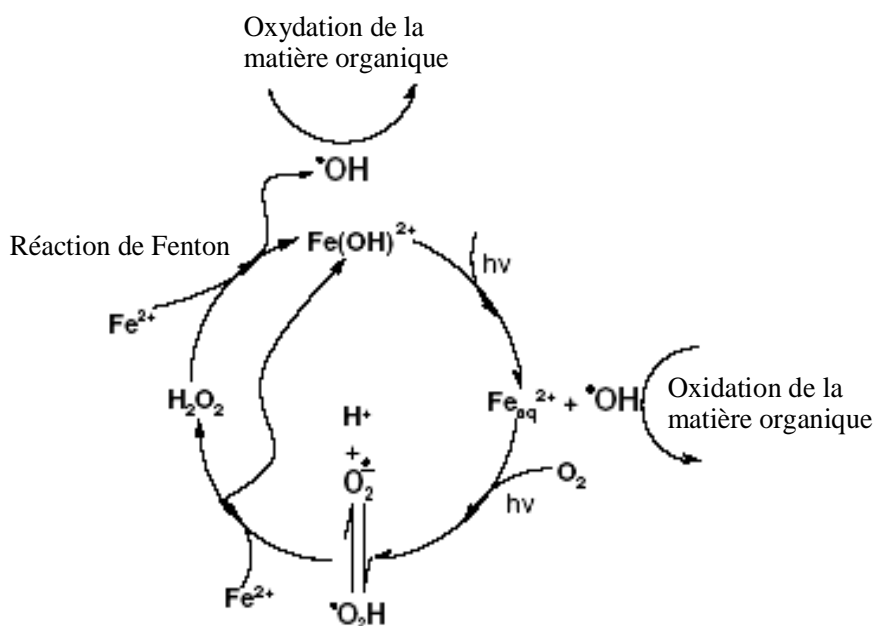


Figure II-5: Schéma réactionnel du procédé photo Fenton [80].

Lee et al. [115] ont montré la génération du fer ferreux à partir du complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ pour un flux photonique incident de $7,5 \times 10^{-7}$ Einstein $\text{s}^{-1} \text{L}^{-1}$. Ce complexe peut absorber la lumière UV dans la plage 300-400 nm générant ainsi $\bullet\text{OH}$ et Fe^{2+} [116].

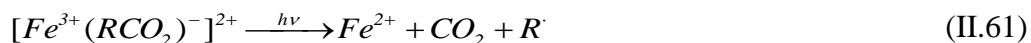
Sagawe et al. [117] ont montré que l'énergie solaire augmente considérablement le rendement du système $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Elle a un rôle de source photonique mais aussi de vecteur de chaleur. De nombreux travaux ont montré le rôle de la température dans l'augmentation de l'activité de ce procédé [115, 117]. Lee et al. [115] ont mesuré la coexistence de plusieurs espèces de fer photo-réactives en solution aqueuse pouvant participer aux réactions photochimiques. Elles peuvent produire des radicaux $\bullet\text{OH}$ et du Fe^{2+} par absorption de la lumière à des longueurs d'onde très variables (Tableau II.6).

Tableau II-5 : *Espèces chimiques de fer pouvant participer aux réactions photochimiques* [118- 120].

Espèces	Rendement quantique	λ (nm)
Fe^{3+}	0,065	254
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,1-0,2	313
$\text{Fe}_2(\text{OH})^{4+}_2$	0,05	300
	0,007	350

Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevées (0,1-0,2) à 313 nm, deux fois plus grand que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différentes. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible d'où sa prédominance dans le milieu.

Selon Sawage *et al.* [117] les principaux composés absorbant la lumière sont les complexes d'ions ferriques $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCO}_2)]^{2+}$ produisant du Fe^{2+} supplémentaire par des réactions photo-induites (réaction II.61) pour des longueurs d'ondes inférieures à 450 nm ou de transferts de charges entre le ligand et le métal pour $\lambda = 500$ nm.



Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles [116]. Faust *et al.* [118] ont montré un fort coefficient d'extinction de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($\epsilon = 1535 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 320 nm. Par contre, Knight *et al.* [119] ont déterminé un coefficient d'extinction de $30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour le Fe^{3+} .

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution mais aussi du pH de la solution [112]. Selon Lin *et al.* [113], l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles ce qui produit une plus grande vitesse de dégradation du triazophos qui est un composé organophosphoré. Cette augmentation atteint une limite (50 mM) au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. L'évolution de la concentration de Fe^{2+} est également affectée par une valeur optimale (0,3 mM). Au-delà de 0,5 mM, le taux d'abattement diminue et la solution devient brune ce qui constitue un obstacle à l'absorption des rayons nécessaire à la photolyse.

- **Avantages du procédé photo-Fenton**

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes :

- ✓ un apport supplémentaire de radicaux $\bullet\text{OH}$ par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$),
- ✓ une production *in situ* d'ions ferreux qui catalyse la réaction de Fenton,

- ✓ une minimisation de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par le Fe^{2+} (réaction parasite) puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [110],
- ✓ Suppression de la formation des boues d'hydroxyde ferriques.

- **Inconvénients**

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continuél d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV ce qui augmenterait le coût énergétique du procédé. En effet, si l'irradiation solaire pouvait remplacer l'utilisation de lampes photochimiques, cela rendrait cette méthode de dépollution très attrayante et concurrentielle pour des pays dit émergeants et qui recherchent des moyens de dépollution peu onéreux.

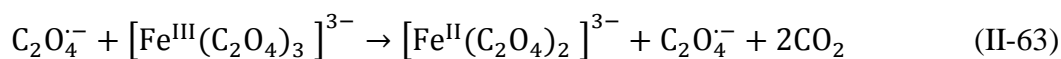
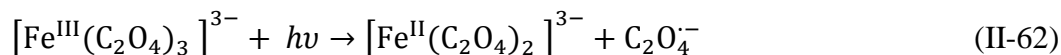
II.3.4 Le procédé photo-Fenton modifié (UV/ Fe^{3+} -oxalate/ H_2O_2)

Le réactif de Fenton est très efficace dans un domaine de pH restreint ($2 < \text{pH} < 4$). Le manque d'efficacité du procédé constaté à des valeurs de pH plus élevées est généralement attribué à la formation de précipités d'oxyhydroxydes ferriques. La formation de ces précipités peut être évitée par l'ajout de ligands du fer ferrique.

Sun et Pignatello [121] ont étudié la dégradation du pesticide 2-4 D par le peroxyde d'hydrogène et des complexes de Fe(III) à pH 6. Parmi les nombreux ligands testés, certains complexes ferriques ont révélé une activité catalytique vis-à-vis de la dégradation des pesticides. Le mécanisme de dégradation des pesticides est analogue à celui obtenue en absence de ligands. Le fer ferrique est réduit en fer ferreux qui réagit avec H_2O_2 pour former le radical hydroxyle comme dans le cas du réactif de Fenton. La dégradation de composés organiques par le système de fer(III) complexé et le peroxyde d'hydrogène peut être accélérée par les radiations UV ou visible. Certains complexes ferriques (comme ceux contenant de l'oxalate ou du citrate) ne sont pas actifs à l'obscurité mais le deviennent en présence de lumière [122]. Cette amélioration est due à la photolyse des complexes ferriques qui conduit à la formation de fer ferreux.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de composés organiques par le procédé photo-Fenton modifié (en présence d'un ligand de fer). D'après leurs études, ce procédé nécessite des doses de fer moins importantes que les procédés Fenton et photo-Fenton et une dose d'irradiation inférieure aux procédés H₂O₂/UV et photo-Fenton [123].

La réaction de photo-décomposition (transfert de charge du ligand vers le métal) des complexes Fe(III)/oxalates $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ s'écrit comme suit :



La photolyse du complexe de Fe(III) est suivie par la dissociation du radical oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, ce dernier réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le $\text{O}_2^{\cdot-}$, ou ce dernier est en équilibre avec HO_2^{\cdot} (pK_a= 4,8). Le produit de dismutation de $\text{HO}_2^{\cdot} / \text{O}_2^{\cdot-}$ est H₂O₂ selon les réactions suivantes :



Le peroxyde d'hydrogène formé à partir de $\text{HO}_2^{\cdot} / \text{O}_2^{\cdot-}$ entre en réaction avec Fe²⁺ donnant lieu à la réaction de Fenton. La constante de vitesse d'oxydation de Fe²⁺ par HO_2^{\cdot} et par H₂O₂ dépend essentiellement de la spéciation du Fe(II) [124]. Safarzadeh-Amiri et al. [125] et Kim et Vogelpohl [126] ont montré l'existence d'un pH optimale égale à 3 pour le système Fe(III)-Oxalate/H₂O₂/UV. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à pH 6,5.

Le procédé photo-Fenton modifié n'est pas dans tous les cas plus efficace que le procédé photo-Fenton. Waite et al. [122] ont montré que la dégradation du phénol par le procédé photo-Fenton est inhibée par oxalate. Ce phénomène est vraisemblablement

expliqué par la formation du complexe Fe(III)/oxalate/phénolate dont la photoréactivité est beaucoup plus faible que celle du Fe(III)/oxalate [126]. Dans certaines conditions d'irradiation, la dégradation de colorants par Fe(III)/H₂O₂/UV est également ralentie quand on ajoute de l'oxalate [127]. Par conséquent dans certains cas le procédé photo-Fenton peut être préférable au système Fe(III)-oxalate/H₂O₂/UV.

L'intérêt du procédé photo-Fenton modifié réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaire et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. En contrepartie, l'addition de composés organiques comme C₂O₄²⁻ dans un procédé destiné à éliminer ou réduire une pollution carbonée peut apparaître contradictoire surtout si le procédé est couplé avec un traitement biologique. D'autre part les auteurs donnent peu d'éléments pour la mise en place de ce procédé en réacteur continu, notamment en ce qui concerne la persistance d'oxalate dans le milieu réactionnel.

II.4 Technologie solaire pour le traitement de l'eau

Le coût énergétique des traitements de dépollution a récemment relancé la recherche sur la photocatalyse solaire. La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique et rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation [128]. C'est pourquoi le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse.

L'utilisation de l'énergie solaire comme source d'irradiation dans le procédé photo-Fenton a été étudié en tenant compte des développements récents dans le domaine de dépollution par photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) [128-130].

II.4.1 Réacteurs photocatalytiques solaires

Les technologies qui concentrent les rayons solaires sont classées selon le degré de concentration qu'elles atteignent. Le coefficient de concentration (RC) est le rapport entre la surface de captage des radiations (ou l'ouverture du collecteur) et la surface du circuit de circulation de l'eau. Ce coefficient est directement relié à la température de fonctionnement, et en accord avec ces critères, il existe trois types de collecteur, à savoir :

- à non-concentration ou à basse température (jusqu'à 150 °C),
- à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150 °C à 400 °C),
- à forte concentration ou à haute température (supérieure à 400 °C).

Cette classification traditionnelle n'est pas très pertinente dans le cadre de la photocatalyse où la température est un facteur secondaire, le facteur principal étant la quantité de radiations accumulées. En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur (dans le cas de la photocatalyse hétérogène), le processus étant déjà spontanément exothermique. Subséquemment, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux polluées se basent sur les deux premières catégories.

II.4.1.1 Collecteurs à concentration

Les « parabolic-trough concentrators » (PTCs), collecteurs à moyenne concentration (RC entre 5 et 50) ont été les premiers photoréacteurs solaires construits. Ceux-ci ont une surface réfléchissante de forme parabolique qui concentre la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de la parabole (Figure II-6). Comme seule la radiation arrivant perpendiculairement à la surface réfléchissante peut être utilisée, ils nécessitent un système de suivi du soleil, ce dernier pouvant être à un axe vertical (mouvement azimutal) ou horizontal (mouvement en site) ou à deux axes (vertical et horizontal).

Ils possèdent deux avantages principaux, le premier est que l'écoulement s'effectue en régime turbulent, assurant ainsi un transfert de masse efficace et le maintien en suspension du catalyseur dans le cas de l'utilisation du TiO_2 . Quant au second, comme le photoréacteur travaille en circuit fermé, toute volatilisation possible des substances à traiter est ainsi évitée.

Quant aux inconvénients, la radiation diffuse n'est pas utilisable en raison de leur géométrie, les rendant donc inefficaces en cas de temps nuageux. De plus, le système de suivi du soleil représente un investissement important et sa maintenance est coûteuse. Finalement, dans le cas de leur utilisation dans des installations de grande échelle dont le temps de résidence dans les collecteurs s'élève à plusieurs minutes, un échauffement éventuel de l'eau doit être pris en compte. Un système de refroidissement serait alors nécessaire.



Figure II-6: PTC de la PSA doté d'un système de suivi du soleil à deux axes [132].

II.4.1.2 Collecteurs à non-concentration

Les collecteurs qui ne concentrent pas la radiation solaire ($RC = 1$) sont en principe meilleurs marchés que les PTCs, car ils sont fixes et faits de composants simples. De plus, leur efficacité ne se voit pas réduite pour des facteurs associés à la réflexion, à la concentration et au système de suivi du soleil. Leur avantage majeur est qu'ils exploitent non seulement la radiation directe, mais aussi diffuse. Par conséquent, ils peuvent opérer par temps couvert, même si l'efficacité du système se voit réduite en comparaison avec des conditions ensoleillées.

Toutefois, le problème commun est qu'ils fonctionnent en régime laminaire, ne pouvant alors assurer un bon transfert de masse. De plus, comme ils ne concentrent pas la radiation solaire, une plus vaste surface de collecteurs est donc nécessaire, impliquant alors de plus grandes chutes de pression dans le cas de l'utilisation de photoréacteurs tubulaires. Enfin, suivant le type de collecteur, une volatilisation des contaminants peut se produire.

Un exemple de collecteur à non-concentration de type cascades est montré à la Figure II-7. Il se compose d'un escalier de 21 marches en acier inoxydable couvert par une vitre en Pyrex (transparente aux UV) afin de limiter l'évaporation de l'eau. Le photoréacteur, d'une surface captante de 1 m^2 , est monté sur un support fixe incliné à la latitude du lieu de l'installation.

La Figure II-8 montre le Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant (Thin Film Fixed Bed Reactor, TFFBR) qui est constitué d'une plaque inclinée plane ou en escalier à la surface de laquelle ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Le catalyseur est supporté sur la plaque et éclairé par le rayonnement solaire. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs car la totalité du rayonnement lumineux est utilisé pour activer le catalyseur.



Figure II-7: Collecteur à non-concentration de type cascade testé à la PSA [132].



Figure II-8: Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR) [132].

II.4.1.3 Compound parabolic collectors

Les « compound parabolic collectors » (CPCs) sont un compromis intéressant entre les PTCs et les collecteurs à non-concentration sans leurs inconvénients respectifs. Ils sont statiques et leur surface réfléchissante est constituée de deux miroirs paraboliques concentrant la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de ces derniers.

Ce type de collecteur détient le système optique le plus efficace dans la catégorie de ceux à basse concentration. Grâce à la conception du réflecteur, presque tout le rayonnement incident (non seulement direct, mais également diffus) peut être disponible pour le processus photocatalytique. Comme le montre la Figure II-9, la lumière réfléchiée par le CPC est distribuée tout autour du récepteur tubulaire. Le coefficient de concentration est habituellement situé entre 1 et 1,5 selon le type d'application.

Comme dans les cas des PTCs, la circulation des eaux résiduairees dans les tubes récepteurs peut s'effectuer en régime turbulent. De plus, ils ne nécessitent pas de système de refroidissement de l'eau, conséquemment à leur faible coefficient de concentration. Tous ces facteurs contribuent à l'excellente performance des collecteurs CPCs dans les applications photochimiques et photocatalytiques.

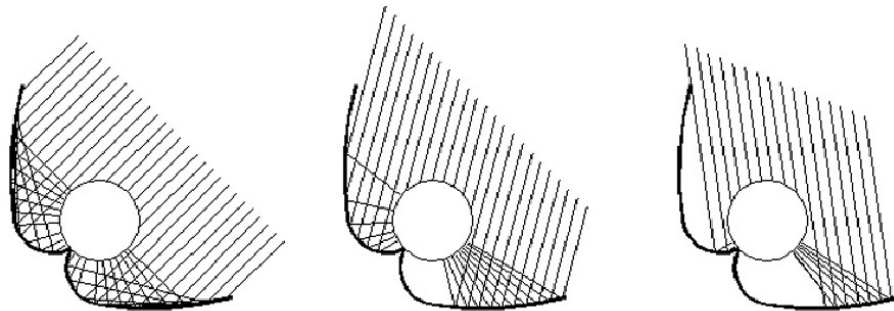
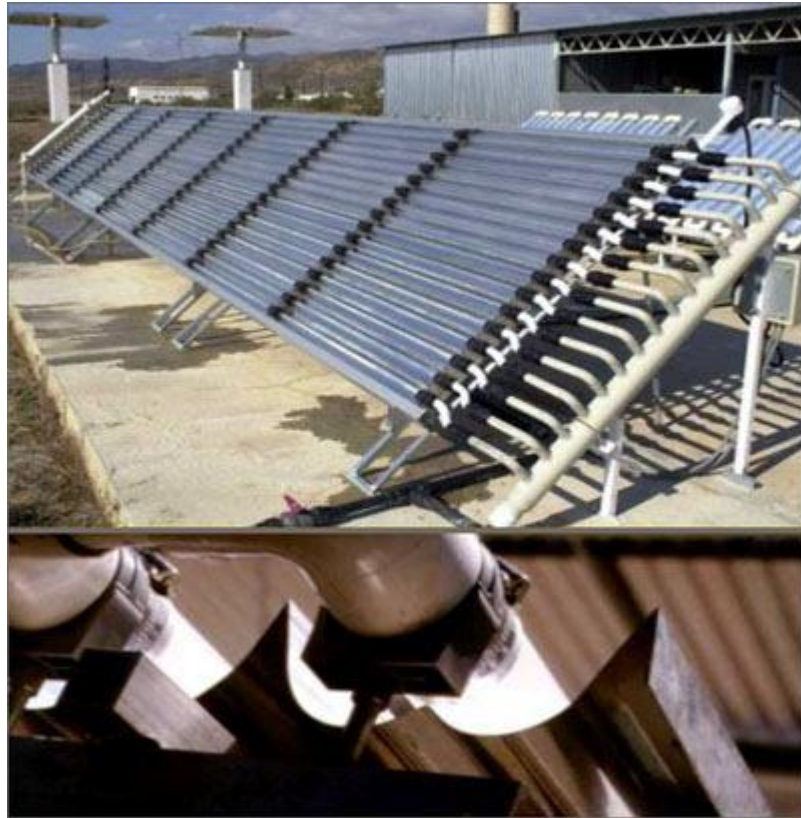


Figure II-9: Schéma des réflecteurs du CPC suivant différents angles d'incidences du rayonnement [133].

Le développement de réacteurs photocatalytiques, de taille pilote ou industriels apparaît être aujourd'hui, une préoccupation essentielle, en vue du développement commercial de la photocatalyse. Le développement de prototypes efficaces, et adaptés aux

besoins de chaque pays, permettrait la mise en place de pilotes, directement sur sites pour assurer le traitement d'effluents pollués. C'est dans cette optique, que nous avons développé un prototype de réacteur solaire, de type CPC, en tenant compte des besoins en énergie renouvelable, économie et environnement des pays en voie de développement à fort ensoleillement.

II.5 Conclusion

L'ensemble des travaux antérieurs prouve la capacité des radicaux hydroxyles, en tant que oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers procédés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur grande pouvoir oxydant et leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), par soit un transfert électronique (oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée, suivant le procédé en question, par les paramètres expérimentaux comme le pH, la température, la nature et la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ mais aussi par les réactions parasites (piégeage) pouvant participer à la consommation de ces radicaux.

Mais malgré la connaissance du réactif de Fenton H_2O_2/Fe^{2+} ou du système H_2O_2/Fe^{3+} (Fenton modifié) depuis un siècle, il n'existe toujours pas une unanimité sur les mécanismes réactionnels de ces systèmes. La plupart des auteurs affirment que le mécanisme réactionnel passe par la formation directe des radicaux hydroxyles alors que d'autres suggèrent des complexes intermédiaires de fer avant la formation de ces oxydants.

Le traitement des polluants toxiques et non biodégradables en milieu aqueux par le réactif de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients tels que l'absence de régénération du Fe^{2+} ce qui entraîne son addition en continue durant le traitement. Il s'y ajoute également la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 et éliminer des boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formés.

Pour éviter ces inconvénients et augmenter l'efficacité du traitement, différents couplages ont été étudiés. Parmi ces couplages, les procédés électro-Fenton (réaction de Fenton assisté par électrochimie) et photo-Fenton (réaction de Fenton assisté par photochimie) sont particulièrement intéressants. C'est pour cette raison que dans ce travail ces deux procédés ont été utilisés pour le traitement des eaux contaminées par des colorants textiles.

Le procédé électro-Fenton se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les colorants en solution aqueuse. L'efficacité de cette technique dépend fortement du pH du milieu (valeur optimale $\text{pH} = 2,8-3$). En effet, elle offre de nombreux avantages tels que la génération *in situ* du H_2O_2 par bullage d'air comprimé dans la solution à traiter mais également du Fe^{2+} par réduction d'une faible quantité de Fe^{3+} ajoutée en début de traitement (0,1 mM).

Quant au procédé photo Fenton, il améliore significativement le rendement de dégradation des polluants organiques par un apport supplémentaire de Fe^{2+} et de radicaux $\bullet\text{OH}$ mais également par une minimisation de la réaction parasite entre le Fe^{2+} et les $\bullet\text{OH}$. Il nécessite cependant l'apport d'une source d'énergie extérieure.

Chapitre III

Conditions expérimentales et méthodes analytiques

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de l'ensemble de POA étudiés. Les réacteurs et protocoles expérimentaux utilisés pour chaque POA sont décrits ainsi les méthodes analytiques utilisées.

III. Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

III.1 Produits chimiques utilisés

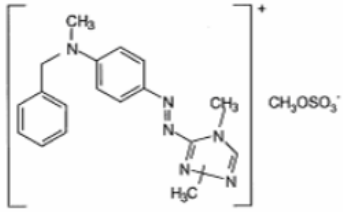
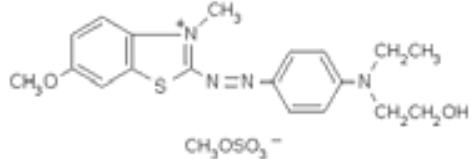
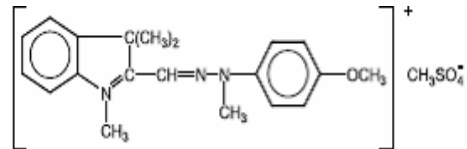
Les produits chimiques utilisés durant cette étude (Tableau III.1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure de résistivité $R = 18,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$ obtenue d'un système Millipore Simplicity 185.

Tableau III-1 : *Produits chimiques utilisés dans cette étude*

1. Orthophénanthroline : > 99%, Fluka
2. Méthanol : 98%, Acros
3. TiCl_4 : Merck
4. Na_2SO_4 : Acros, 99%
5. Acétate d'ammonium : 99%, Aldrich
6. H_2O_2 : 30%, Fluka
7. Ethanol absolu : Acros
8. Bicarbonate de sodium 99,7%, Fluka
9. CH_3COOH : 99-100%, Riedel-de Haën
10. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 99%, Labosi
11. H_2SO_4 : 96% dans l'eau, Acros
12. Carbonate de sodium 99,8%, Prolabo
13. $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Prolabo
14. KNO_3 : > 99%, Fluka
15. $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 97%, Acros

Les colorants utilisés dans cette étude sont le Bleu Basique BB41, Le Jaune Basique BY28, et le Rouge Basique BR46. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque colorant sans purification préalable dans de l'eau distillée. Les structures chimiques et les caractéristiques de ces colorants sont données dans le tableau III.2.

Tableau III-2 : Les colorants textiles utilisés

Nom commercial	CI	Type	λ_{ma} nm	M g.mol ⁻¹	Structure chimique
Sandocryl Red B-RLN 200%	Basic Red 46	cationique	530	432	
Sandocryl brillant blue B-RLE 300%	Basic Blue 41	cationique	610	483	
Sandocryl Gold yellow B-GRL 300%	Basic Yellow 28	cationique	440	433	

III.2 Réacteurs photochimique et électrochimique

III.2.1 Réacteur photochimique

Les études de dégradation des colorants par le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ont été réalisées dans un photoréacteur de 1,4 L équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure qui fonctionne au voisinage de la température ambiante (Heraeus-Noblelight NNI 40/20). L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 40 W. La pression dans la lampe varie entre 10^{-3} et 10 mm de Hg. Un rayonnement monochromatique de 253,7 nm est émis. Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure. Le photoréacteur comporte une double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement du système. Le mélange de la solution a été assuré par une pompe (KNF Neuberger) à membrane de débit maximal de 3 L mn^{-1} . La figure III.1 montre une photo du réacteur ainsi que de la pompe utilisée. Les prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers et les échantillons ont été analysés par CLHP.

Au niveau de cette figure III-1, les flèches bleues donnent le sens de circulation de l'eau de refroidissement tandis que les flèches vertes indiquent le sens de circulation de la solution à traiter à travers le réacteur et la pompe.

La quantité du peroxyde d'hydrogène et de sel ferrique (catalyseur) nécessaire au fonctionnement du procédé photo-Fenton est introduite dans le photo-réacteur juste avant de démarrer la lampe UV. Cette quantité variable est inférieure aux limites admises dans les décharges municipales qui sont de quelques dizaines de mg L^{-1} . La lampe UV est protégée de la solution par un tube en quartz placé au centre du réacteur en position axiale. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part.

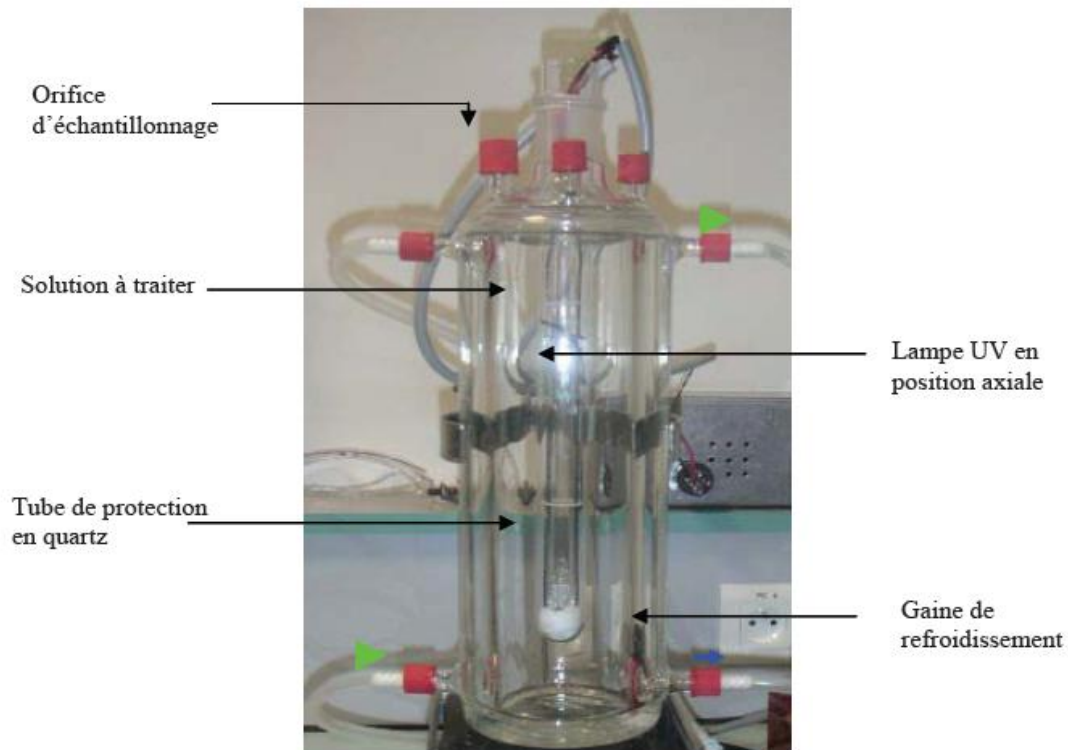


Figure III-1 : Photo du réacteur photochimique utilisé.

III.2.2 Réacteur électrochimique

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée de capacité maximale de 250 mL (Figure III.2). La cathode est constituée de feutre de carbone ($15 \times 5 \text{ cm}^2$), un matériau souple, résistant et facile à manipuler. Une grille de Pt ($2 \times 2,5 \text{ cm}^2$) constitue l'anode. Cette dernière est placée verticalement au centre du réacteur et est protégée de la cathode à l'aide d'une grille en plastique. La cellule électrochimique a été pilotée par une alimentation stabilisée (HAMEG). De l'air comprimé a été barbotée au préalable dans les solutions à traiter à travers un verre fritté, à la température ambiante, pendant une dizaine de minutes avant le début d'électrolyse afin d'assurer la saturation du milieu en oxygène.

Une concentration de 50 mM de sel de sulfate de sodium (Na_2SO_4), est ajoutée à la solution comme électrolyte de support. Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 400 tr mn^{-1} . Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes Pasteur à intervalles de temps réguliers.

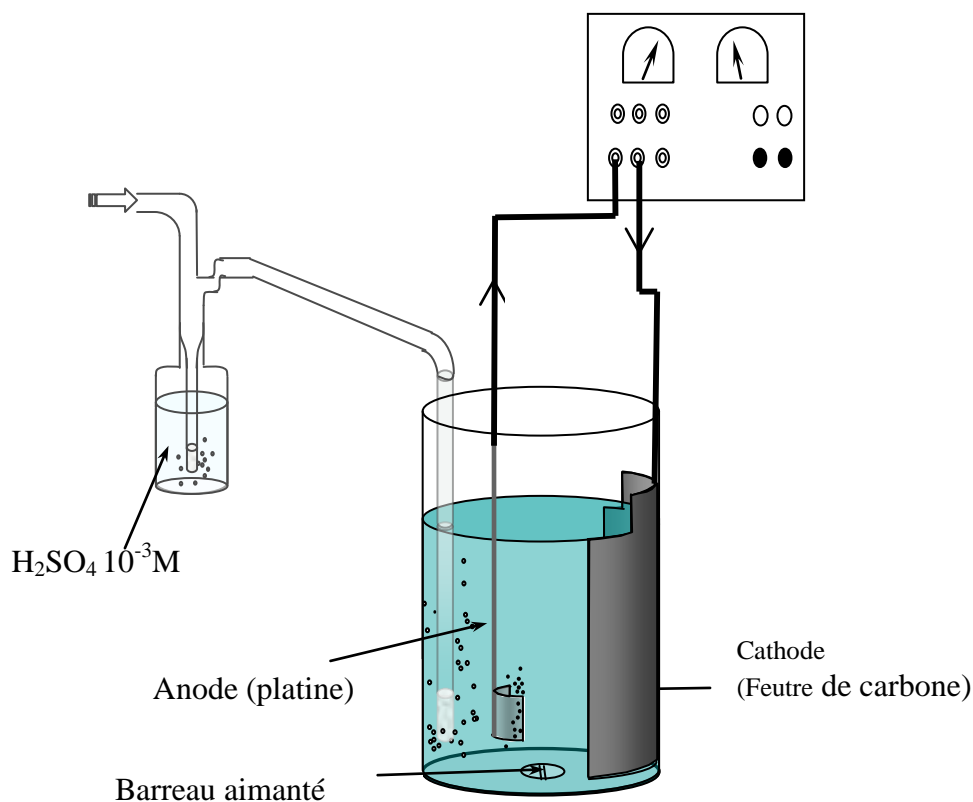


Figure III-2 : Description schématique de la cellule électrochimique utilisée.

III.2.3 Réacteur pilote CPC

Les expériences ont été réalisées dans le réacteur solaire CPC ont été effectuées au centre de développement des énergies renouvelables (CDER), située à Bouzaréah, plus précisément sur la façade nord-algérien à 36.8° de latitude Nord ; 3.09° de longitude Est ; dans la banlieue algéroise. A 345 mètre d'altitude, le CDER est considéré comme le belvédère d'Alger.

Le réacteur solaire se compose d'un collecteur parabolique dit CPC (compound parabolic collector) soutenus par une armature d'aluminium représentant une surface irradiée totale de 1 m² (figure III-3). La plateforme est inclinée de 36,8° par rapport à l'horizontal (latitude locale) et est orientée plein Sud. Le collecteur est constitué de 6 tubes de verre montés en série. Le volume total de la solution traitée est de 20 litres. Afin de pouvoir réaliser toutes les opérations antérieures à l'expérience hélio-photo-Fenton (dissolution des composés, ajustement du pH, etc.), les collecteurs peuvent être couverts avec une plaque d'aluminium.

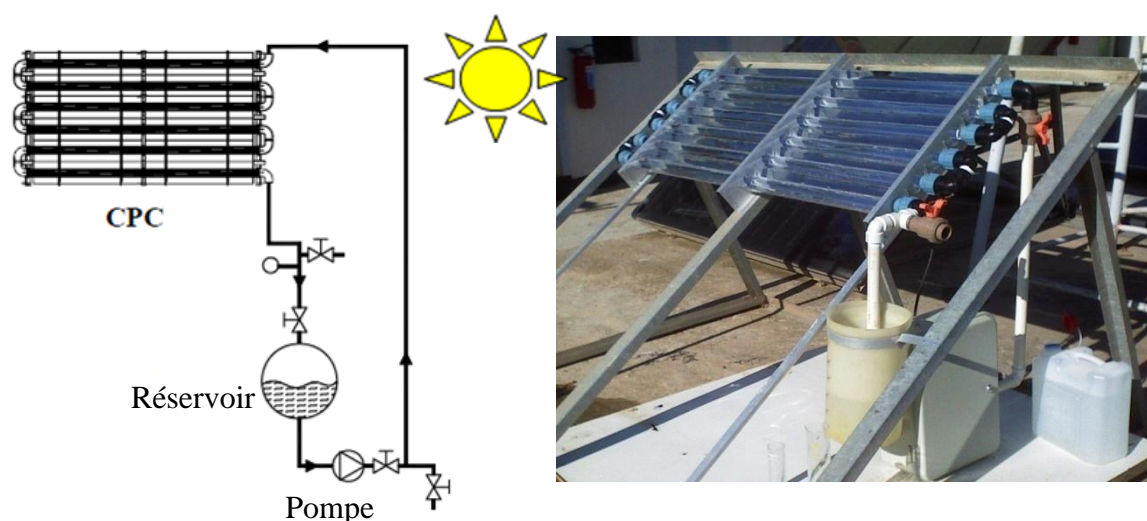


Figure III-3: Réacteur photocatalytique CPC

Le début de l'expérience consiste au transvasement de la solution dans le photoréacteur, puis à la mise en marche de la pompe de recirculation. Ensuite le pH est ajusté à une valeur de 2,8-3 avec de l'acide sulfurique pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer. Cette étape est suivie de l'ajout du sel de fer, puis du peroxyde d'hydrogène. Ces premières étapes se faisaient avec le collecteur couvert. La couverture est ensuite enlevée et des échantillons sont prélevés à des temps prédéterminés ou en fonction du déroulement de l'expérience.

III.3 Détermination du flux photonique incident de la lampe

La lampe UV utilisée pour les expériences réalisées avec les solutions synthétiques est une lampe à basse pression de mercure (HERAEUS–Noblelight NNQ 40/20) d'une puissance nominale électrique de 40 W et d'une puissance nominale UV de 12 W (données du fournisseur). La puissance UV réelle de la lampe ou puissance rayonnante P_e a été vérifiée par actinométrie chimique.

III.3.1 Actinométrie chimique

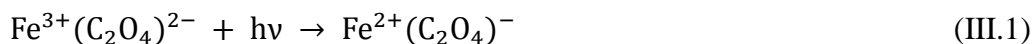
L'actinométrie chimique permet d'obtenir le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde et à une température donnée. Une liste d'actinomètres collectés par Braun et al. [134] est reporté dans le tableau 2.2 pour différents domaines de longueurs d'onde.

Tableau III-3: Rendements quantiques des actinomètres chimiques en phase liquide [134, 135].

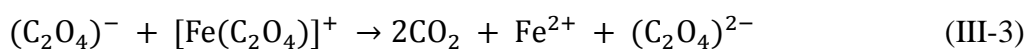
Actinomètre	Domaine de longueur d'onde d'excitation (nm)	Rendement quantique
H ₂ O ₂	200 – 300	≈ 1,0
Oxalate d'uranyle	254 – 436	0,58 – 0,49
Ferrioxalate de potassium	250 – 436	≈ 1,24
O-nitrobenzaldéhyde	250 – 300	0,50
Vert malachite, violet cristallisé	250 – 300	≈ 1,0
Acide chloroacétique, 25°C	254	0,31
Azobenzène	254 – 365	$\phi_{\text{trans}} = 0,12$ $\phi_{\text{cis}} = 0,35 - 0,42$

III.3.2 Principes de l'actinométrie au ferrioxalate

C.A. Parker [136] a montré que l'ion complexe monooxalate de fer(III) issue de l'hydrolyse du ferrioxalate de potassium ($K_3Fe(C_2O_4).3H_2O$) en milieu acide 0,1N H_2SO_4 , se dissociait sous l'action d'un photon (200 – 500 nm) suivant le mécanisme :



Dans les conditions normales l'ion $(C_2O_4)^{-}$ est transformé exclusivement par une réaction irréversible, qui produit des ions ferreux comme suit :



III.3.3 Photolyse de l'actinomètre

La solution actinométrique est irradiée pendant un temps t à l'aide d'un faisceau de lumière UV identique à celui utilisé dans des expériences de photodégradation. Après la photolyse, 1 mL de cette solution est mélangée à 1,5 mL d'une solution tampon (0,1 N H_2SO_4 , 0,1N CH_3COONa), 2 mL de phénanthroline (0,1%) et la solution finale est ajustée à 20 mL avec de l'eau ultra pure. Cette solution est agitée dans le noir pendant 30 min. Les ions ferreux formés lors de la photolyse sont alors complexés par le 1,10-phénanthroline monohydrate (PNT). Le complexe formé peut être mis en évidence rapidement et quantitativement par un virage de coloration de la solution du vert pâle au rouge vif. Quantitativement, la solution est caractérisée par spectrophotométrie visible dans la région 450 – 550 nm qui correspond au domaine d'absorption du complexe phénanthroline- Fe^{2+} (PNT: Fe^{2+}) ; ce dernier ayant un maximum à 510 nm.

III.3.4 Calcul du flux photonique incident

Le flux photonique incident reçu par l'échantillon actinométrique est proportionnel au nombre d'ions ferreux produits au cours de l'irradiation. Ainsi, d'après les données concernant les volumes utilisés (V_1 , V_2 , V_3), la préparation de la solution actinométrique et l'absorbance du complexe (PNT:Fe²⁺) à 510 nm, on peut déterminer le nombre d'ions présents dans la solution, à l'aide de l'équation suivante :

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{N \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot D_{510}}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon \cdot 10^3} \quad (\text{III.4})$$

avec :

N : Nombre d'Avogadro

V_1 : Volume de la solution actinométrique irradiée (mL)

V_2 : Volume de V_1 prélevé pour analyse (mL)

V_3 : Volume final après dilution de V_2 (mL)

D_{510} : Absorbance du complexe dans la solution (V_3), mesuré à 510 nm

ϵ_{510} : Coefficient d'extinction molaire du complexe PNT : Fe²⁺ ($\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : trajet optique de la cellule de mesure (cm)

Le nombre d'ions ferreux $n_{Fe^{2+}}$, déterminé par l'équation II-8, permet de calculer le flux photonique incident ($P_{0,\lambda}$, photon s⁻¹), pénétrant dans la cellule de photolyse, à l'aide de l'équation correspondante :

$$P_{0,\lambda} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\varphi_{Ac} \cdot \tau} \quad (\text{III.5})$$

où $\phi_{Ac,t}$ représente le rendement quantique de l'actinomètre à la longueur d'onde de 254 nm, dont la valeur est donnée dans le tableau III.3, t étant le temps pendant lequel l'actinomètre est irradié à l'aide d'une lumière UV à 254 nm.

L'essai actinométrique mené avec notre photo-réacteur contenant une solution de 30 mM de ferrioxalate de potassium [$K_3Fe(C_2O_4) \cdot 3H_2O$] a donné les résultats suivants :

Tableau III-4: Résultats de l'actinométrie chimique au ferrioxalate de potassium

Temps d'irradiation (min)	$D_{510} (\lambda = 510\text{nm})$
0	0,084
3	0,44
5	0,79
10	1,44

D'où on obtient :

$$n_{Fe^{2+}} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

pour un temps d'irradiation t de 180 s, $V_1 = 450$ mL, $V_2 = 1$ mL, $V_3 = 20$ mL, $l = 1$ cm et $D_{510} = 0,4$. L'équation III.5 permet d'obtenir le flux photonique incident :

$$P_{O,\lambda} = 1,12 \times 10^5 \text{ photon.s}^{-1}$$

avec $\phi_{Ac,t} = 1,24$

Après avoir déterminé le flux photonique incident exprimé en photon s⁻¹, il est possible dans le cas de la lumière monochromatique de calculer la puissance rayonnante P_e, connaissant l'énergie d'un photon donnée par la relation de Planck :

$$w = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{J. photon}^{-1}) \quad (\text{III.6})$$

Donc la puissance rayonnante P_e se calcule selon la relation :

$$P_e = N \frac{h \cdot c}{\lambda} P_0 \quad (\text{III.7})$$

Avec :

h : constant de Planck = 6,6256×10³⁴ J.s⁻¹.photon⁻¹

c : vitesse de la lumière = 2,9979×10⁸ m.s⁻¹

λ : longueur d'onde = 254 nm

N : nombre d'Avogadro = 6,023×10²³

Cette grandeur est relative à la puissance totale rayonnée par une source lumineuse dans toutes les directions. Elle est l'équivalent du flux total traversant une surface entourant la source. On obtient finalement :

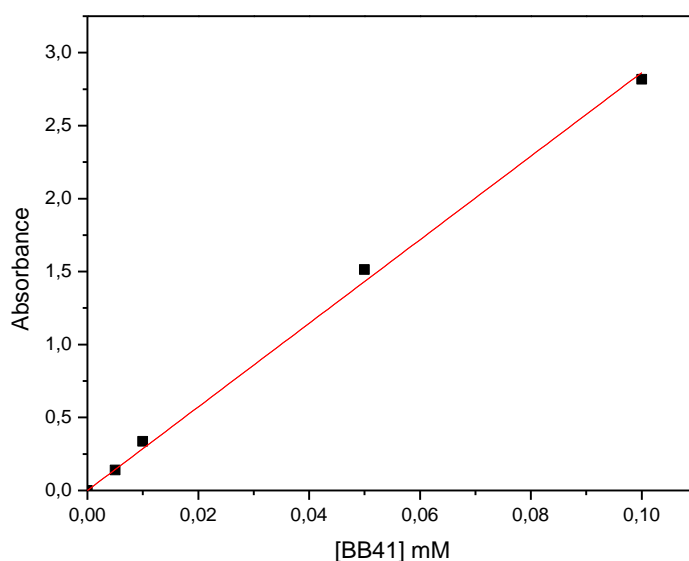
$$P_e = 5,3 \text{ W}$$

III.4 Techniques d'analyse utilisées

Diverses techniques d'analyses ont été utilisées afin de déterminer les concentrations des composés organiques et minéraux et leur évolution lors des traitements, les teneurs en carbone organique total.

III.4.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les différents échantillons de Basique Bleu 41 prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre (Perkin Elmer Lambda 10) à une longueur d'onde égal à 610 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à l'aide de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer-Lambert.



$$A_{BB41} = 28,63 \times [BB41] \quad R^2 = 0,998$$

Figure III-4: Droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du BB41.

III.4.2 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Les composés organiques ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). C'est un ensemble de techniques applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire disposée dans une colonne et une phase mobile traversant en continue cette colonne.

L'appareillage est constitué de chaînes Merck Lachrom équipée d'une colonne en phase inversée de type Purospher RP 18, 5 μ m. La colonne a les dimensions 4,6 mm \times 250 mm. L'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile (solvant d'élution) et être poussé à haute pression afin d'assurer un débit constant dans la colonne. La colonne était placée dans un four thermostaté à la température de 40 °C. Le débit d'élution maintenu pour toutes les expériences à 1 mL mn⁻¹ en mode isocratique. La phase mobile est composé d'un mélange de méthanol et d'eau + 0,1% d'acide phosphorique avec des proportions de 40 / 60 en volume respectivement. Ce système est piloté par le logiciel EZchrom Elite. La pompe est de type L-2130. La boucle d'injection de 20 μ L a été utilisée. Ce système est relié à un système de traitement de données grâce aux logiciels EZchrom Elite. La détermination des concentrations est basée sur l'air des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage (externe) construites à partir des standards (Figure III.5).

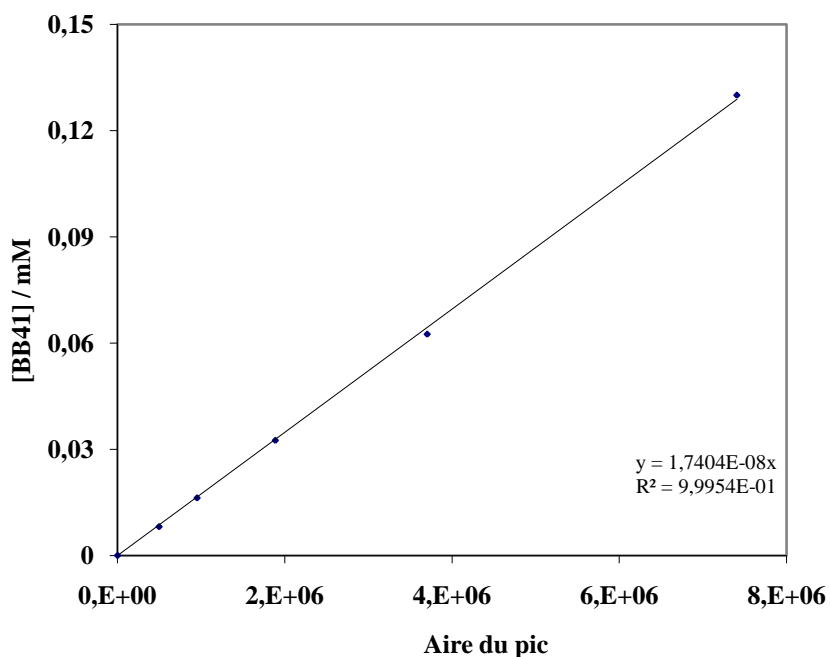


Figure III-5 : Exemple de courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du BB41 par CLHP.

III.4.3 Dosage des ions minéraux

Les ions minéraux ont été dosés par chromatographie ionique en utilisant un éluant constitué de 1,8 mM de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et 1,7 mM de bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics en un temps très court, c'est à dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 0,8 mL mn^{-1} . Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la sensibilité de mesure des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme.

Les courbes d'étalonnage (Figure III.6) ont été réalisées avec les sels suivants : nitrate de potassium pour le dosage des nitrates et sulfate de sodium pour les ions sulfates. Elles montrent un bon alignement des points avec un coefficient de corrélation de 98% pour les trois courbes. L'appareil d'analyse utilisé est type Dionex ICS-1000. L'acquisition des données a été possible grâce au logiciel «Chromeleon».

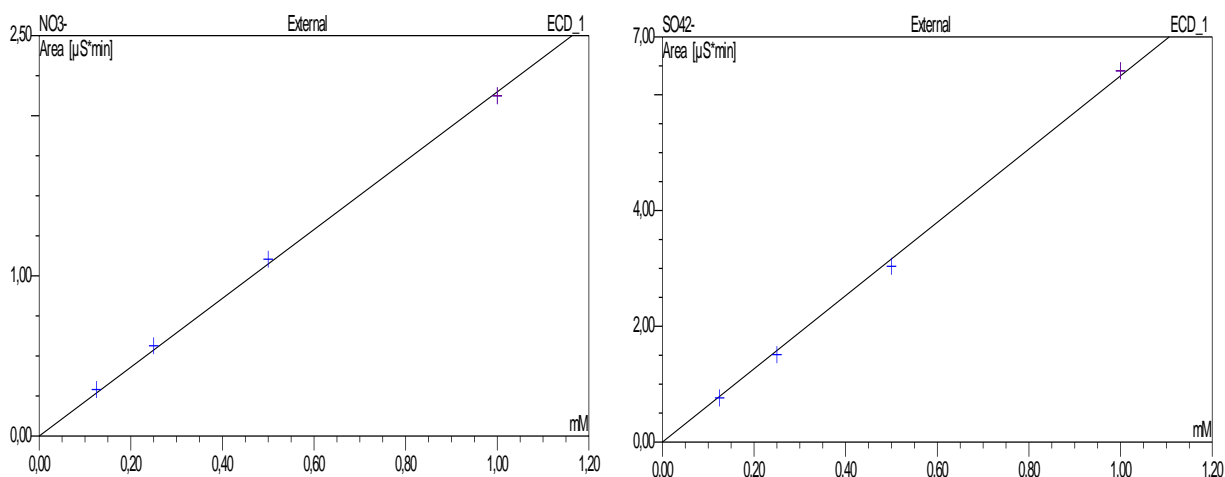


Figure III-6 : Courbes de calibration obtenues pour le dosage des ions : NO_3^- (a) et SO_4^{2-} (b)

III.4.4 Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique, composé d'une grande diversité d'origine à plusieurs états d'oxydation, est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques ou biologiques. Le dosage du COT se révèle être très adapté dans le cas où une partie de ce carbone échappe aux mesures chimiques ou biologiques. La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement ou non biodégradables biochimiquement qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire capable d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO_2). La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique ($T = 680\text{ }^\circ\text{C}$ en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO_2).

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu V_{CSH} équipé d'un injecteur automatique par la méthode carbone total (TC). Les échantillons ont été filtrés sur des microfiltres de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre pour éviter une éventuelle pollution organique des échantillons par les fibres de carbone de la cathode. Les échantillons sont préalablement acidifiés par de l'acide chlorhydrique pour éliminer la présence du carbone minérale (CO_2). Cinquante ($50\text{ }\mu\text{L}$) sont prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été effectuées par les solutions initiales des composés organiques ou de phtalate d'hydrogène de potassium.

III.4.5 Dosage du peroxyde d'hydrogène

III.4.5.1 Méthode colorimétrique au titane

D'après Eisenberg [137], le peroxyde d'hydrogène peut être dosé par la méthode colorimétrique au titane. Il se produit par réaction entre H_2O_2 et les ions Ti^{4+} la formation d'un complexe jaune en milieu acide, l'acide pertitanique (réaction III.10). Dans cette

technique, ce complexe est obtenu par réaction entre le peroxyde d'hydrogène de la solution à titrer et les ions Ti^{4+} issus du tétrachlorotitane ($TiCl_4$).



Le $TiCl_4$ réagit sélectivement avec le H_2O_2 pour former le complexe acide pertitanique en milieu acide. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée à 410 nm, une dizaine de minutes après la réaction. Cette valeur constitue la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe H_2TiO_4 comme illustré à la Figure III.7. La mesure a été effectuée dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

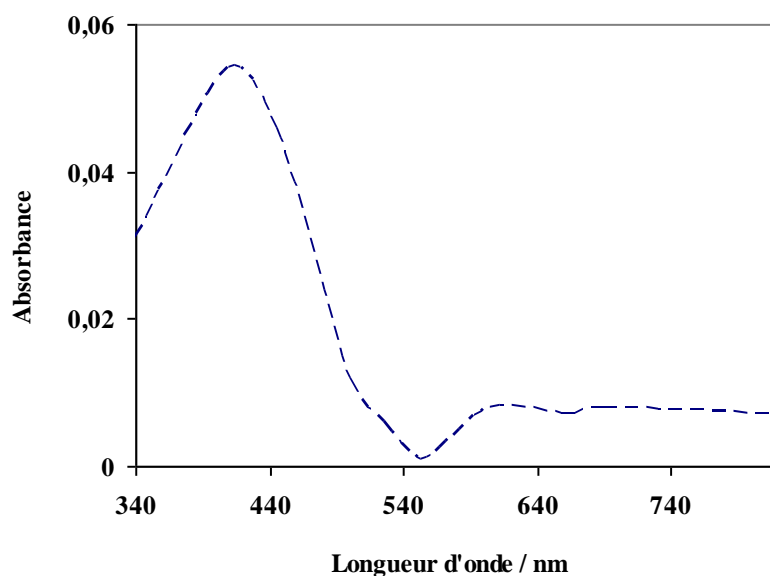


Figure III-7 : Spectre d'absorption d'une solution 0,3 mM de peroxyde d'hydrogène en présence du Ti^{4+} dans le domaine UV Visible.

III.4.5.2 Expérimentation

On introduit dans une fiole de 1L, 1 mL de $HClO_4$ 1 M, puis 50 mM de $NaClO_4$. Le volume est complété par de l'eau ultra-pure jusqu'au trait de jauge. L'ensemble est homogénéisé et soumis à électrolyse par bullage d'air comprimé à des intensités de courant

variables. L'analyse des échantillons prélevés au cours d'électrolyse permet de suivre l'accumulation de H_2O_2 dans le milieu réactionnel. Concernant le suivi de sa décomposition, une solution de 10 mM en H_2O_2 acidifié à $pH = 3$ est soumise à électrolyse en bullant de l'argon dans le milieu.

III.4.5.3 Etalonnage

La figure III.8 représente la moyenne de 4 séries de droite d'étalonnage donnant la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe peroxytitanium correspondant à la pente de la droite d'étalonnage. Une valeur de $(0,737 \pm 0,026) \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ou $737 \pm 26 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 410 nm a été déterminée.

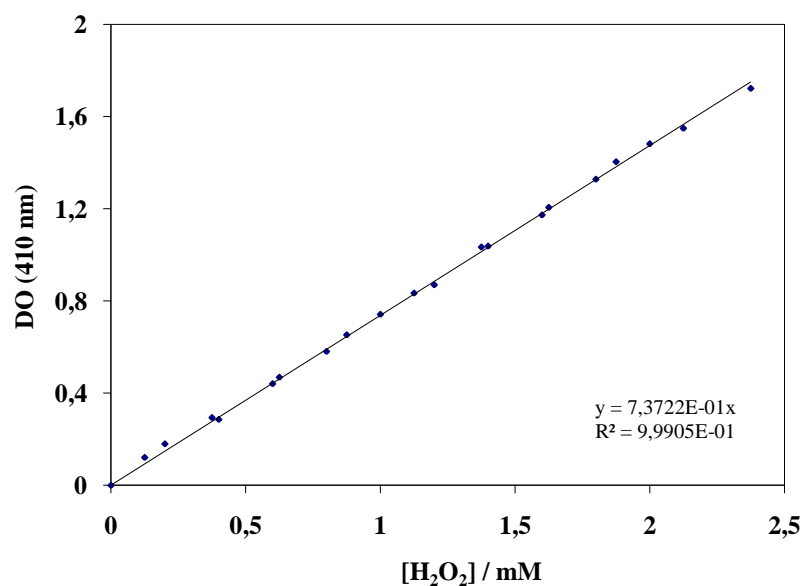


Figure III-8 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue pour le dosage du H_2O_2 par la méthode colorimétrique.

III.4.5.4 Protocole opératoire

Le dosage est effectué en introduisant dans des fioles de 25 mL :

- 2 mL d'une solution de $TiCl_4$ préparée dans H_2SO_4 2 N (10 ml de $TiCl_4$ dans 1 L d'acide sulfurique),

- 2 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré (36 N),
- 5 mL d'échantillon de la solution traitée,
- V mL d'eau ultra-pure pour compléter la solution jusqu'au trait de jauge de la fiole.

Les concentrations en H_2O_2 sont calculées à partir de l'équation III.11 tirée de la loi de Lambert-Beer.

$$[H_2O_2](molL^{-1}) = \frac{\Delta_{abs} \times V_t}{\varepsilon \times l \times V_e} \quad (III.11)$$

avec :

Δ_{abs} : absorbance de l'échantillon moins celle du blanc à 410 nm,

V_t : volume total de la fiole (25 ml),

ε : coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage ($0,737 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l : longueur du trajet optique (1 cm),

V_e : volume de l'échantillon prélevé pour le dosage (5 mL).

III.4.6 La demande chimique en oxygène (DCO)

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique. Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. Une courbe d'étalonnage obtenue avec l'hydrogénéphthalate de potassium a été utilisée à cet effet.

L'oxydation est menée en milieu acide en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures (Cl^-) pour éviter qu'ils ne perturbent la mesure. L'oxydant est introduit en quantité connue et en excès. La solution doit être portée à 150°C pendant 2 heures et on détermine la quantité de Cr^{3+} formée par analyse spectrophotométrique à $\lambda = 620 \text{ nm}$ (méthode Hach pour les tubes DCO de gamme 20 à $1500 \text{ mg}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$).

Il existe dans le commerce des tubes DCO prêts à l'emploi contenant les réactifs nécessaires à l'oxydation en proportion ad-hoc selon une gamme donnée (gammes 0,7-40, 3-150, 20-1500 et 200-15000 $\text{mg}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les tubes Hach), des fours (tels que le Thermostat) spécialement conçus pour chauffer ces tubes à 150°C et des spectrophotomètres UV/visible associés, calibres pour donner directement la valeur de la DCO (spectrophotomètre biomate 3).

Le protocole opératoire est le suivant : un volume de 2 mL d'échantillon est ajouté à chaque tube de DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le réacteur à 150°C pendant 2 heures. On laisse ensuite refroidir environ 1 heure. Après avoir fait le réglage du zéro du spectrophotomètre avec le blanc, la valeur de la DCO correspondant à l'échantillon analysé est directement lue sur l'afficheur numérique en $\text{mg}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$.

III.4.7 Expression des résultats :

Les résultats expérimentaux figurant dans les parties suivantes, seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront d'étudier l'influence des différentes variables et paramètres opérationnels sur le déroulement des expériences d'oxydation catalytique.

III.4.7.1 Abattement du carbone organique total :

L'abattement du COT nous renseigne sur la fraction de carbone organique transformé en CO_2 suite à la réaction d'oxydation. Cette grandeur s'exprime par la relation suivante :

$$\%COT = \left[\frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \right] \times 100$$

où, COT_0 : la valeur initiale du carbone organique total exprimée en mg C/L.

COT_t : la valeur du carbone organique total à l'instant (t) exprimée en mg C/L.

III.4.7.2 Abattement de la demande chimique en oxygène :

Cette grandeur représente le pourcentage d'abattement de la DCO et par conséquent permet d'apprécier l'efficacité de la dépollution de l'eau. Elle s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\%DCO = \left[\frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \right] \times 100$$

où, DCO_0 : DCO initiale de l'effluent exprimée en $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

DCO_t : DCO du liquide à l'instant (t) exprimée en $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Chapitre IV

Oxydation de colorant Basique Bleu par procédé électro-Fenton

La production électrochimique du réactif de Fenton par réduction simultanée du dioxygène et des ions ferriques sur une électrode de feutre de carbone, permet la génération in situ des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation du colorant sélectionné CI Basique Bleu 41 (BB41) par le biais du procédé d'oxydation avancée électrochimique « électro-Fenton ». L'influence des paramètres expérimentaux (concentration du catalyseur, intensité du courant et concentration du polluant) est étudiée.

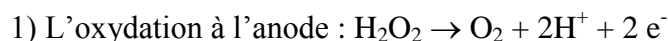
IV. Oxydation de colorant Basique Bleu par procédé électro-Fenton

IV.1 Génération du peroxyde d'hydrogène

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. La génération *in situ* du H₂O₂ par électrochimie à partir de l'oxygène dissous en solution par bullage d'air comprimé à pH acide trouve son importance capitale car elle évite les problèmes liés au stockage et au transport en tant que substances dangereuse, à la manipulation et réduit le coût de traitement. Cette méthode de génération du peroxyde d'hydrogène est très attractive dans les techniques de traitement et de dépollution qui utilisent le couplage H₂O₂/O₃ ou H₂O₂/UV ou H₂O₂/Fe²⁺. Un potentiel cathodique de -0,5 V/SCE est requis comme valeur optimale pour sa génération d'après Qiang et al. [138].

La figure IV-1 présente l'électrogénération du H₂O₂ à différentes intensités de courant. Ces courbes montrent des cinétiques de réaction très rapides en début d'électrolyse et qui tendent par la suite vers un état stationnaire. Cet état correspond à la consommation du H₂O₂ formé par son oxydation électrochimique à l'anode et à sa décomposition partielle en solution.

Nous constatons sur la figure VI-1 que les intensités de 300 mA et de 450 mA bien qu'étant les plus importantes dans cette série de courant produisent moins de H₂O₂. Cette baisse de la production est liée aux réactions qui consomment le H₂O₂:



Ces deux réactions s'accroissent avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂.

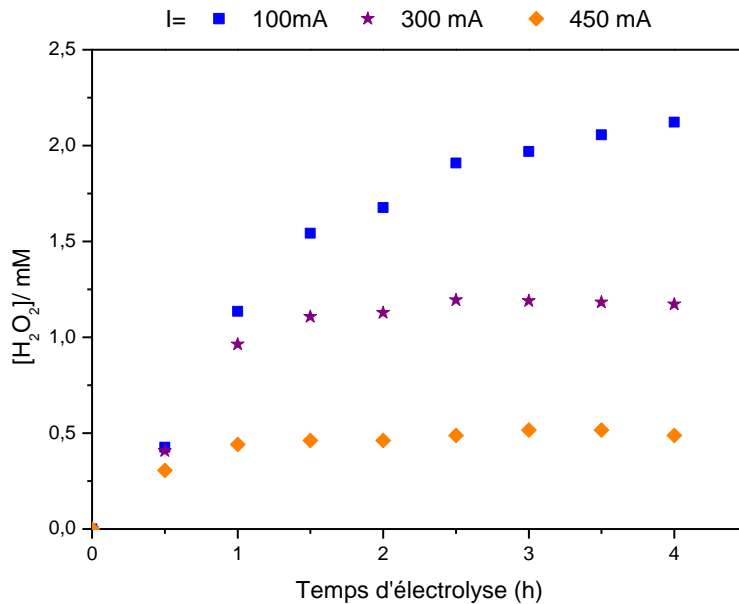


Figure IV-1 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène au cours du temps pour des intensités de courant variables à pH = 3.

IV.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux dans la dégradation du BB41 par le procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est régi par la réaction de Fenton assisté par électrochimie. Il est très dépendant du pH du milieu, de la concentration du catalyseur mais également de l'intensité du courant appliqué. L'influence de ces paramètres expérimentaux sur la dégradation de colorant azoïque BB41 a été étudiée. Cette étude a pour but, de montrer l'efficacité du procédé électro-Fenton sur l'oxydation de ce colorant.

IV.2.1 Influence de l'intensité de courant sur la dégradation du BB41

Les quantités de radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ générés par le procédé électro-Fenton (réaction de Fenton électrochimiquement assistée) dépendent des paramètres expérimentaux, notamment l'intensité du courant appliqué. Des solutions aqueuses de 0,05 mM de BB41 ont été électrolysées à température ambiante, pH 3, concentration en

catalyseur de 0,1 mM et intensité de courant variant de 75 à 450 mA. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-2.

Ces résultats montrent que la vitesse d'oxydation du BB41 (vitesse de chute de sa concentration) augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué. Cette augmentation de la cinétique de dégradation se stabilise pour les intensités élevées, de 300 à 450 mA. Cette augmentation avec le courant appliqué jusqu'à 300 mA est due à l'augmentation de la vitesse de production de H_2O_2 et accélération du cycle catalytique Fe^{3+}/Fe^{2+} , ce qui conduit à l'amélioration de la vitesse de formation de radicaux hydroxyles et par conséquent la vitesse de dégradation de BB41. La stabilisation de la vitesse de dégradation peut être expliquée par l'accélération de réactions parasites telle que l'évolution de H_2 (réduction de l'eau) et aussi par la réduction bi-électronique de l' O_2 , conduisant à la formation de l'eau due au déplacement du potentiel de la cathode vers les valeurs négatives.

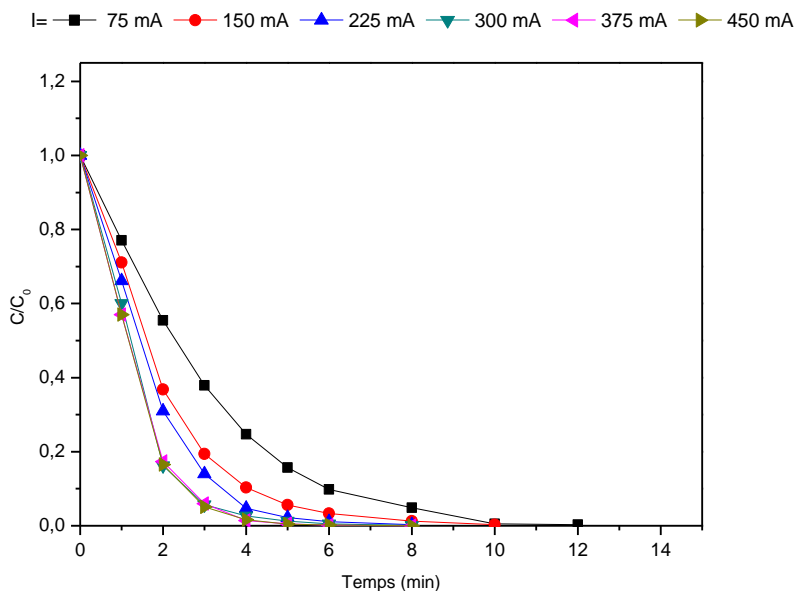


Figure IV-2: Oxydation du BB41 par le procédé électro-Fenton : Effet de l'intensité du courant sur la dégradation du BB41.

($[BB41]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 250 \text{ mL}$, $I = 75, 150, 225, 300, 375 \text{ et } 450 \text{ mA}$)

Comme la dégradation du BB41 est très rapide et pour mieux monter l'effet de l'intensité du courant, les mêmes expériences ont été répétées pour suivre l'évolution de la minéralisation de la solution traitée (figure IV-3).

La minéralisation du BB41 par des radicaux hydroxyles consiste en sa transformation en produits minéraux. Elle peut être représentée par l'équation IV-1 :



La figure IV-3 donne les courbes d'abattelements du carbone organique total (COT) en fonction de l'intensité du courant appliqué au cours du temps. Ces expériences montrent que la minéralisation de la matière organique dépend dans une grande mesure de l'intensité du courant.

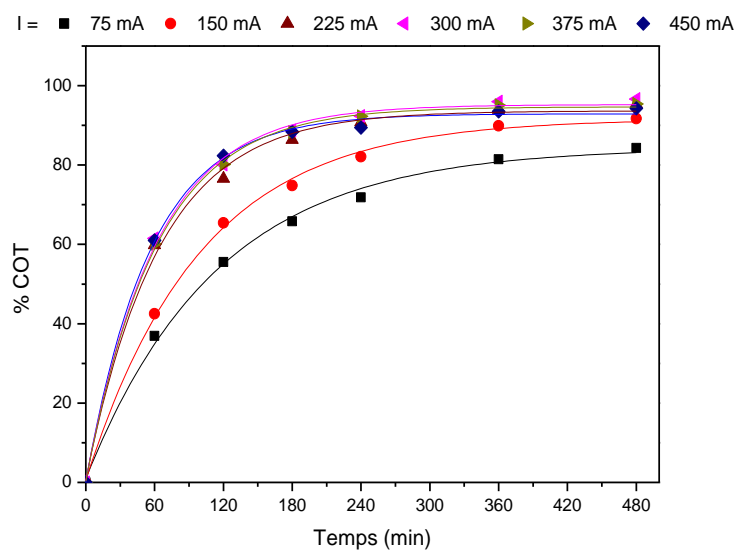


Figure IV-3 : L'effet de l'intensité de courant appliqué sur l'abatement du COT au cours du temps lors de traitement d'une solution aqueuse du BB41 ($C_0 = 0,05 \text{ mM}$) par électro-Fenton. $V = 250 \text{ mL}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$.

Il est à noter aussi que l'abattement du COT très rapide durant les premières heures devient lent par la suite. Cette diminution de la vitesse d'abattement du COT vers la fin du traitement est due à une plus grande résistance des composés organiques de fin de réactions en solution. La chute rapide de la matière organique en début du traitement est liée aux grands nombre de sites d'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur le BB41. Cette partie correspond à la destruction de la molécule initiale et de ses dérivées aromatiques les plus oxydables par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

Un temps d'électrolyse de plus de 8 heures permet d'obtenir les résultats consignés dans le tableau IV-1. Nous pouvons voir qu'en terme de rendement, le meilleur résultat est obtenu pour une intensité de 300 mA, laquelle a permis d'abattre le COT de presque 97%. Cette valeur a été suggérée par de nombreux auteurs [9, 98, 139] comme étant l'intensité du courant optimal pour la dégradation de la matière organique par le procédé électro-Fenton.

Tableau IV-1: Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation du BB41

I (mA)	Abattement COT % _{2h}	Abattement COT % _{8h}
75	55.5	84.3
150	65.4	91.7
225	76.6	95.4
300	80.1	96.7
375	80.2	95.5
400	82.4	94.4

Les résultats montrent que le taux de minéralisation augmente très peu entre 225 et 300 mA et n'évolue plus pour $I > 300$ mA. Guivarch [21] a mis en évidence l'avantage d'un courant faible sur le taux de minéralisation d'une solution de colorant malachite green

traitée par procédé électro-Fenton par réduction de surconsommations énergétiques inutiles. Pour interpréter ce phénomène, l'Efficacité de Courant Apparent (ECA) a été calculée en fonction du temps de traitement.

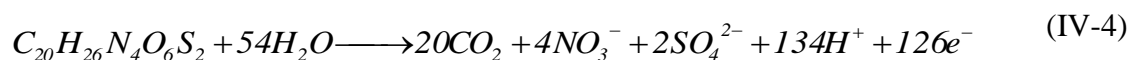
L'ECA est définie par l'équation IV-2 :

$$ECA = \frac{\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{\Delta(\text{TOC})_{\text{théo}}} \times 100 \quad (\text{IV-2})$$

avec $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$ la variation du COT expérimental au temps t et $\Delta(\text{TOC})_{\text{théo}}$ la variation du COT théorique au même temps. La valeur du COT théorique est calculée à partir de l'expression donnée par l'équation IV-3 [140]:

$$COT_{\text{théo}} = \frac{I \times t \times M}{n \times F \times V} \quad (\text{IV-3})$$

avec I l'intensité du courant en ampères (A), t le temps d'électrolyse en secondes, M la masse molaire en mg, F la constante de Faraday ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$), V le volume de la solution à traiter en litres et n le nombre d'électrons nécessaire pour minéraliser électrochimiquement la molécule considérée ($n = 122$ électrons dans le cas du BB41 d'après l'équation IV-4)



La figure IV-4 montre que l'efficacité de courant est plus importante en début d'électrolyse. Cette plus grande efficacité de courant est liée à un plus grand nombre de sites réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles sur le composé organique en début d'électrolyse. Elle diminue au cours du temps en raison de la production de composés de

plus en plus difficile à oxyder. Cette figure montre que l'efficacité de dégradation dépend fortement de l'intensité du courant. Cependant, elle montre qu'avec le temps l'effet de l'intensité du courant sur la minéralisation n'est pas trop perceptible. En effet, les courants de 225 et 300 mA présentent des ECA très proches.

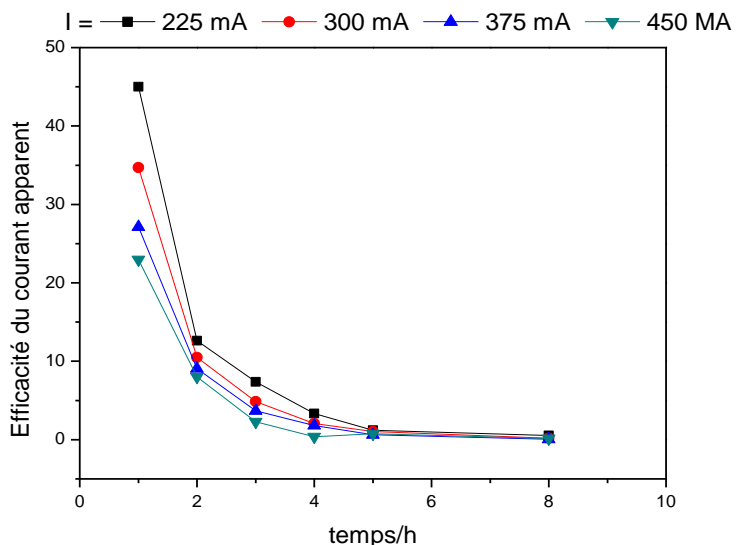


Figure IV-4: Variation de l'efficacité du courant apparent en fonction du temps d'électrolyse.

L'ECA est significativement élevée durant les premières heures d'électrolyse à cause d'une vitesse de destruction importante des composés aromatiques par les radicaux hydroxyles. Elle est de 45% et 35% pour les courants 225 et 300 mA respectivement à $t = 1$ h. Par contre, elle diminue rapidement pour les temps d'électrolyse prolongés. Cette chute brutale de l'efficacité de courant peut être attribuée à la diminution de la concentration des polluants favorisant la production de composés de plus en plus difficiles à oxyder. Cet état entraîne la disparition des radicaux $\bullet\text{OH}$ au niveau de la cathode et dans le milieu par des réactions parasites et de recombinaison.

Les résultats exposés ici permettent de conclure que l'augmentation du courant de 225 à 300 mA, même si elle accélère la vitesse de minéralisation, a peu d'effet sur les taux

de minéralisation. Par conséquent, à la lumière des résultats de l'ECA, on peut conclure que le traitement du colorant Basic bleu est plus avantageux pour un courant faible de 225 mA que 300 ou 450 mA, par réduction des surconsommations énergétiques inutiles.

IV.2.2 Influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation du BB41

Un des paramètres expérimentaux influant sur la vitesse de génération des radicaux hydroxyles est la concentration du catalyseur utilisé, la concentration d'ions ferriques dans notre cas. Nous avons réalisé l'oxydation du colorant BB41 ($C_0 = 0,05$ mM) en présence de différentes concentrations d'ions ferriques variant de 0,05 à 1 mM, pour un volume de 250 mL, afin de déterminer la concentration de catalyseur la plus adaptée à sa dégradation.

Les courbes de la figure IV-5 montrent que la cinétique de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration en catalyseur Fe^{3+} . Une faible quantité de fer suffit pour catalyser efficacement la réaction d'électro-Fenton. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [139, 141, 142].

Dans toutes les expériences, l'intensité du courant est maintenue constante à 225 mA, donc on assiste à la même vitesse de production de H_2O_2 via la réduction de l'oxygène, tandis que la vitesse de génération du Fe^{2+} via la réduction de Fe^{3+} est accéléré à cause de l'augmentation de la concentration du catalyseur Fe^{3+} . La diminution de la vitesse de dégradation par augmentation de la concentration du Fe^{3+} est reliée à une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles. En effet la réaction d'ion ferreux sur les radicaux hydroxyles devient une réaction de compétition pour la consommation des radicaux hydroxyles, ce qui nuit la vitesse de dégradation du colorant.



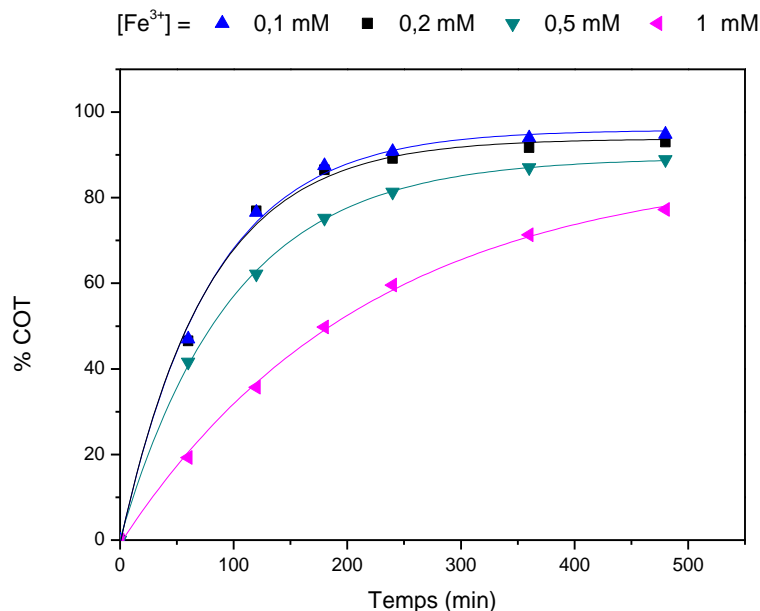


Figure IV-5: L'effet de la concentration du catalyseur Fe³⁺ sur l'abattement du COT au cours du temps lors de traitement d'une solution aqueuse du BB41 (C₀ = 0,05 mM) par électro-Fenton. V = 250 mL, I = 225 mA.

D'autre part, les ions Fe³⁺ ainsi formés peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ce qui diminue l'efficacité de minéralisation [143] :



Ainsi, la concentration initiale du Fe³⁺ est un paramètre très important dans le procédé électro-Fenton. Dans tout ce qui suit, la concentration du catalyseur Fe³⁺ est fixée à 0,1 mM.

IV.3 Etude cinétique de dégradation du BB41

Sous nos conditions expérimentales ainsi déterminées ([Fe³⁺] = 0,1mM, intensité

de courant = 225 mA), nous avons suivi la dégradation du BB41 pour trois concentrations différentes : 0,05 ; 0,1 et 0,2 mM. Les courbes de la figure IV-6 montrent l'évolution de la concentration du BB41 pendant l'électrolyse. La concentration diminue rapidement et exponentiellement jusqu'à disparition totale du colorant au bout de 6, 10 et 20 min pour les concentrations 0,05 ; 0,1 et 0,2 mM respectivement.

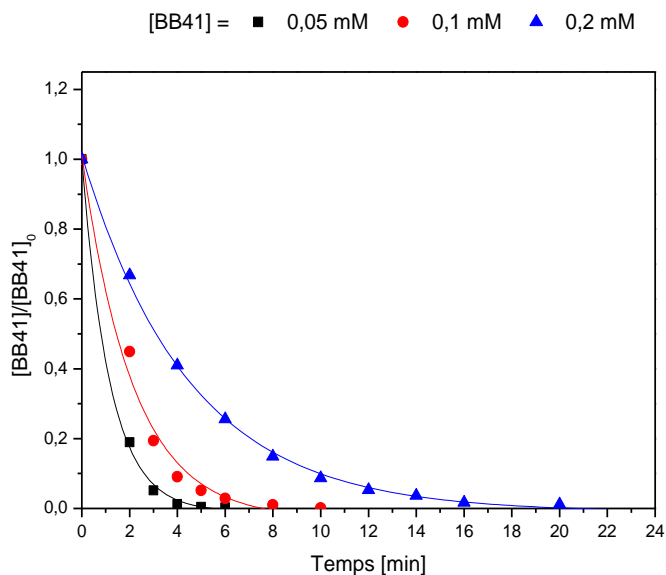


Figure IV-6: L'effet de la concentration initiale de BB41 au cours du temps sur la dégradation par électro-Fenton. V = 250 mL, [Fe³⁺] = 0,1 mM, I = 225 mA.

La vitesse de disparition du BB41 est donnée par l'équation IV-8. L'intégration de cette équation différentielle donne l'équation IV-10 en considérant un état quasi stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, c'est à dire leur non accumulation dans la solution. Ils sont non sélectifs et d'une extrême réactivité sur les composés organiques à cause de leur courte durée de vie qui est de l'ordre de quelques nanosecondes [144].



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

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

L'intégration de l'équation IV.9 donne :

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

La détermination de la constante cinétique apparente du BB41 est faite à partir de la pente de la courbe $\text{Ln}([\text{BB41}]/[\text{BB41}]_0) = f(t)$ (figure IV-7).

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation du BB41 par le procédé électro-Fenton est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre la Figure IV-6 et les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues. On constate que la constante apparente de réaction (k_{app}) augmente lorsque la concentration initiale en BB41 diminue (Tableau IV-2).

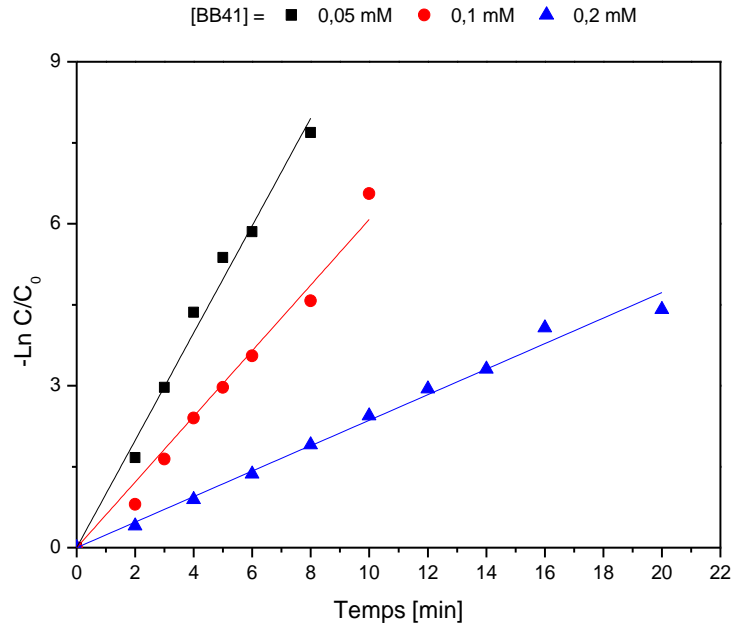


Figure IV-7: Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du BB41 par procédé électro-Fenton.

($V = 250 \text{ mL}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $I = 225 \text{ mA}$.)

Tableau IV.3 -2: Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du BB41 par procédé électro-Fenton ($V = 250 \text{ mL}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $I = 225 \text{ mA}$.)

Concentration initiale (mM)	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
0,05	0,996	0,996
0,1	0,608	0,994
0,2	0,236	0,996

IV.4 Etude de la cinétique de minéralisation du BB41

La figure IV-8 représente l'évolution de la minéralisation de la matière organique en solution en fonction de la concentration de BB41. Le traitement par le procédé électro-Fenton de 0,05 ; 0,1 et 0,2 mM a permis d'éliminer respectivement, 96, 93 et 91% de COT après 8 h d'électrolyse à 225 mA.

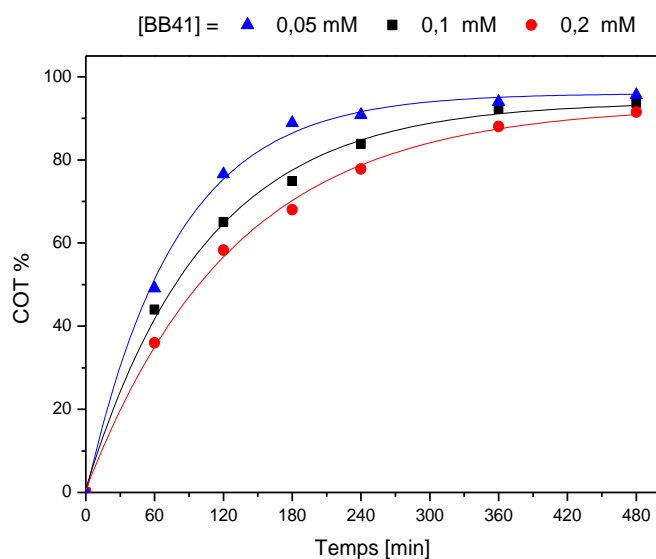


Figure IV-8: L'effet de la concentration du BB41 sur l'abatement du COT en fonction du temps de traitement. $V = 150 \text{ mL}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $I = 225 \text{ mA}$.

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé électro-Fenton est efficace pour la dégradation des colorants de textile. En effet, même s'il reste encore de la matière organique à la fin du traitement, cette dernière existe sous forme d'acides carboxyliques qui sont biodégradables et non toxiques [139].

IV.5 Conclusion

La dégradation des polluants organiques par procédé d'oxydation avancée électrochimique (électro-Fenton) permet d'effectuer la destruction totale de la pollution

organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux). C'est une technique de dépollution non sélective qui ne nécessite qu'un apport de sel de fer en concentration très faible (10^{-4} M) comme catalyseur. L'augmentation de la concentration du fer diminue l'efficacité de la dégradation, du fait que l'excès des ions ferreux piège les radicaux hydroxyles. Cependant, l'augmentation du courant appliqué accélère la vitesse de dégradation et la minéralisation de la matière organique aromatique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais les calculs d'efficacité du courant appliqué indiquent que cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de H_2 lorsque le courant devient trop élevé ou par échauffement de la solution par effet Joule. Ainsi, des courants supérieurs à 225 mA, dans nos conditions expérimentales, sont à proscrire pour ce type de système, car trop consommateurs d'énergie électrique pour des taux de minéralisation peut différents de ceux obtenus avec des courants plus faibles.

Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction. La disparition complète du colorant BB41 ne dépasse pas les 5 min d'électrolyse dans les conditions optimales. Tandis que, le taux de minéralisation obtenus à la fin du traitement était de 96% après 8 h d'électrolyse.

Enfin, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part que les colorants azoïques pouvaient être facilement oxydés et leur solution pouvaient être efficacement minéralisées par le procédé électro-Fenton pour de larges gammes de concentration en substrat, et d'autre part que les performances du procédé électro-Fenton pouvaient être améliorées par optimisation des paramètres expérimentaux, les principaux étant le pH de la solution, la concentration initiale en catalyseur et le courant appliqué.

Chapitre V

Oxydation des colorants de textile par procédé photo-Fenton

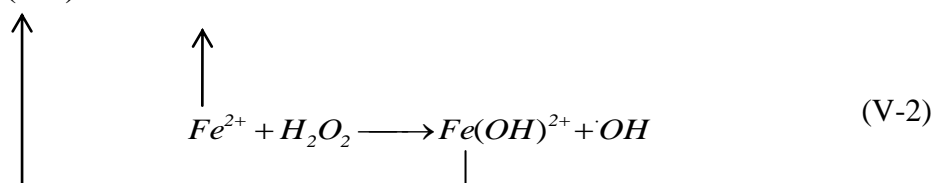
Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation du Basic Blue 41 (BB41) en solution aqueuse par le procédé photo-Fenton (pPF). Dans une première partie, les travaux ont été effectués avec une lampe à basse pression de vapeur de mercure (253,7 nm) correspondant aux domaines de la photolyse du peroxyde d'hydrogène dans le but de :

- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation du colorant,*
- d'étudier l'efficacité de ce système sur la minéralisation du colorant étudié.*

Cette partie a été complétée par l'étude de la dégradation du colorant BB41 dans un réacteur pilote utilisant l'énergie solaire. En effet, le procédé photo-Fenton serait encore plus environnementalement compatible et moins coûteux si la source photonique utilisée est le soleil.

V. Oxydation des colorants de textile par procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la photochimie. Il s'agit en effet de la réaction de Fenton assisté par la photochimie. Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation avancée en phase homogène (photocatalyse homogène). Cette technique consiste à produire des radicaux hydroxyles par irradiation UV/Vis d'une solution contenant des polluants organiques en présence du réactif de Fenton (H_2O_2 (agent oxydant) et d'ions Fe^{2+} (catalyseur)). L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III). Le plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer (III) en quantités catalytiques. En outre, dans les conditions optimales de pH ($pH \approx 3$), l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme de $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . Ainsi, l'irradiation UV du système $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ permet de générer in situ le fer (II), qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène via la réaction de Fenton pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu (réactions V-1 et V-2) :



Les principales voies de production de $\cdot OH$ sont :

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

Plusieurs travaux [118, 145, 146] ont montré que l'efficacité du procédé photo-Fenton dépendait du rapport entre les concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer qui sont les seuls réactifs utilisés dans ce système. Le pH optimal pour la production des radicaux hydroxyles est de 3 comme dans tous les procédés basé sur le réactif de Fenton [112,147-148].

Le rapport des concentrations $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ est un paramètre important du procédé photo-Fenton. Pour élucider l'effet de ce rapport et déterminer sa valeur optimale, l'efficacité du procédé à détruire le BB41 en solution aqueuse a été étudiée pour différents R. Tous les autres paramètres (pH, température, etc...) ont été maintenus constants pendant les différentes expériences. L'identification des photoproduits du BB41 n'a pas fait l'objet d'étude dans ces travaux. Il a été question uniquement, pour les différents ratios de R, d'une détermination des temps de dégradation du BB41, des constantes cinétiques apparentes et des taux de minéralisation obtenus au cours du temps traduisant le rendement de la minéralisation photochimique.

Au vue des travaux antérieurs, nous avons déterminé l'influence de quatre paramètres sur la cinétique de dégradation et de minéralisation du BB41 au cours du temps, à savoir : la concentration initial du Fe^{3+} , la concentration initiale de H_2O_2 , la concentration initiale du colorant et les rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et $[H_2O_2]/[BB41]$ [149]. Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part (diminuer les quantités de réactifs à ajouter en solution pour un meilleur abattement du COT).

V.1 Photolyse directe du colorant

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photochimique du colorant BB41, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ce colorant ne subirait pas de dégradation sous irradiation directe en absence du réactif de Fenton.

Pour cet effet, une solution de colorant de concentration de 0,05 mM est soumise à une irradiation par la lampe UV utilisée dans le procédé photo-Fenton. Les résultats obtenus (figure V-1) montrent que, la décoloration de la solution se produit mais d'une manière très lente. Il faut une irradiation de 2 h pour observé une diminution inférieure à 5% de la concentration initiale de BB41.

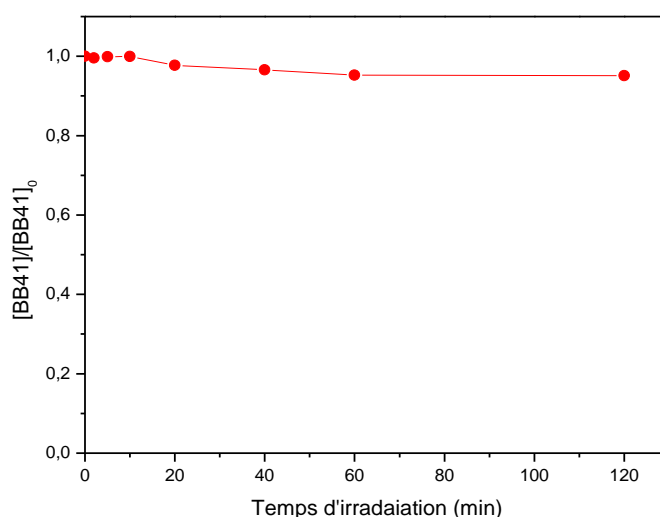


Figure V-1 : Photolyse direct du colorant BB41.

V.2 Etude de l'oxydation du colorant azoïque BB41 par le procédé photo-Fenton

V.2.1 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photo-Fenton. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé photo-Fenton. La concentration des ions ferriques étant fixé à $2 \cdot 10^{-4}$ M, nous avons fait varier celle du H_2O_2 de 1 à 6 mM. La figure V-2 montre l'évolution de l'abattement du COT au cours de traitement photo-Fenton en fonction du temps d'irradiation et de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

De cette figure, il ressort que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 1 à 2 mM améliore l'efficacité du procédé photo-Fenton. Après 120 min de traitement, le taux d'abattement du COT augmente de 68 à 77% respectivement pour les concentrations de 1 et 2 mM. En effet l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique. Toutefois, l'augmentation excessive de la dose de H₂O₂ a un effet négatif sur l'abattement du COT. Au-delà de 2.mM, le taux d'abattement du COT diminue et passe à 58% suite à une augmentation de la concentration de H₂O₂ à 3 mM. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accélération des réactions parasites (V-3 et V-4) qui consomment les radicaux hydroxyles [8, 150].



L'ensemble des résultats obtenus en faisant varier la concentration de H₂O₂ de 1 à 6 mM est consignée dans le tableau V-1. Il donne pour chaque rapport les valeurs des constantes cinétiques apparentes de disparition du BB41 et les taux d'abattement du COT au bout de 5 heures de traitement.

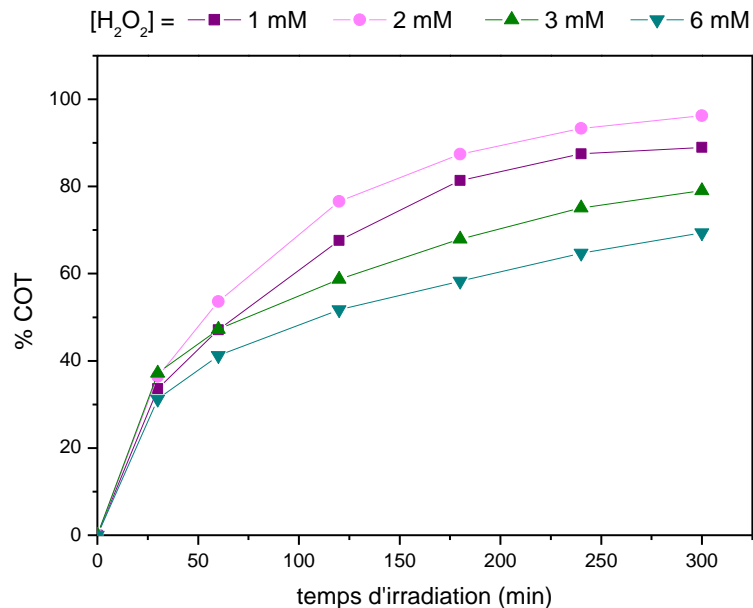


Figure V-2 : Abattement du COT pour de différentes concentrations de H_2O_2 en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution de BB41 ($C_0 = 0,05 \text{ mM}$, $COT_0 = 10,2 \text{ mg L}^{-1}$).

Tableau V-1 : Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la cinétique de dégradation et de minéralisation du BB41 par procédé photo-Fenton, $[Fe^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$

$[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$	$[H_2O_2]_0$ (mM)	k_{app} (min^{-1})	R^2	% TOC
5	1	0,84	0.9953	89,0
10	2	1,28	0.9939	96,2
15	3	1,18	0.9964	79,0
30	6	1,08	0.9933	69,3

La figure V-3 donne l'évolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du BB41 en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène utilisée lors du traitement photo-Fenton pour une concentration de fer fixe. La vitesse de dégradation du BB41 passe par un maximum pour une concentration de H_2O_2 de 2 mM qui correspond à un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ de 10. Un rapport supérieur ou inférieur à cette valeur ne semble pas aller en faveur d'une diminution du temps de traitement ou d'une augmentation du pourcentage d'abattement du COT.

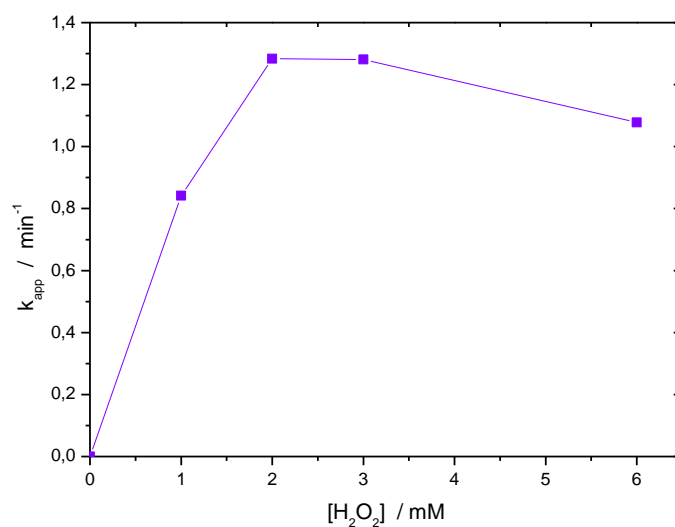


Figure V-3: Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du BB41 ($C_0 = 0,05$ mM) en fonction de la concentration de H_2O_2 lors du traitement par photo-Fenton $[Fe^{3+}] = 0,2$ mM.

La concentration de $[H_2O_2]$ est limitante au-delà de cette valeur car l'excès de H_2O_2 réagit avec les radicaux $\bullet OH$ diminuant ainsi l'efficacité du procédé. Dans ce cas, on assiste à un concours de réactions entre les radicaux hydroxyles et le polluant organique mais aussi avec le peroxyde d'hydrogène en excès. Par conséquent, la concentration de 2 mM a été choisie comme valeur optimale à ne pas dépasser pour le peroxyde d'hydrogène ajoutée à la solution au début d'irradiation pour assurer une meilleure dégradation de la matière organique.

V.2.2 Effet de la concentration de Fe³⁺

Le pH de la solution était toujours fixé à 3 car pour des valeurs de pH supérieures à 4, la dégradation photochimique diminue fortement à cause de la précipitation des ions Fe³⁺ (catalyseur) sous forme d'hydroxyde de fer qui réduit la transmission du rayonnement UV d'une part et diminue la concentration de Fe³⁺ libre dans la solution d'autre part [118]. Pour mettre en évidence le rôle de la concentration de fer ferrique dans la l'élimination du BB41 par photo-Fenton en présence de la concentration optimale déterminé ci-dessus pour le H₂O₂ (2 mM) nous avons fait varier la concentration de Fe³⁺ de 0,1 à 1 mM. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V-4.

Ainsi 96% d'abattement du COT est obtenu pour R = 10 au bout de 5 h de traitement. Cependant, en dehors du rapport 10, les courbes d'abattement du COT sont très voisines pour les autres rapports avec un meilleur rendement de fin de traitement obtenu pour R = 10.

Le tableau V-2 résume pour les différents rapports, les constantes cinétiques apparentes et les taux d'abattement correspondants au bout de 5 heures de traitement. Ce tableau montre que l'augmentation du rapport [H₂O₂]/[Fe³⁺] jusqu'à une limite correspondant à la concentration de Fe³⁺ de 0,2 mM diminue le temps de dégradation par augmentation de la cinétique et par conséquent une augmentation du taux d'abattement du TOC.

Le meilleur résultat, en termes de rapport de réactifs utilisés, est obtenu avec le même ratio de 10 trouvé précédemment. Ce rapport donne la meilleure constante cinétique (1,28 min⁻¹) et le meilleur pourcentage d'abattement du COT (96%).

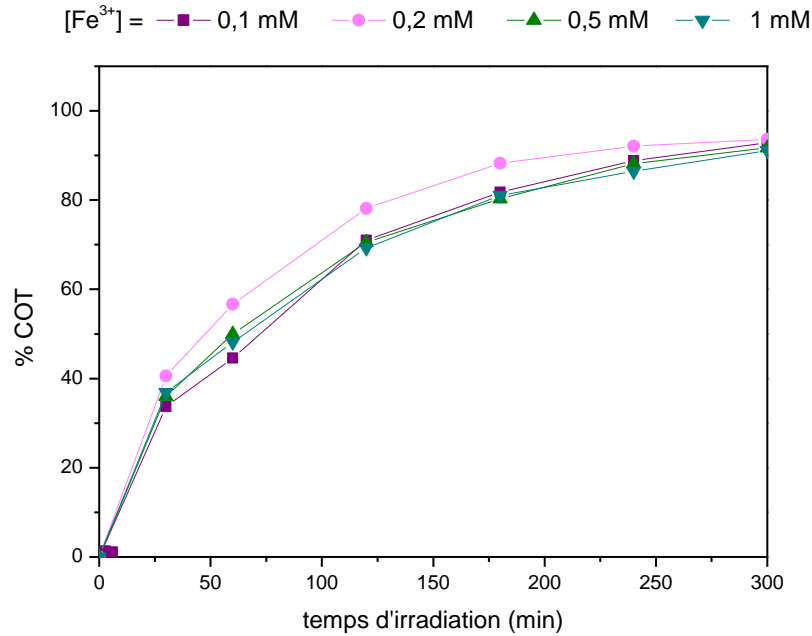


Figure V-4: Abattement du COT pour différentes concentrations de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution de BB41 ($C_0 = 0,05 \text{ mM}$, $COT_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$).

Tableau V-2 : Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la dégradation et la minéralisation du BB41 par procédé photo-Fenton, $[H_2O_2]_0 = 2 \text{ mM}$.

$[Fe^{3+}]$ (mM)	$[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	k_{app} (min^{-1})	R^2	% TOC
0,1	20	0,88	0,9968	92,8
0,2	10	1,28	0,9939	93,2
0,5	4	1,16	0,9956	91,6
1	2	0,99	0,9948	91,1

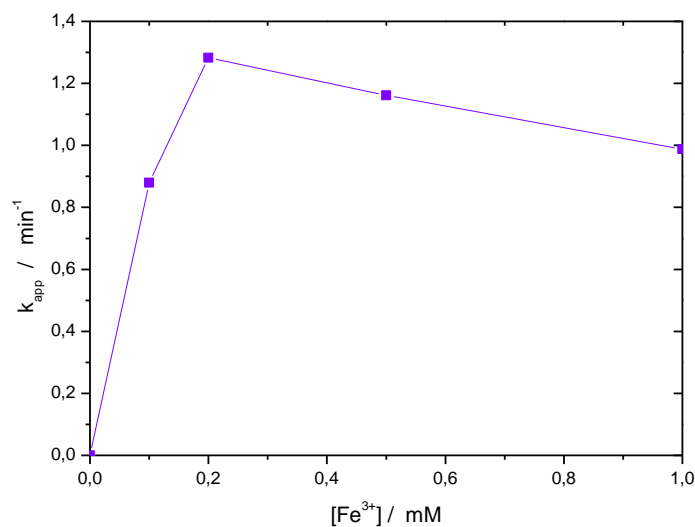


Figure V-5: Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du BB41 par procédé photo-Fenton en fonction de concentration de Fe^{3+} pour $[H_2O_2] = 2 \text{ mM}$.

La figure V-5 donne l'évolution de la constante cinétique apparente de la réaction d'oxydation du BB41 par les radicaux $\bullet OH$ pour diverses concentrations de Fe^{3+} utilisées. Elle montre qu'au-delà de 0,2 mM, la concentration de Fe^{3+} devient limitante. Une concentration élevée de Fe^{3+} favorise également la réaction parasite entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles formés au détriment de la réaction de Fenton dans le milieu. Dans le cas de fortes valeurs de Fe^{3+} , la solution prend une coloration brune à la fin de la réaction. De plus, l'utilisation de quantités importantes de fer est déconseillée puisqu'elle exige une étape additionnelle de traitement pour éliminer le fer restant en solution avant l'injection en milieu naturel.

Il faut aussi noter que l'évolution très lente de l'abattement du COT en fin de traitement peut être attribuée à la présence des acides carboxyliques (notamment de l'acide oxalique) difficilement minéralisables par les radicaux hydroxyles. Ces composés aliphatiques résistent plus aux radicaux hydroxyles que les composés aromatiques à cause

d'un nombre de sites actifs beaucoup plus faible du à leur structure chimique et à cause du mode d'action des $\bullet\text{OH}$ sur ces composés (arrachement d'atome d'hydrogène).

V.2.3 Effet de la concentration de BB41

Nous avons étudié la cinétique de dégradation du BB41 à différentes concentrations initiales sous les conditions opératoires signalées dans les paragraphes précédents.

L'évolution de la concentration du BB41 au cours du traitement a été suivie par CLHP et les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-6. Cette dernière, nous permet de constater que l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration du colorant augmente dans la solution à traitée. La disparition complète du BB41 nécessite 5 min lorsque $C_0 = 0,05$ mM et 14 min pour une concentration initiale en BB41 de 0,3 mM.

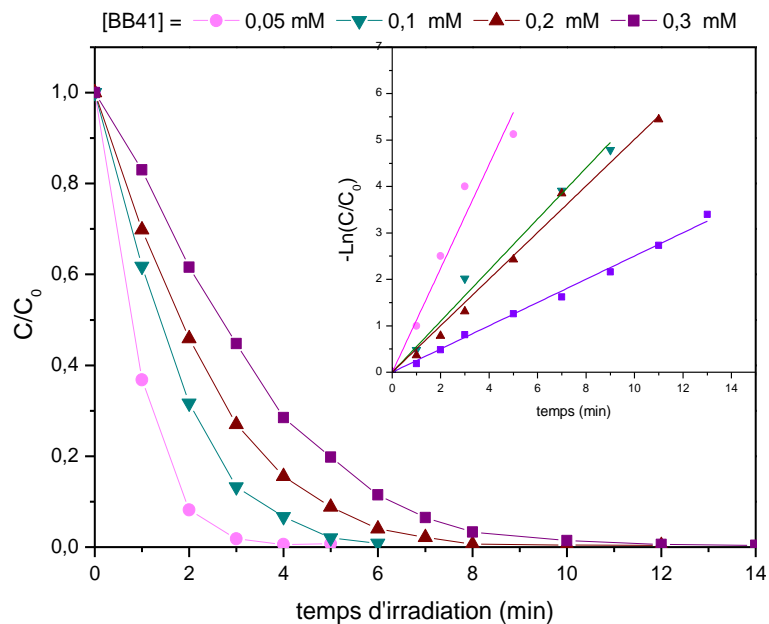


Figure V-6: Cinétique de dégradation de BB41 pour différentes concentrations initiales en fonction du temps au cours du traitement par le procédé photo-Fenton pour $R = 10$. $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2$ mM et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ mM.

Parallèlement au suivi de la cinétique de dégradation du BB41 donné par la figure V-6, la minéralisation de ce composé a été suivie en même temps sur une durée de 5 heures (figure V-7). L'augmentation de la concentration du colorant de 0,05 à 0,3 mM diminue le taux d'abattement du COT de 96 à 41% pour la même durée de traitement. L'augmentation de la concentration du colorant augmente le nombre de molécules organiques dans la solution à minéraliser pour le même nombre de radicaux hydroxyles, conduisant ainsi à la diminution du taux d'abattement du COT [140, 151].

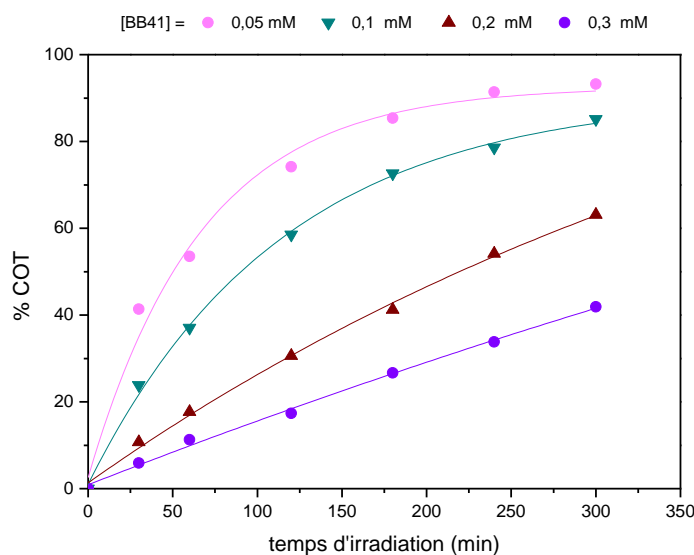


Figure V-7: Abattement du COT en fonction de la concentration de BB41 au cours du traitement photo-Fenton avec $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$.

V.2.4 Effet des rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et $[H_2O_2]/[BB41]$

Le rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$ apparaît comme étant le meilleur ratio dans la minéralisation du BB41 par le procédé photo-Fenton pour une concentration initiale du polluant de 0,05 mM. Cependant, lorsque la concentration du BB4 augmente, la dégradation du BB41 est affectée négativement sous nos conditions d'expériences, pour augmenter le taux de minéralisation (Tableau V-3), il est nécessaire d'augmenter la concentration des radicaux hydroxyles et par conséquent, les concentrations des réactifs à

savoir le peroxyde d'hydrogène et le fer mais en respectant le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$. C'est pour cette raison que nous introduisons un nouveau rapport $R' = [H_2O_2]/[BB41]$.

Tableau V-3: l'influence du rapport $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ et $R' = [H_2O_2]/[BB41]$ sur le taux de minéralisation de BB41 par le procédé photo-Fenton pour une durée d'irradiation de 5 heures avec $[BB41]_0 = 0,05$ mM.

$R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$	$R' = [H_2O_2]/[BB41]$	% TOC
5	20	89,0
10	40	96,2
15	60	79,0
30	120	69,3

Le tableau V-3 montre l'influence du rapport $R' = [H_2O_2]/[BB41]$ sur le taux de minéralisation de BB41 par le procédé photo-Fenton pour une durée d'irradiation de 5 heures. Nous constatons que le taux de minéralisation augmente jusqu'à une valeur optimal du rapport $[H_2O_2]/[BB41]$ de 40. Pour des valeurs supérieures, le taux de minéralisation diminue à cause des réactions dites parasites avec les radicaux hydroxyles.

Ainsi, il est important de prendre en considération ce rapport R' lors de la dégradation de BB41 à différentes concentrations.

Pour vérifier cela, nous avons réalisé une série d'expérience pour différentes concentration de BB41 avec des rapports constants $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ et $[H_2O_2]/[BB41] = 40$. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure V-8.

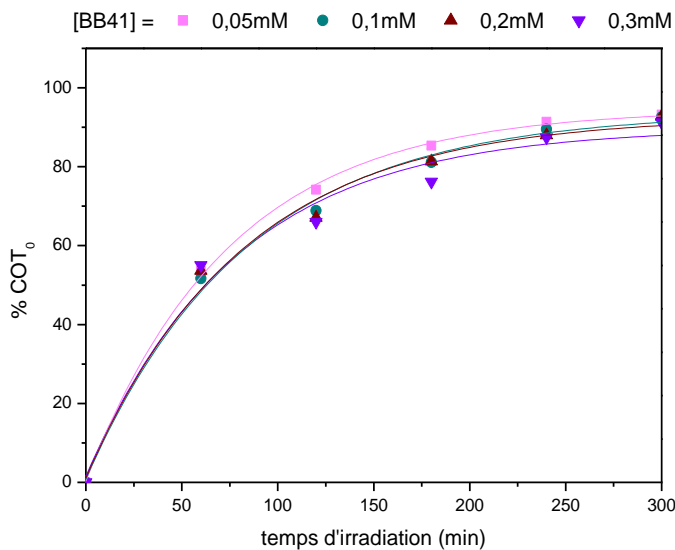


Figure V-8: Abattement du COT pour différentes concentrations de BB41 en fonction du temps d'irradiation avec les rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ et $[H_2O_2]/[BB41] = 40$.

En conséquence, on peut conclure qu'un rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$ et $R' = [H_2O_2]/[BB41] = 40$ optimise de façon très efficace la minéralisation de BB41 par procédé photo-Fenton. Des valeurs de R différent de 10 entraînent une diminution du pourcentage d'abattement témoignant que l'excès de Fe^{3+} ou de peroxyde d'hydrogène joue un rôle de facteur limitant dans la minéralisation des composés organiques par le procédé photo-Fenton.

V.3 Oxydation du colorant Basique Bleu 41 par le procédé héliophoto-Fenton (photo-Fenton solaire)

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs étudient la dégradation photocatalytique de polluants en milieu aqueux et d'effluents pollués. Ils ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à la minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que certains effluents industriels (colorants, lixiviats, effluents papetiers, ou effluents agricoles) pouvaient être traités dans une certaine mesure (diminution du COT, diminution de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité) en

laboratoire. Cependant, malgré l'efficacité reconnue de cette technique, il n'existe à ce jour que peu de réacteurs pilotes capables de traiter des débits d'effluents importants [152].

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants en milieu aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Ceci rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation [128, 153]. C'est pourquoi le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'irradiation en tant qu'énergie lumineuse.

Dans une région à fort taux d'ensoleillement, comme c'est le cas en Algérie, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau est un atout.

L'oxydation du BB41 par le procédé hélio-photo-Fenton (soleil/H₂O₂/Fe³⁺) a été étudiée pour examiner la performance de cette technique sur la dégradation de la matière organique en solution aqueuse sous différentes conditions expérimentales. Le pH du milieu a été fixé à 3 comme étant la valeur optimale donnant le meilleur rendement de minéralisation. En plus de l'oxydation par des radicaux hydroxyles générés par le système, les composés organiques présents dans le milieu peuvent absorber la lumière et atteindre des états excités capables de provoquer des réactions chimiques qui entraînent la rupture des liaisons chimiques.

Dans une étude antérieure, Pignatello [147] a montré que la photochimie permet d'améliorer la cinétique d'oxydation des polluants organiques, suite à la catalyse du fer ferrique en présence de la lumière.

V.3.1 Cinétique de dégradation photocatalytique

La cinétique de disparition du colorant BB41 par les procédés photo-Fenton et hélio-photo-Fenton est représentée sur la figure V-9. Cette figure montre que la dégradation

est très rapide. Au bout de 4 min, le BB41 a disparu par le procédé héli-photo-Fenton contre 8 min par le procédé photo-Fenton

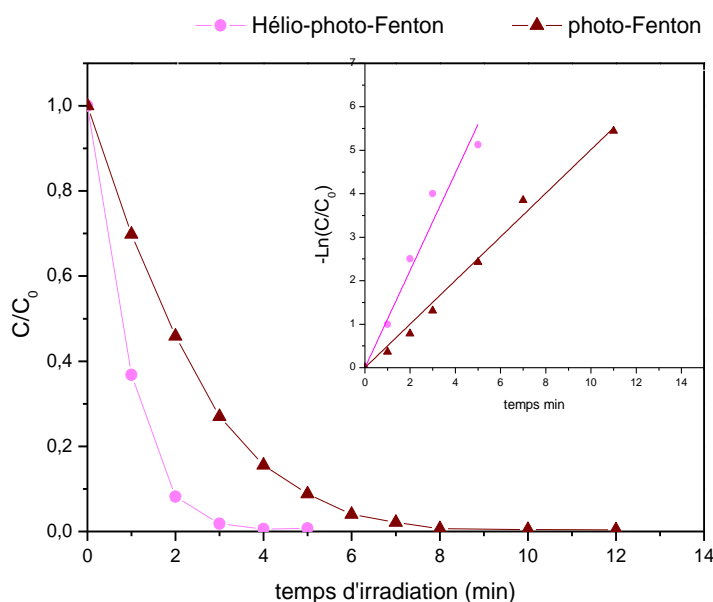


Figure V-9: Cinétique de dégradation du BB41 par le procédé photo-Fenton et héli-photo-Fenton (solaire).

$$[BB41] = 0,2 \text{ mM}, [Fe^{3+}] = 0,2 \text{ mM}, [H_2O_2] = 2 \text{ mM} \text{ et } \text{pH} = 3.$$

Le tableau V-4 regroupe, les constantes apparentes de dégradation du BB41 dans le réacteur de laboratoire (irradiation artificielle) et dans l'unité pilote CPC (irradiation solaire). Ces valeurs montrent que l'efficacité de dégradation à l'échelle pilote est plus importante. Il est difficile cependant de comparer les performances de ce réacteur au réacteur de laboratoire. Toujours est-il que de point de vue énergétique, le pilote est très intéressant. Si une différence est observée, c'est d'abord le mode de fonctionnement. Le pilote est un réacteur à circulation alors que le réacteur de laboratoire est un réacteur en batch. La nature des sources d'irradiation est différente. Le flux radiant n'est pas le même dans les deux cas, le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant les rayons UV, visible, Infrarouge et autre.

Tableau V-4: Constantes apparentes de dégradation du BB41 par procédé héli-photo-Fenton dans le réacteur de laboratoire et dans l'unité pilote.

$$[BB41] = 0,2 \text{ mM}, [Fe^{3+}] = 0,2 \text{ mM et } [H_2O_2] = 2 \text{ mM}.$$

	$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Réacteur en batch de laboratoire	0,5015	0,9948
Réacteur pilote	1,118	0,9871

Nous avons suivi la température au cours des tests photocatalytiques. Nous avons constaté une augmentation de la température du milieu réactionnel. La figure V-10 donne, l'évolution de la température au cours du traitement de la solution de BB41 sur l'unité pilote. La température peut varier de 25 à 40 °C durant le processus de dégradation. Cette augmentation de la température peut éventuellement contribuer à l'augmentation de la vitesse de photodégradation.

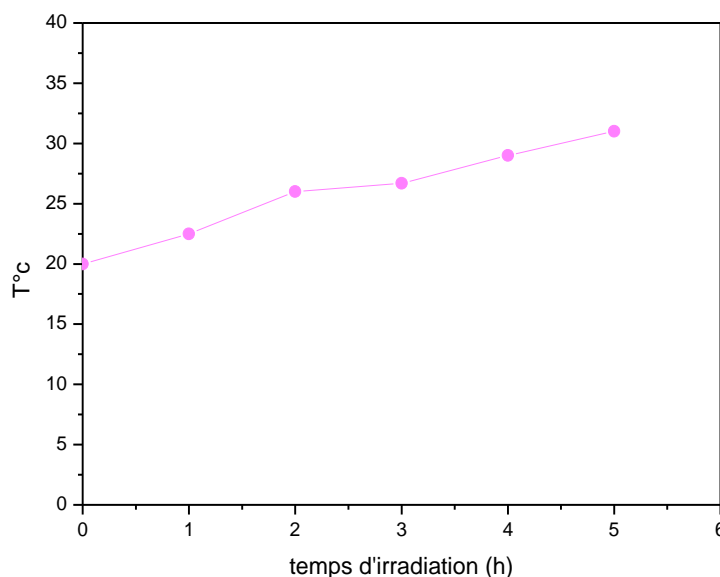


Figure V-10: Evolution de la température de la solution de BB41 au cours du traitement sur l'unité pilote (CPC). $[BB41] = 0,2 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 2 \text{ mM}$ et $pH = 3$.

V.4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses de BB41 peuvent être dégradées de façon efficace par le système UV/H₂O₂/Fe³⁺. En dehors de la réaction II.25, le rendement du système photo-Fenton est accéléré par l'apport supplémentaire de Fe²⁺ provenant des réactions II.36 et II.38. Pendant que la photolyse du complexes Fe(OH)²⁺ produit un apport supplémentaire de radicaux hydroxyles, les réactions de transfert de charges ligand-métal provoquent une diminution du COT contenu dans le système à cause de la décarboxylation des intermédiaires organiques acides.

Les rapports des réactifs [H₂O₂]/[Fe³⁺] et [H₂O₂]/[BB41] influent fortement sur l'efficacité du procédé photo-Fenton. La valeur optimale du ratio [H₂O₂]/[Fe³⁺] est propre à chaque solution à traiter, mais au-delà d'un ratio supérieur à 10 pour le système étudié, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation de radicaux •OH par le peroxyde d'hydrogène en excès [154]. Ce rapport nous a permis de dégrader une concentration de 0,2 mM en BB41 en moins de 5 mn de traitement par le procédé photo-Fenton. Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe³⁺, ni celle de H₂O₂ ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

Un des inconvénients de ce système est l'emploi d'une lumière artificielle qui peut augmenter le coût de traitement à cause de la durée de vie moyenne de la lampe et de la consommation en énergie électrique. Dans ce contexte, l'utilisation de la lumière solaire diminuerait nettement le coût du traitement, de ce fait, fournissant une étape importante vers des applications de nature industrielle [155]. L'étude de dégradation d'une solution aqueuse de BB41 sur unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que l'efficacité de dégradation à l'échelle pilote est d'autant plus importante sinon plus par rapport à celle observée dans les manipulations réalisées à l'échelle du photoréacteur de laboratoire. Nous avons confirmé que le soleil est une source de traitement des eaux usées. Ce serait un effet bénéfique pour les pays à fort taux d'ensoleillement.

Chapitre VI

Comparaison des procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et photo-Fenton. Application à un effluent réel de l'industrie de textile

Dans les conditions opératoires optimales obtenues pour la minéralisation du BB41 par les procédés électro-Fenton et photo-Fenton, nous avons étudié l'oxydation de deux autres colorants: Rouge Basique 46 (BR46) et le Jaune Basique 28 (BY28) par les procédés étudiés.

Une étude comparative a été menée pour la minéralisation d'un mélange de trois colorants étudiés par les procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et photo-Fenton. Cette étude a permis de montrer l'efficacité de chaque procédé et de calculer la quantité d'énergie consommée par chaque procédé considéré dans ses conditions optimales de dégradation.

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

VI. Comparaison des procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et photo-Fenton. Application à un effluent réel de l'industrie de textile

VI.1 Oxydation d'un mélange de colorant par le procédé photo-Fenton

La plupart des travaux réalisés sur la photodégradation des colorants concernent généralement des solutions renfermant une seule molécule de colorant. Or, les effluents industriels sont des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques et notamment plusieurs colorants.

Cette partie a pour objectif de vérifier l'efficacité des procédés d'oxydation avancée étudié dans le traitement des eaux contenant un mélange de colorants. Le Bleu Basique 41, le Rouge Basique 46 (BR46) et le Jaune Basique 28 (BY28), colorants cationiques, sont pris comme molécules modèles dans ce travail.

VI.1.1 Etude de la cinétique de dégradation

Dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment pour la dégradation d'une solution aqueuse de BB41 ($C_0 = 0,05$ mM, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$), nous avons étudié la dégradation de deux autres colorants : BY28 et BR46. La cinétique de dégradation comparative est donnée dans la figure VI-1.

Les courbes cinétiques de dégradation lors de traitement photo-Fenton de BY28 et BR46 (figure VI-1) montrent que la concentration des colorants diminue de manière exponentielle (comme celle de BB41) impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre. Par ailleurs, les trois colorants ainsi étudiés (BB41, BR46 et BY28) présentent des comportements cinétiques similaires. Dans les mêmes conditions opératoires, la dégradation de BB41, BR46 et BY28 est complétée après 5, 6 et 8 min de traitement, respectivement.

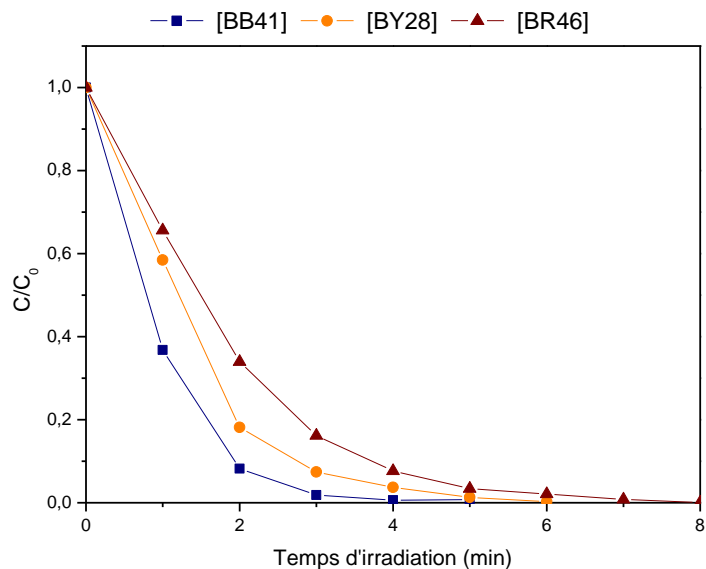


Figure VI-1: Cinétique de dégradation des trois colorants basiques BB41, BR46 et By28 en fonction du temps d'irradiation avec le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$. Conditions opératoires : pH = 3, $[Fe^{3+}] = 0,2$ mM.

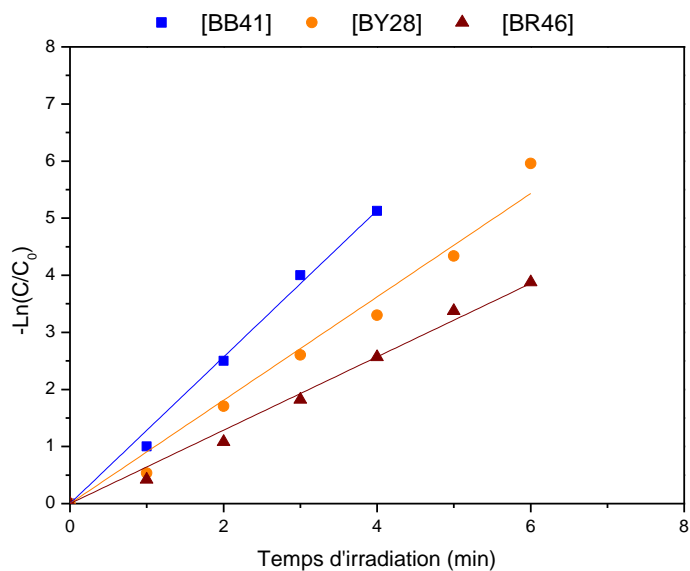


Figure VI-2: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative par des radicaux $\bullet OH$ des trois colorants BB41, BR46 et By28 en fonction du temps d'irradiation avec : $[colorant] = 0,05mM$, rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ avec $[Fe^{3+}] = 0,2$ mM.

Les résultats de la figure VI.1 en bon accord avec ceux de la figure VI.2 et les valeurs de constantes de vitesse apparentes données dans le tableau VI.1 indiquent que le BB41 est le colorant qui réagit le plus rapidement avec les $\bullet\text{OH}$, le BY28 ayant la réactivité la plus faible des 3 colorants vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

Tableau VI-1: constantes de vitesse apparentes (k_{app}) pour la dégradation des colorants BB41, BR46 et BY28 par les radicaux hydroxyles produits par le procédé photo-Fenton.

colorant	K_{app} (min^{-1})
BB41	1.283
BR46	0.905
BY28	0.642

Nous avons préparé, par la suite, une solution en utilisant les trois colorants: BB41, BR46 et BY28 avec des concentrations identiques, à savoir 0,05 mM. La solution synthétique obtenu a été traitée par procédé photo-Fenton dans les même conditions opératoires ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$). La décoloration totale de la solution a nécessité une durée de traitement de 30 min. Le suivi des concentrations des colorants par HPLC n'a pas été possible car les trois colorants ont des temps de rétention proche. Il s'avérait donc nécessaire d'effectuer la mesure du carbone organique total (COT) au cours du traitement par le procédé photo-Fenton.

VI.1.2 Etude de la cinétique de minéralisation des trois colorants : BB41, BR46 et BY28

Sous nos conditions opératoires ainsi déterminées ($C = 0,05 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$), le suivi du COT de la solution au cours du traitement des trois colorants

(BB41, BR46 et BY28) et de leur mélange a été effectuée avec une concentration pour chaque colorant de 0,05mM. Les résultats sont représentés sur la figure VI-3.

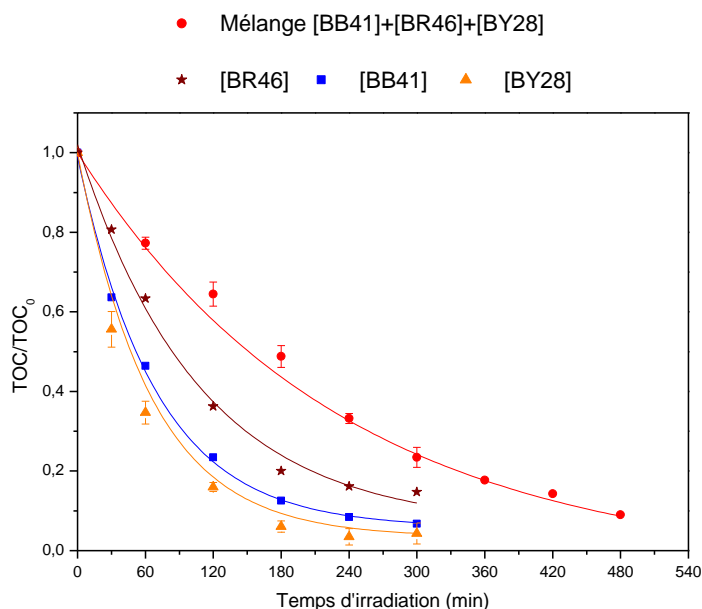


Figure VI-3: Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation lors du traitement par procédé photo-Fenton des trois colorant et de leur mélange.

$$[Colorant] = 0,05 \text{ mM}, [Fe^{3+}] = 0,2 \text{ mM} \text{ et } [H_2O_2] = 2 \text{ mM}.$$

Ces courbes montrent que la variation du COT, aussi bien pour les trois colorants traités séparément que leur mélange, suit une décroissance exponentielle au cours du temps, ce qui laisse présager une cinétique de premier ordre.

Le taux de minéralisation est de l'ordre de 93% pour le BB41, 85% pour le BR46 et de 95% pour le BY28 pour une durée de traitement de 5 heures. Par ailleurs, le taux de minéralisation d'une solution formée par un mélange des trois colorants est de 77% (concentration initiale en colorant 3 fois plus grande) après 5 h de traitement. Et comme nous pouvons le voir sur la figure VI-3, le mélange nécessite un temps de traitement plus long pour atteindre un taux de minéralisation de 91% (8h d'irradiation).

VI.1.2.1 Influence de la concentration des ions ferriques

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé photo-Fenton, nous avons fait varier la concentration des ions ferriques de 0,2 à 1 mM pour une concentration constante du peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure VI-4. Nous constatons qu'une augmentation de la concentration des ions ferriques de 0,2 à 0,6 mM augmente le taux d'abattement du COT. Toutefois, au-delà de cette concentration ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,6 \text{ mM}$), la concentration de Fe^{3+} devient limitante. Le pourcentage du COT est de l'ordre de 84% après 5 heures d'irradiation avec 0,6 mM de Fe^{3+} contre 77% avec 0,2mM. Toutefois, on obtient des taux de minéralisation très proches à la fin d'une durée de traitement de 7 h,

En effet, la diminution de l'abattement du COT lors de l'augmentation de la concentration du catalyseur peut s'expliquer par la présence des réactions parasites (IV-5-7) entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles au détriment de la réaction de Fenton dans le milieu.

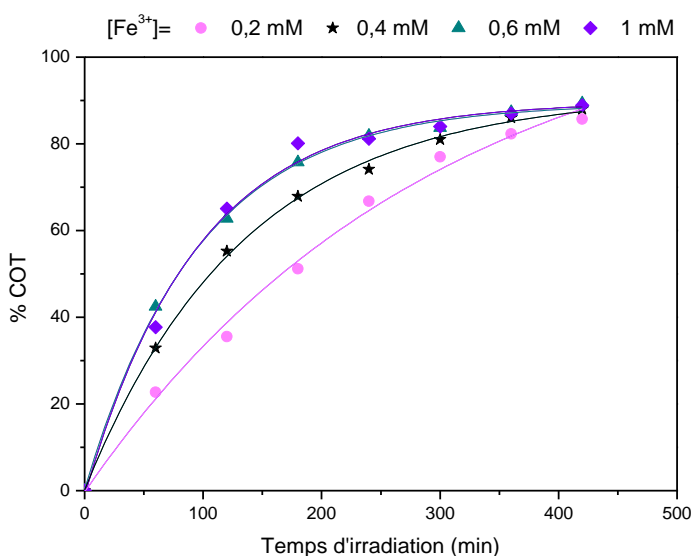


Figure VI-4 : Abattement du COT pour différentes concentrations du fer (III) en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'un mélange de colorant BB41, BR46 et BY28. $C_0 = 0,05 \text{ mM}$, $(\text{COT}_0 = 32 \text{ mg L}^{-1})$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $V = 1,4 \text{ L}$.

VI.1.2.2 Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$

L'influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de minéralisation d'une solution contenant initialement 0,05 mM de chacun des 3 colorants a été étudiée en fonction du temps d'irradiation en fixant la concentration de Fe^{3+} à 0,6 mM. L'évolution de l'abattement du COT en fonction du temps d'irradiation, pour deux rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ (10 et 20) est représentée par la figure VI-5.

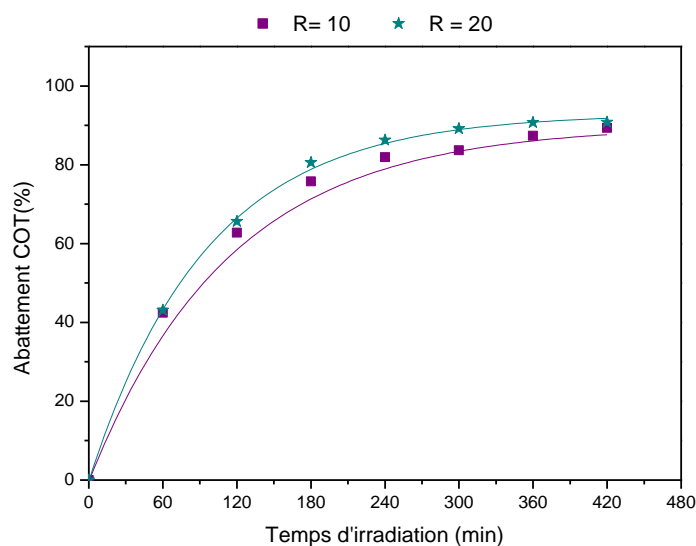


Figure VI-5: Evolution de l'élimination du COT pour différents rapports $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'un mélange ce colorant. $C_0 = 0,05$ mM, $(COT_0 = 32$ mg $L^{-1})$, $[Fe^{3+}] = 0,6$ mM, $pH = 3$, $V = 1,4$ L.

Cette figure montre que la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et le rapport R sont des variables critiques dans le procédé photo-Fenton. En effet, l'augmentation de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène de 6 ($R = 10$) à 12 mM ($R = 20$) à une concentration constante de Fe^{3+} (0,6 mM) engendre une amélioration de l'efficacité du procédé photo-Fenton. Après 5 h d'irradiation, le taux d'abattement du COT augmente de 84 à 90%. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [148, 150] où il a été démontré que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène améliore l'efficacité du procédé photo-Fenton.

VI.1.2.3 Influence du mode d'ajout des réactifs

L'ajout de H_2O_2 se fait le plus souvent en une seule fois, en tout début de réaction. Mais il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, ceci afin de limiter l'excès de peroxyde d'hydrogène dans la solution, et donc la consommation en radicaux hydroxyles par les réactions parasites qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue de peroxyde d'hydrogène. Ainsi nous avons testé l'effet du mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène pour la dégradation d'un mélange de colorants.

Nous avons fixé la concentration des ions ferriques à 0,6 mM et celle du peroxyde d'hydrogène à 12 mM en effectuant deux modes d'ajout différent. Pour la première expérience en une seule dose et pour la deuxième en divisant la quantité totale (identique à celle de 1^{ère} expérience) du peroxyde d'hydrogène en 6 dose (chaque une demi heure) durant les 3 premières heures, les résultats obtenus sont schématisés sur la figure suivante.

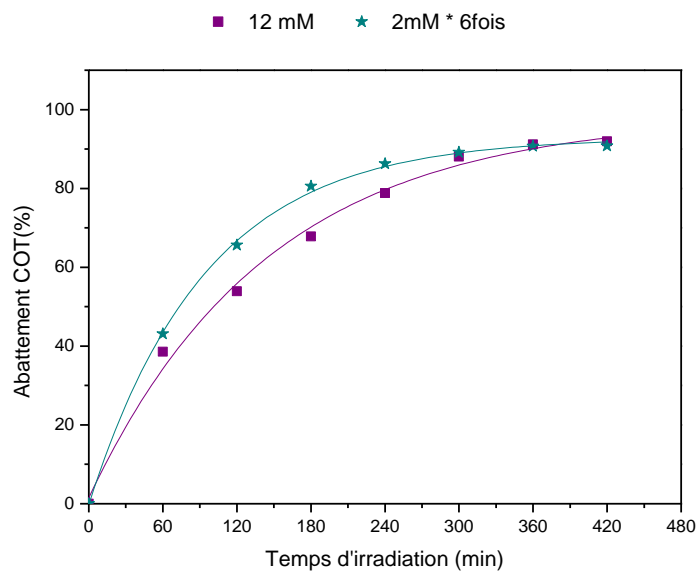


Figure VI-6 : Effet du mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène sur la minéralisation d'un mélange de colorant par le procédé de photo-Fenton.

$C_0 = 0,05 \text{ mM}$ ($COT_0 = 32 \text{ mg L}^{-1}$), $[Fe^{3+}] = 0,6 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$, $pH = 3$, $V = 1,4 \text{ L}$.

Pour les différents modes d'ajout du peroxyde d'hydrogène, le taux d'abattement du COT atteint 92 et 91 % respectivement, au bout de 7 h de traitement. Ceci montre que la minéralisation est presque totale quelque soit le mode d'injection dans nos conditions expérimentales.

VI.1.3 Suivi de la formation des ions inorganiques : sulfate et nitrate

Le processus de minéralisation des colorants azoïques sulfonés implique leurs conversions en dioxyde de carbone et ions minéraux provenant de leurs atomes de soufre et d'azote. Par ailleurs, des travaux antérieurs [158-160] ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre libèrent les ions NO_3^- et SO_4^{2-} au cours du processus de minéralisation par les POA. Ce comportement a été vérifié dans ce travail par la dégradation d'un mélange de colorants (BB41+ BR46+BY28). Ainsi, la libération des ions nitrate et sulfate pendant le traitement photo-Fenton est déterminée par chromatographie ionique. L'évolution de ces ions lors de l'électrolyse d'une solution de colorant dans les conditions optimales de minéralisation, est représentée sur la figure VI-7.

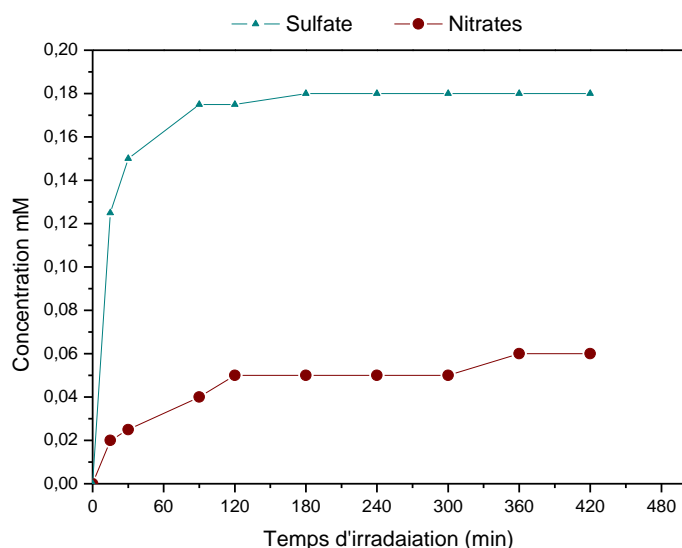


Figure VI-7 : Evolution des ions nitrates et sulfates lors de la minéralisation d'un mélange de colorant par le procédé photo-Fenton.

$$C_0 = 0,05 \text{ mM } (COT_0 = 32 \text{ mg L}^{-1}), \text{ pH} = 3, V = 1,4 \text{ L.}$$

-La libération des ions SO_4^{2-} suit presque celle de l'abatement du COT au cours du traitement. Elle est très rapide jusqu'à 120 min, au-delà, l'évolution devient lente.

-La libération des ions NO_3^- avec le temps est relativement lente par rapport à celle des ions sulfates. Toutefois, l'apparition des ions NO_3^- est perceptible dès les premières minutes de traitement.

VI.2 Minéralisation du mélange de colorants par le procédé électro-Fenton

Les conditions optimales déterminées pour la minéralisation du colorant Basique Bleu 41 par le procédé électro-Fenton ont été appliquées pour la dégradation de trois colorants à savoir le BB41, BR46 et BY28. L'analyse du carbone organique total nous a permis de suivre quantitativement l'évolution de la matière organique des solutions aqueuses de ces trois colorants au cours de l'électrolyse à courant constant (figure VI-8). Ces trois colorants manifestent des comportements cinétiques similaires. En effet, au cours du traitement, il y a diminution exponentiel et rapide du COT. Le taux de minéralisation est de l'ordre de 93% pour le BB41, 82% pour le BR46 et de 73% pour le BY28 pour une durée de traitement de 6 h.

Par ailleurs, la courbe de cinétique de minéralisation d'une solution formée par un mélange des trois colorants présente la même allure (figure VI-9). Le taux de minéralisation est de 77% après 4 h de traitement mais atteint 81% après 6 h d'électrolyse.

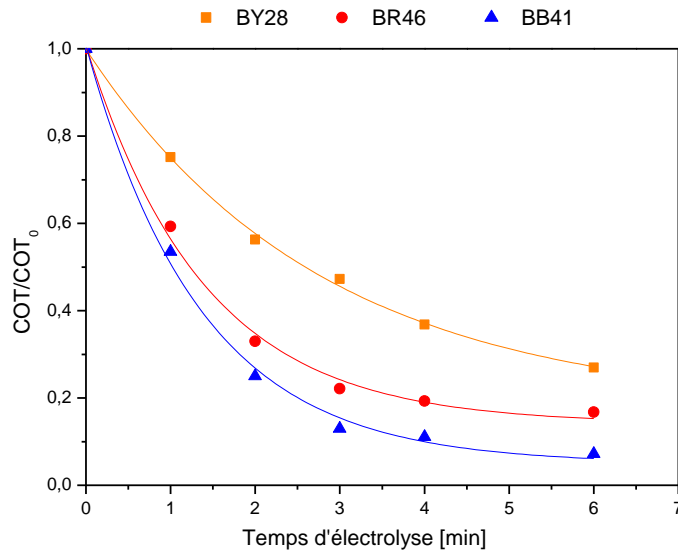


Figure VI-8: Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton des trois colorant. $[Colorant] = 0,05 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$.

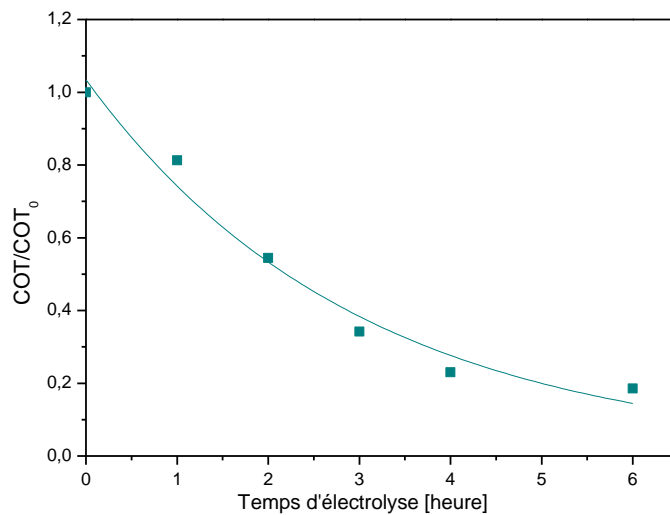


Figure VI-9: Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un mélange de trois colorant BB41, BR46 et BY28.

$[Colorant] = 0,05 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$.

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé électro-Fenton est efficace pour la dégradation des colorants textile. On constate que la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement puis elle s'atténue. En effet, au début du traitement, les colorants et leurs dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation vis-à-vis des radicaux hydroxyles. D'autre part, ce ralentissement peut être dû à la formation de complexes ferro- et /ou ferri- avec ces acides qui sont stables. Ces hypothèses ont été reportées par Brillas et al. [7, 161, 150] et Oturan et al. [9, 91, 139] en étudiant la dégradation de différents polluants organiques par procédé électro-Fenton.

VI.3 Comparaison des procédés d'oxydation avancée mis en jeu dans ce travail

Nous avons souhaité conclure ce travail par une comparaison des POA utilisés : électro-Fenton et photo-Fenton dans le cas de la minéralisation d'un mélange de colorants. Ainsi une solution a été traitée dans les conditions optimales de chaque procédé. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI-10.

Il ressort de cette figure que la minéralisation du mélange de colorants est presque totale avec les deux POA appliquées dans cette: électro-Fenton et photo-Fenton. Le taux de minéralisation obtenu en fin de traitement est respectivement de l'ordre de 83% et 91%.

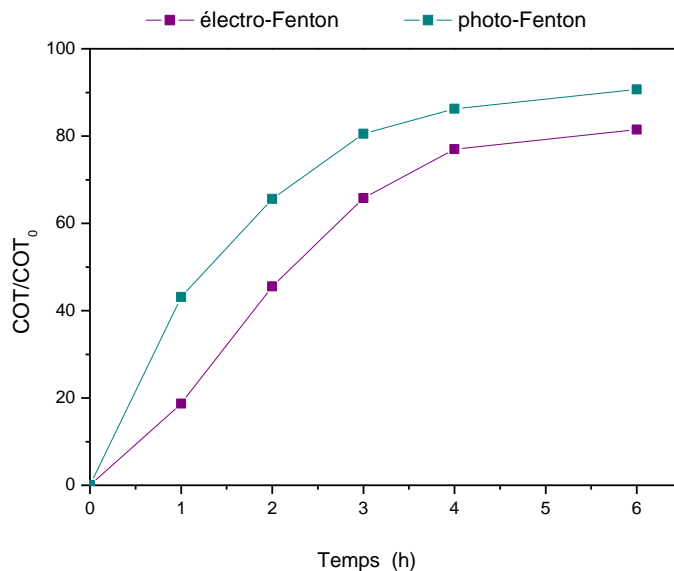


Figure VI-10: Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'un mélange de colorants ($COT_0 = 35 \text{ mg CL}^{-1}$) par les procédés d'oxydation avancée :

Electro-Fenton : $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$.

Photo-Fenton : $[Fe^{3+}] = 0,6 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$

En revanche, le procédé photo-Fenton s'est avéré le plus rapide au début du traitement. En effet, le taux de minéralisation en terme d'abattement du COT atteint plus de 65% après seulement 2 heures d'irradiation. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la production des radicaux hydroxyles est maximale au début du traitement.

VI.4 Estimation de l'énergie électrique appliquée

Un grand effort scientifique a été mené par plusieurs groupes de recherche pour étudier une grande variété de techniques de traitement. En revanche, un manque d'information est remarquable sur l'évaluation de coût et du choix approprié pour le traitement des eaux usées issues des industries.

Un nombre de facteurs importants tels que l'économie, la qualité des effluents, coûts, etc., jouent un rôle essentiel dans la sélection de la technologie de traitement des

déchets. En générale, la consommation d'énergie électrique dans les POA dépend d'un nombre de facteurs expérimentaux (Type de polluant à traiter, la configuration du réacteur, et le type de source de lumière utilisée, etc...) et, par conséquent, la détermination de l'énergie électrique nécessaire devient importante.

Cette étude nous a permis de comparer les deux procédés et de les valoriser. Ainsi, dans les conditions opératoires optimales définies dans les paragraphes précédents, nous avons essayé d'évaluer l'énergie électrique spécifique E_{Es} , exprimée en $kWh.m^{-3}$. Cette grandeur est définie comme le nombre de kWh d'énergie électrique nécessaire pour réduire la concentration du polluant pour un ordre de grandeur de moins de 90% par m^3 de solution [162].

Les valeurs E_{Es} (équation VI-1) ont été obtenues à partir de l'inverse de la pente de la courbe de $\log COT_0/COT$ en fonction de l'énergie électrique appliquée $E_{Appliquée}$ [163, 164]. $E_{Appliquée}$ (équation VI-2) a ainsi été calculée à partir des puissances électriques consommées par les POA étudiées. Les consommations liées aux systèmes secondaires comme la pompe de recirculation et les consommations des réactifs chimiques supplémentaires (H_2O_2 , catalyseur) n'ont pas été prises en compte

Le calcul de l'énergie consommée durant le traitement est déterminé à partir de la relation suivante [162].

$$\text{Energie électrique spécifique (} kWh.m^{-3} \text{)} : E_{Es} = \frac{E_{Appliquée}}{\log \frac{COT_0}{COT_t}} \quad (VI-1)$$

$$\text{avec} \quad E_{Appliquée} = \left[\frac{P \cdot \Delta t \cdot 1000}{V} \right] \quad (VI-2)$$

P : puissance électrique en kW, Δt la durée du traitement (h), V le volume du réacteur (L).

- Pour le procédé électro-Fenton, la puissance électrique est représentée par la relation suivante [165]:

$$\text{Puissance électrique (W)} : P = U \times I$$

où U représente la tension entre les deux électrodes (V), I l'intensité du courant appliqué (A).

- Pour le procédé photo-Fenton, la puissance de la lampe UV_{254 nm} donnée par le fabricant (40 W) nous conduit à estimer l'énergie électrique nécessaire pour l'irradiation de système UV_{254 nm}.

Les figures VI-11 et VI-12 représentent les quantités d'énergies électriques consommées pour le traitement de 1 m³ d'une solution contenant BB41 et un mélange de colorants (BB41, BR46 et BY28) respectivement avec les deux procédés étudiés à différents temps de traitement.

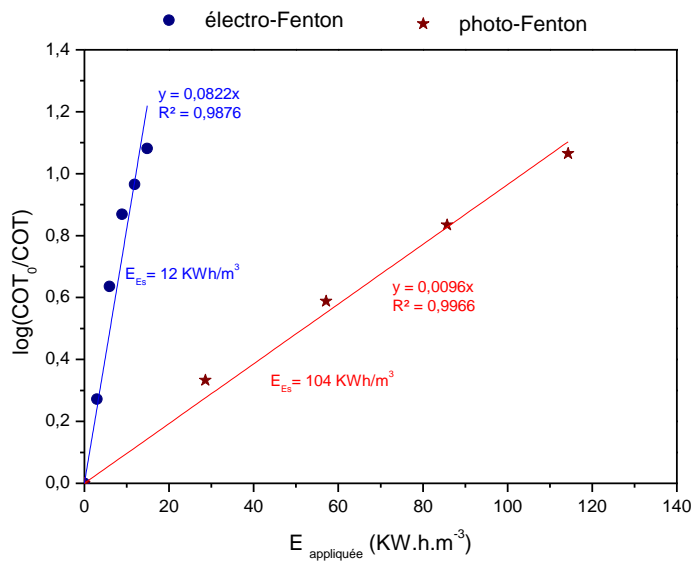


Figure VI-11 : Energie appliquée spécifique pour la minéralisation d'une solution de BB41 par les procédés électro-Fenton et photo-Fenton. [BB41]= 0,05 mM.

Electro-Fenton : $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$.

Photo-Fenton : $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$ et $[H_2O_2]/[BB41] = 40$

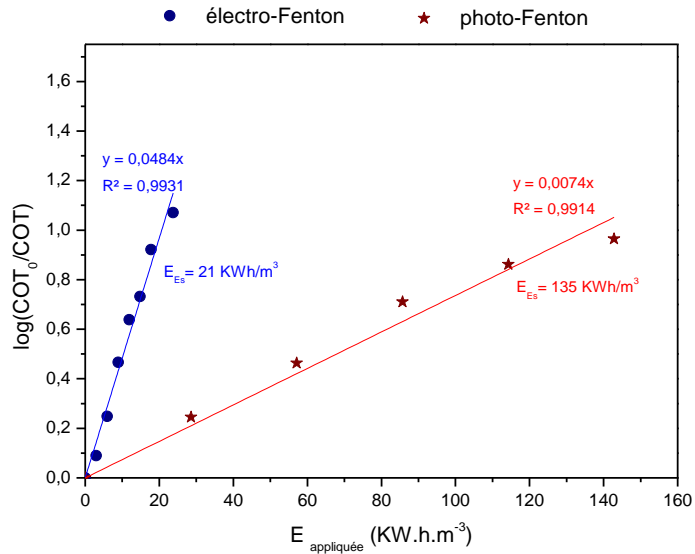


Figure VI-12 : Energie appliquée spécifique pour la minéralisation d'un mélange de colorants $COT_0 = 35 \text{ mg L}^{-1}$. Electro-Fenton : $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$.

Photo-Fenton : $[Fe^{3+}] = 0,6 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mM}$

Le procédé électro-Fenton consomme 21 kWh.m^{-3} pour la minéralisation presque complète d'une solution de mélange des trois colorants (BB41, BR46 et BY28) alors que le procédé photo-Fenton utilise 135 kWh.m^{-3} pour minéraliser la même solution.

Le tableau IV-2 résume la quantité d'énergie électrique consommée pour le traitement de 1 m^3 de la solution du mélange de colorants à différents temps de traitement. Nous constatons que 90% de minéralisation a été obtenu au bout de 6 h d'irradiation avec une consommation d'énergie électrique spécifique de 135 kWh.m^{-3} . Ainsi, il serait plus économique d'arrêter le procédé et de terminer la minéralisation par un procédé conventionnel. En revanche, ces résultats montrent que le procédé photo-Fenton, malgré qu'il permette de minéraliser la presque totalité de la matière organique, consomme une quantité d'énergie la plus élevée.

Tableau VI-2 : quantité d'énergie électrique appliquée

Δt (h)	Photo-Fenton		Electro-Fenton	
	% COT _{mélange}	E (kWh m ⁻³)	% COT _{mélange}	E (kWh m ⁻³)
1	43,11	28,57	18,73	2,97
2	65,62	57,14	43,56	5,94
3	80,53	85,714	65,81	8,91
4	86,24	114,28	77,00	11,88
6	90,71	171,43	81,46	17,82
8	92.01	228,57	84,60	23,76

La minéralisation de 1 m³ de la solution du mélange de colorants dans les conditions optimales de traitement (COT₀= 35 mg L⁻¹) nécessite une quantité d'énergie de 135 kWh/m³ comparée à 21 kWh/m³ pour le procédé d'électro-Fenton.

VI.5 Traitement d'un effluent réel de textile par procédé électro-Fenton

L'efficacité du procédé électro-Fenton a été vérifiée dans ce travail par la minéralisation presque totale de différents colorants étudiés (BB41, Br46 et BY28). Par conséquent, nous avons appliqué ce procédé au traitement d'un rejet industriel issu de l'industrie textile en Algérie (société Fuital). L'électrolyse a été effectuée dans les conditions opératoires (figure VI-13). En effet, après 10 heures d'électrolyse par le procédé électro-Fenton, environ 94% du COT initial ont été minéralisés dans les conditions opératoires appliquées.

Dans le but de réduire la durée de traitement, nous avons augmenté l'intensité du courant de 225 mA à 500 mA. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VI-3. Ces

résultats montrent que l'augmentation de l'intensité du courant n'améliore pas la minéralisation du rejet dans nos conditions expérimentales, ce qui confirme encore la valeur du courant optimal déterminée lors des essais préliminaires à savoir 225 mA.

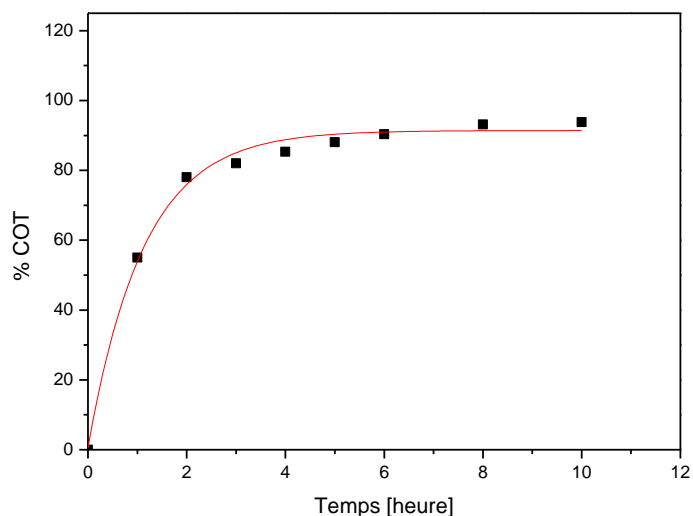


Figure VI-13: Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un rejet réel de textile.

$[COT]_0 = 118,3 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 3$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $I = 225 \text{ mA}$

Tableau VI-3 : Abattement du COT pour la minéralisation d'un rejet réel par électro-Fenton. $pH = 3$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ m}$, $[COT]_0 = 118,3 \text{ mg C L}^{-1}$.

Δt (h)	225 mA	350 mA	500 mA
2	78,01	77,54	75,44
4	85,34	86,09	81,89
6	90,36	89,12	84,85
8	93,18	92,30	90,03
10	93,83	93,40	92,15

VI.6 Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie montrent que les solutions aqueuses contenant différents colorants peuvent être dégradées de façon efficace par les deux procédés appliqués dans cette étude (photo-Fenton et électro-Fenton). Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ ainsi que la concentration d'ions ferriques et du peroxyde d'hydrogène ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 20 à une concentration fixe de Fer (III) égale à 0,6 mM permet d'atteindre un abattement du COT d'environ 91% au bout de 7 heures de traitement. Au-delà de ce rapport, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès. Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe^{3+} , ni celle de H_2O_2 ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

Par ailleurs, une étude de minéralisation d'un mélange de trois colorants a été réalisée par le procédé électro-Fenton. Le taux d'abattement du COT obtenu après 6 h d'électrolyse est supérieur à 81%. Il est à noter que la cinétique de minéralisation est significativement plus rapide au début du traitement.

Nous avons calculé la quantité d'énergie électrique spécifique relative à chaque procédé. La minéralisation de 1 m^3 de la solution du mélange dans les conditions optimales de traitement ($COT_0 = 35\text{ mg L}^{-1}$) nécessite une quantité d'énergie de 135 kWh/m^3 contre 21 kWh/m^3 pour le procédé d'électro-Fenton. Bien que le procédé photo-Fenton permette d'atteindre des taux d'abattement de la matière organique relativement élevés, l'utilisation de la lumière artificielle UV rend le coût du traitement assez élevé.

Le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie de textile par le procédé électro-Fenton avec une anode de platine a permis d'obtenir la minéralisation presque totale du rejet initial (94% du COT initial ont été éliminés). Le procédé électro-Fenton peut être ainsi appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets industriels.

CONCLUSION GENERALE

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

Ces deux procédés d'oxydation améliorent significativement les rendements de minéralisation par rapport au procédé de Fenton par la génération catalytique de fer ferreux pour le procédé photo-Fenton ou par la régénération continu du réactif de Fenton dans le milieu à traiter pour le procédé électro-Fenton.

L'étude de dépollution des solutions de Basic Bleu 41 par le procédé électro-Fenton, montre que la cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Une augmentation de la concentration en catalyseur (dans le cas d'ions fer ferriques) diminue la cinétique de dégradation vu que l'excès des ions Fe^{2+} piège les radicaux hydroxyles. Une élévation du courant d'électrolyse engendre une augmentation de la vitesse de dégradation et de minéralisation. Mais le calcul d'efficacité de courant indique que cette accélération trouve ses limites dans l'évolution des réactions secondaires, ainsi, des courants supérieurs à 225 mA sont à écarter dans nos conditions expérimentales, car trop consommateurs d'énergie électrique sans apport supplémentaire du rendement de traitement.

Les résultats de l'étude de la minéralisation des trois colorants pris individuellement ou en mélange ont montré que le COT diminue exponentiellement au cours du traitement

par procédé électro-Fenton, ce qui prouve la capacité de cette technique à dépolluer les effluents chargés de matière organique et entre autres, les colorants de textile. En effet, les taux de minéralisation obtenus après 6 h d'électrolyse par procédé électro-Fenton de trois colorants étaient de 93, 82 et 73% pour le BB41, BR46 et BY28 respectivement, alors que dans le cas de leur mélange, le taux de minéralisation était de l'ordre de 81% au bout de 6 h de traitement.

L'étude de l'oxydation du Basic Bleu 41 par le procédé photo-Fenton (système UV/Fe³⁺/H₂O₂) montre que le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation des doses des réactifs. Le rapport des réactifs $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et le rapport $[Fe^{3+}]/[substrat]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de colorant et sur le taux de minéralisation. Les taux de minéralisation obtenus par le procédé photo-Fenton sont de l'ordre de 93% pour le BB41, 85% pour le BR46 et de 95% pour le BY28 pour une durée de traitement de 5 heures avec un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ égale à 10 et $[Fe^{3+}]/[substrat]$ égal à 40.

Une optimisation du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ ainsi que la concentration des ions ferriques et celle du peroxyde d'hydrogène a été étudiée pour la minéralisation d'un mélange de colorants. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de $R = 20$ avec une concentration fixe de Fe³⁺ de 0,6 mM permet d'atteindre un abattement du COT de l'ordre de 94% au bout de 5 heures.

La comparaison des performances des procédés d'oxydation avancés photo-Fenton et électro-Fenton par l'estimation de l'énergie électrique consommée montre que les procédés photo-Fenton et électro-Fenton permettent d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 90% et 80% respectivement. Du point de vue énergétique, le procédé électro-Fenton semble être favorisé avec une faible consommation d'énergie de l'ordre de 21 $kW h m^3$ contre 135 $kW h m^3$ pour le procédé photo-Fenton qui est due à l'utilisation de la lumière UV artificiel. Pour palier à ce problème, l'énergie solaire peut être utilisée comme source gratuite d'énergie lumineuse.

En effet, l'oxydation du colorant BB41 par le procédé hélio-photo-Fenton (photo-Fenton solaire) sur unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que l'efficacité de dégradation est plus importante par rapport à celle observée dans les manipulations réalisées avec une lumière artificielle. Ce procédé s'inscrit dans une perspective de développement durable et son fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable.

Toutefois, le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie de textile par le procédé électro-Fenton avec une anode de platine a permis d'obtenir la minéralisation presque totale du rejet initial (94% du COT initial ont été éliminés). Le procédé électro-Fenton peut être ainsi appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets industriels.

Références bibliographiques

1. Murray, C.A. et Parsons S.A., "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes", *Chemosphere*, V. 54, (2004), 1017-1023.
2. Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort S.D., "Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation", *Chemosphere*, (1998), V. 36, 1849-1865.
3. Liou, M.J., Lu, M.C., Chen, J.N., "Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes", *Water Res.*, (2003), V. 37, 3172-3179.
4. Oturan, M.A., "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D", *J. Appl. Electrochem.*, (2000), V. 30 , 477-478.
5. Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E., "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid", *J. electroanal. Chem.*, (2003), V. 557, 135-146.
6. Park, H., Choi, W., "Visible light and Fe(III)-mediated degradation of acid orange 7 in the absence of H₂O₂", *J. Photochem. Photobiol.,A: Chem.*, (2003), V.159, 214-247.
7. Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P-L. "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-fenton using a boron-bored diamond electrode", *Electrochim. Acta.*, (2004), V. 49, 4487-4496.
8. Guivarch, E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., "Degradation of azo dyes in water by electron-Fenton process", *Environ. Chem. Lett.*, (2003), V.1, 38-44.
9. Kesraoui-Abdessalem, A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M. A., "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", *Appl. Catal. B: Environ.* (2007), V. 78, 334-341.
10. Lin, S, Lin, C, Leu, H., "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation", *Wat Res.*, (1999), V. 3 , 1735-1741.
11. Silva, D.N, Zagatto, P.J, Guardani, R, Nascimento, C.A., "Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent", *Brazilian Arch.Biolo. Technol.*, (2005), V. 48 , 257-265.
12. Yardin, G, Chiron, S., "Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin", *Chemosphere*, (2006) , V. 62 , 1395-1402.
13. Sperandio, M., "Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées", Thèse de doctorat Génie des Procédés, INSA, Toulouse , 1998.
14. Bassompierre, C., "Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.

15. Boudrant, J., Corrieu, G., Coulet, P., "Capteurs et mesures en biotechnologie", Lavoisier. Paris, : s.n., (1994).
16. Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, (CAR/PP), (2002).
17. Benbekhma, A., "Influence de l'ennoblissement des articles de coton sur le dégagement du formaldéhyde". Thèse de Doctorat Université M'hamed Bougara Boumerdès. 2008.
18. Pagga, U., Brown, D., "The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests", *Chemosphere*, V.15, n°4, (1986), 479-491.
19. Capon, M., Courilleu, V., Valette, C., "Chimie des couleurs et des odeurs", Nantes, : s.n., (1999).
20. Zhenwang, L., Zhenlu, C., Jianyan, L., "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism", Rome : 15th World Conference on Non-Destructive Testing, (October 2000). V. 15-21 ,.
21. Guivarach, E., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-vallée, (2004).
22. Colour Index, "Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists"., 4th edition. Bradford and Research Triangle Park, NC, (2002).
23. Okawara, M., Kitao, T., Hirashima, T., and Matsuoka, M.,. Kodansha, "Organic Colorants", Tokyo :A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications, (1988).
24. Barclay, S., Buckley, C., "Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production". The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African : Water Research Commission, (Janvier 2000), V. 1.
25. Kurbus, T., Slokar, Y.M., Le marechal, a.m., "The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II". *Dyes Pigments*, (2002), V. 2, n° 5, 467-78,.
26. Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A. L. C., "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant",. *Color.Technology*. (2000), V.116, 352-358.
27. Vendevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., "Treatment and creuse form the textile wet-processing industry: review of emerging technologies.", *J. Chem. Techn. Biotechn.*, (1998), V.72, 289-302.
28. Taylor, J.S. et Jacobs, E.P., "Water treatment membrane processes" New York : McGraw-Hill. (1996), V. 9, 01-9.

29. Calabro, V., Pantano, G., Kang, R., Molinari, R., Drioli, E., "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis", *Desalination*, (1990), V.78, n° 2, 257-277.
30. Van der bruggen, B., Lejon, L., Vandecasteele, C., "Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes". *Environ. Sci. Techn.*, 2003, V. 37, n° 17, 3733-3738.
31. Anselme, C., Jacobs, E.P., "Water treatment membrane processes". New York : McGraw Hill Mallevalle. (1996), 401-1087.
32. Raghavacharya, C., "Colour removal form industrial effluents – a comparative review of available technologies". *Chem. Eng. World*, (1997), V.32, 53-54.
33. Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C. , "Decolorization of wastewater". . *Crit. Rev. Envrin. Sci.Technol.* (2000), V. 30, n° 4, 449-505.
34. Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De heyder, B., "Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge", *J. Hazard. Mat. B*, (2003), 91-106.
35. Hamada, K., Nishizawa, M., Yoshida, D., Mitsuishi, M., "Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions", *Dyes and Pigments*, (1998), V. 36, 313-322.
36. Adnosinda, M., Martins, M., Nelson, L.J.D., Queiroz M.J., "Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes", *Chomosphere*. (2003), V. 52, 967-973.
37. Lopez, C., Valade, A.G., Combourieu, B., Mielgo, I., Bouchon, B., Lema, J.M., "Mechanism of enzymatic degradatio of the azo dye orange II determined by exsitu 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry", *Anal. Biochem.*, (2004), V. 335, 135-149.
38. Loehr, R.C., "Pollution control for agriculture", New York, NY, (1997). 382.
39. Glaze, W., Chapin, D., "The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci. Eng.*, (1987), V. 9, 335-342.
40. Andreozzi, R., Caprio, V., Insol, A., Marotta, R., "Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery", *Catal. Today*, (1999), V.53, 51-59.
41. Buxton, G.V, Greenstock, C.L, Helman, W.P and Ross, A.B., "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution", *J Phys Chem Ref Data*, (1988), V.17, n° 2, 513-759.
42. Karam, L.R., Bergtold, D.S., Simic, M.G., "Biomarkers of HO• radicals damage in-vivo", *Free Radic. Res.*, (1991), V.12, 11-16.
43. Fenton H.J.H., "Oxidation of tartaric acid in the presence of ion", *J. Chem. Soc.*, (1894), V. 65, 899-810.
44. Haber, F., Weiss, J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. Roy. Soc. A.*, (1934), V. 147, 332-351.
45. Lai, C.S., et Piette, L.H., "Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent", *Tetrahedron Lett.*, (1979), V. 9, 775-778.

46. Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide". *Nature*. (1949), V.163, 692-694.
47. Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction", *Trans. Faraday Soc.*, (1951), V.47, 591-616.
48. Bray, W.G., Gorin, M., "Ferryl ion, a compound of tetravalent iron", *J. Am. Chem. Soc.*, (1932), V. 54, 2124-2125.
49. Lopez-Cueto, G., Ostra, M., Ubide, C., Zuriarrain, J., "Fenton's reagent for kinetic determinations", *Anal. Chim. Acta.*, (2004), V.515, 109-116.
50. Venkatadri, R., Peters, R.W., "Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis", *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, (1993), V. 10, 107-131.
51. 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.*, (1998), V. 22, 263-268.
52. De Laat, J., Le, G.T., Legube, B., "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂", *Chemosphere*, (2004), V.55, 715-723.
53. Wardman, P. et Candeias, L.P., "Fenton Centennial Symposium. Fenton chemistry: An introduction", *Radiation Research*, (1996), V. 145, 523-531.
54. Croft, S., Gilbert, B.C., Lindsay, Smith, J.R., Whitwood, A.C., "An E.S.R. investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe(II) and H₂O₂ in aqueous solution. Direct evidence for the formation of the hydroxyl radical", *Free Rad. Res. Comms.*, (1992), V. 17, n° 1, 21-39.
55. Gallard, H., "Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III)", Thèse de l'Université de Poitiers, (1998).
56. Walling, C., Weil, T., "Fenton's reagent revisited", *Int J. Chem Kinet.*, (1974), V. 6, 507-516.
57. De Laat, J., Galard, H., De Laat, J., Gallard, H., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling", *Environ Sci Technol.*, (1999), V.33, 2726-2732.
58. Gozzo, F., "Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates" *J. Mol.Catalysis A: Chem.*, (2001), 171, 1-22.
59. Smith, R.M., Martell, A.E., "Critical stability constants", New York: Plenum Press, (1976).
60. De Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., "Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent" *Chemosphere*, (2001), V. 45, 85-90.

61. Edwards, J.O. et Curci, R., « Fenton type activation and chemistry of hydroxyl radical ». *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, ed. G. Strukul (The Netherlands: Kluwer Academic Publishers), (1992), 97-151.
62. Walling, C. et Johnson, R.A., « Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics ». *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), V. 97, 363-367.
63. Flottron, V., " La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques". thèse de Doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. (2004).
64. Metelitsa, D.I., « Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds ». *Russ. Chem. Rev.*, (1971), V. 40, 563-577.
65. Bielski, B.H., Cabelli, D.E., Aruda, R.L., et Ross, A.B., « Reactivity of HO₂[•]/ O₂^{•-} radicals in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Reference Data*, (1985), V. 14, 1041-1077.
66. Le, T.G., De Laat, J., Legube, B., "Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂", *Wat. Res.*, (2004), V. 38, 2383-2394.
67. Tang, W.Z., Huang, C.P., "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent", *Environ. Sci. Technol.*, (1996), V. 17, 1371-1378.
68. Sanz, J., Lombrana, J.I., De Louis, A.M., Ortueta, M., Varona, F., "Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater", *Environ. Chem. Lett.*, (2003), V.1, 45-50.
69. He, F., Le, L.-C., "Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process", *J. Zhejiang Univ.*, 2004, V.5, 168-205.
70. Kuo, C.Y. et Lo, S.L., « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, (1999), V. 38, 2041-2051.
71. Pignatello J.J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, (1992), V. 26, 944-951.
72. Qiang, Z., Chang, J.H., Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes". *Water Res.*, (2003), V.37, 1308-1319.
73. Safarzadeh-Amiri A, Bolton R.J and Cater R.S. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water.. *Solar Energy*. 1996., Vol. V. 56, 439-443.
74. Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., "Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent", *J. Agric. Food Chem.*, (2001), V. 49, 1873- 1880.
75. Kelley, R.L., Gauger, W.K., et Srivastava, M.S., « Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons », *Gas Oil Coal Environ. Biotechnol.*, (1991), V. 3, n°3, 105-120.
76. Diagne, M., "Etude de dégradation par oxydation avancée électrochimique et photochimique de pesticides organophosphorés : Application à la dégradation du parathion méthyle et de l'acéphate en milieu aqueux", Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, (2006).

77. Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N., Pinson, J., "Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method", *Pestic. Sci.*, (1999), (2004), V.55, 558-562.
78. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., " Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", *Appl. Catal. B: Environ.*, (2008), V.83, 140-149.
79. Da Pozzo, P., Ferrantelli, C., and Petrucci, E., "Oxidation efficiency in the electro-Fenton process", *J. Appl. Electrochem.*, (2005), V.35, 391–398.
80. 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.*, (2005), V. 121, 119-126.
81. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X., Casado, J., "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes", *Appl. Catal. B: Environ.*, (1998), V.1631-42.
82. Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E., "Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods", *Environ. Sci. Technol.*, (2002), V.36, 3030-3035.
83. Comninellis, C., Pulgarin, C., "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes", *J. Appl. Electrochem.*, (1993), V.23, 108-112.
84. Tahar, N.B., Savall, A., "Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations", *J. Appl. Electrochem.*, (1999), V. 29, 277-283.
85. Li, X.Y., Cui, Y.H., Feng, Y.J., Xie, Z.M., Gu, J.D., "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes", *Water Res.*, (2005), V. 39, 1972-1981.
86. Feng, J., Houk, L.L., Johnson, D.C., Lowery, S.N., Carey, J.J., "Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone", *J. Electrochem. Soc.*, (1995), V. 142, 3626-3631.
87. Comninellis, C., Pulgarin, C., "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, (1991), V. 21, 703-708.
88. Brillas, E., Banos, M.A., Skoumal, M., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., "Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes", *Chemosphere*, (2007), V. 68, 199–209.
89. Sires, I., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Brillas, E., "Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes", *Electrochim. Acta.*, (2006), V. 52, 75–85.
90. Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M.A., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., Brillas, E., "Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban", *Electrochim. Acta.* (2007) , V. 52 , 5493-5503.

91. Oturan, M.A., Pinson, J., "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals", *New J. Chem.*, (1992), V. 16, 705-710.
92. Oturan, M.A., "Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*.
93. Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., Trévin, S., "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol", *J. Electroanal. Chem.*, (2001), V. 507, 96-102.
94. Brillas, E., Bastida, R.M., Losa, E., Casado, J., "Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode". *J. Electrochem. Soc.*, (1995), V. 142, n°6, 1733-1741.
95. Oturan, M.A., Pinson, J., "Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution", *J. Phys. Chem.*, (1995), V. 99, 13948-13954.
96. Do, J.S., Chen, P., "In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite", *J. Appl. Electrochem.*, (1994), V. 24, 936-942.
97. Brillas, E., Boye, B., Dieng, M.M., "Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode", *J. Electrochem. Soc.*, (2003), V. 150, 148-154.
98. Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R., Oturan, M.A., "Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study", *Water Research*, (April 2009), V. 43, I. 7, 1924-1934.
99. De Francesco, M., Costamagna, P., "On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water", *J. Cleaner Production*, (2004), V. 12, 159-163.
100. Oturan, M.A., Brillas, E., "Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications", *Portugaliae Electrochemica Acta.*, (2007), V. 25, 1-18.
101. Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., "Electro-assisted methods for waterpurification", *Desalination*, (1998), V. 115, 285-294.
102. Wang, A., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., "Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2001), V. 42, 351-359.
103. Wang, Q., Lembley, A.T., "Oxidation of carbonyl in aqueous solution by membrane anodic Fenton treatment", *J. Agric. Food Chem.*, (2002), V. 50, 2331-2337.
104. Brillas, E. and Casado, J., "Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment". *Chemosphere*, (2002), V.47, 241-248.
105. Kwan, W.P., Voelker, B.M., "Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalysed Fenton-like systems", *Environ. Sci. Technol.*, (2003), V.37, 1150-1158.

106. Chen J., Liu M., Zhang J., Xian Y., Jin L.,. Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions, *Chemosphere* 53 (2003) 1131-1132.
107. Zheng, Z., Lei, L., Xu, S., Cen,P.,. heterogeneous UV/Fenton catalytic degradation of wastewater containing phenol with Fe-Cu-Mn-Y catalyst, *J.Zhejiang Univ. Sci.*, 2004, 5, 206-211.
- 108.Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., "Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂", *Rev. Sci. Eau*, (2000), V.12, 713-728.
- 109.Bandara, J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., "Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, (1996), V. 99, 57-66.
- 110.Lluís, Núñez, José, Antonio, García-Hortal, Francesc, Torrades, "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes", *Dyes and Pigments*, (2007), V. 75, I. 3, 647-652.
111. Yimin, Li, Yueqing, Lu, Xiaoliu, Zhu., "Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron", *J. of Hazard. Mat.*, (2006), V. 132, I. 2-3, 196-201.
112. Lucas, M. S., et Peres, J, A, "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *Dyes and Pigments*, (2006),V. 71, I. 3, 236-244.
113. Kaiqun Wu, Yinde Xie, Jincai Zhao, Hisao Hidaka. "Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation" , *J. of Mole. Catal. A: Chem.*, (1999), V. 144, I. 1, 77-84.
- 114.Taha M. Elmorsi, Yasser M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, Hassan M.H. Abd El Bary. "Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment", *Journal of Hazardous Materials*, (2010), V. 174, I. 1-3, 352-358.
115. Lee Y., Lee C., Yoon J., "High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe³⁺/H₂O₂ system", *Chemosphere*, (2004), V.51, 612-616.
116. Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M.,. "Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution", *Pestic. Sci.*, (1997), V. 49, 259-267.
117. Sagawe G., Lehnard A., Lubber M., Rochendorf G., Bahnemann D., "the insulated solar Fenton hybrid process"; *Fundamental investigations. Helvrt. Chem. Acta.*, (2001), V. 84, 3742-5066.
118. Faust B.C., Hoigne J.,. "Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain", *Atmospheric Environ.*, (1990), V.24, 79-89.
119. Kinght R.J., Sylva R.N.,. "Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C", *I. Inorg. Nucl. Chem.*, (1975), V.37, 779-783.
120. Zhao X.K., Yang G-P., Wang Y-J., Gao X-C.,. "Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent", *J. Photochem. Photobiol.*, (2004), V. 161, 215-220.

121. Sun, Y., and Pignatello, J.J., "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ", *J. Agric. Food. Chem.*, (1993), V. 41, 1139-1142.
122. Waite, T.D., "Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment", *Environ Sci Biotechnol.*, (2002), V. 1, 9-15.
123. Roewer, G. and Kempe, G., "Photolyse von teraren $\text{Fe}(\text{III})$ -komplexen mit oxalate und phenolat-liganden", *J Parkt Chem.*, (1981), V.323, 864-868.
124. Sedlak D.L and Hoigne J. "The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters". *Atoms Environ.*, (1993), V. 27, 2173-2185.
125. Safarzadeh-Amiri A, Bolton R.J and Cater R.S. "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", *Wat. Res.*, (1997), V. 31, 787-798.
126. Kim, S.M and Vogelpohl, A., "Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process". *Chem. Eng. Technol.*, (1998), V. 21, 187-191.
127. Nadtochenko, V., and Kiwi,J., "Photoinduced adduct formation between orange II and $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]$ or $\text{Fe}(\text{ox})^3$ ", *J. Chem. Soc. – Faraday Trans.*, (1997), V. 93, 2373-2378.
128. Ajona, J. I. and Vidal, A., "The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results". *Solar Energy*, (2000), V. 68, 109-120.
129. Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M., Pelizzetti, E., Serpone, N., "Photocatalytic treatment of waters", *Aquatic and surface photochemistry*. Lewis Publishers: G. R.Helz, R. G. Zepp, D. G., (1994), 261-316.
130. Malato, S., "Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water", Madrid, Spain : Editorial CIEMAT, (1999).
131. Blanco, J. and Malato, S., "Solar detoxification". UNESCO. Natural Sciences,, (2001), World Solar Programme, 1996-2005, <http://www.unesco.org/science/wsp>).
132. Blanco, J., Rodriguez, M.S., "Solar detoxification", Plataforma Solar de Almeria, Spain, (2003), édition UNESCO.
133. Gernjak, W., "Solar photo-fenton treatment of eu priority substances", Ph.D. Univer. of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna, 2006.
134. Braun, A.M., Mauret, M.T. and Oliveros, E., "Technologies photochimique". Lausanne Suisse : Presse Polytechniques Romandes, (1986.).
135. Nicole, I., "Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organohalogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène- Etude cinétique. et modélisation". Doctorat de l'Université de Poitiers. Université de Poitiers. (1990).
136. Parker, C.A., "Photoluminescence of solutions with application to photochemistry and analytical chemistry". Netherland : Ed Elsevier Publishing Co., (1968).
137. Eisenberg, G.M., "Colorimetric determination of hydrogen peroxide", *Ind. Eng. Chem. Anal.*, (1943), V.14, 327-328..

138. Qiang, Z., Chang, J.H., Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions". *Water Res.*, (2002), V. 36,85-94.
139. Hammami, S., Oturan, N., Bellakhel, N., Dacheraoui, M., Oturan, M.A. "oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon felt electrode: application of the experimental design methodology". *J. Electroanal. chem.* (2007), V. 660, 75-84.
140. Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes", *Water Res.*, (2000), V.34, 2253-2262.
141. Sirès, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Brillas, E., "Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by elctro-fenton and photoelectro-Fenton", *Chemosphere*, (2007), V. 66, 1660-1669.
142. Diagne, M., Oturan, N., Oturan, M.A., "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Chemosphere*, (2007), V. 66,841-848.
143. Neyens, E., Baeyens, J., "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *J. Hazard. Mater.*, (2003), V. 98, 33-50.
144. Jacob, R., "The integrated antioxidant system", *Nutr. Res.*, (1995), V.15, 755-766.
145. Rathi, A, Rajor, H.K, Sharma, R.K., "Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺". *J. Hazard. Mater.*, (2003), B.102, 231–241.
146. Edelahi M.C., "Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurés", Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, (2004).
147. Pignatello, J.J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, (1992), V.26, 944-951.
148. Sun, Y., Pignatello, J.J., "Photochemical-reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV", *Environ. Sci. Technol.*, (1993), V. 27, 304–310.
149. Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M.A., "Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺], and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41", *J. of Environ. Sci. and Health Part A*, (2010), V. 45, 622–629.
150. Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K., El Hourch ,A., "Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions", *Environ. Chem. Lett.*, (2004), V. 2, 31-33.
151. Lucas, M.S., Peres, J.A., "Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by fenton and photo-fenton oxidation". *Dyes Pigm.*, (2006), V. 71, 236-244.
152. Bahnemann, . *Solar Energy* . (2004), Vol. V. 77 , 445-459.
153. Chacon, J.M., Leal, M.T., S´anchez, M., Bandala, E.R., "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process", *Dyes Pigm.* (2006), V.96, 144-152.
154. Casero, I, Sicilia, D, Rubio, S, Pérez, Bendito, D., "Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent". *Water Res.*, (1997), V.31, 1985-1995.

155. Krutzler, T., Bauer, K., "Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere*", (1999), V. 38, 2517-2532.
156. Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Cáceres, J., Bauer, R., Fernández-Alba, A.R., « Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants », *Chemosphere*, (2003), V. 50, n° 1, 71-78.
157. Styliidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Appl. Catal., B: Environ.*, (2003), V.40, 271-286.
158. Styliidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions", *Appl. Catal. B: Environ.*, (2004), V. 47, 189-201.
159. Joseph, J.M., Destailhats, H., Hung, H., Hoffman, M.R., "The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: Rate enhancements via Fenton's reactions", *J. Phys. Chem.*, (2000), V. A 104, 8930-8935.
160. Tanaka, K., Padermole, K., Hisanaga, T., "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes", *Water Res.*, (2000), V.34, 327–333.
161. Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., Oturan, N., Oturan, M.A., "Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene", *Appl. Catal. B: Environ.*, (2007), V.72, 382-394.
162. Bolton, J.R., Bircger, K.G., Tumas W., and Tolman, C.A., "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems". *Pure Appl. Chem.*, (2001), V. 73. 627–637.
163. Lizama, M.C., Yeber, J., Freer, J., Baeza, H.D., and Mansilla, C., "Reactive dyes decolouration by TiO₂ photo-assisted catalysis", *Water Sci. Technol.*, (2001), V. 44, 197–203.
164. D. Salari, N., Daneshvar, F., Aghazadeh, Khataee, A.R., "Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process", *J. Hazard. Mater.*, (2005), V. 125, 205–206.
165. Özcana, A., Şahina, Y., Koparal, S., and Oturan, M. A., "A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water", *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009), V. 89, n° 3-4, 620-626 .

ANNEXE :

CLASSIFICATION DES COLORANTS SELON LE DOMAINE D'APPLICATION

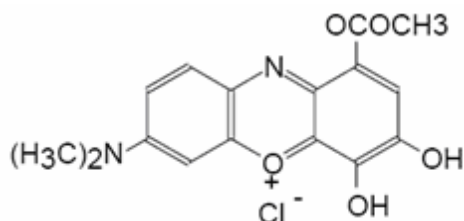
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

I-1. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre.

Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

Exemple: C.I. Mordant Violet 54



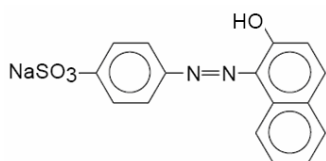
I-2. Colorants acides ou anioniques

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom des colorants acides (~2300 de colorants acides cités dont ~40% sont de production courante). Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres

(fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

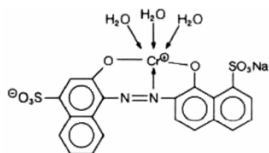
Exemple: C.I. Acide Orange 7.



I-3. Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index.

Exemple: C.I. Basic Green 4



I-4. Colorants métallifères

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

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

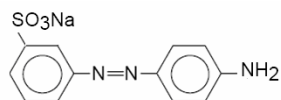
Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

I-5. Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Dans le Colour Index, ils représentent la deuxième grande classe de colorants (~1600 de colorants directs mais 30% seulement sont de production courante).

Exemple: C.I. Orange Directe 61



I-6. Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfite de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

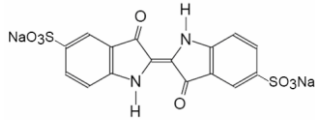
I-7. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

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

En 1921, un dérivé stable et soluble de l'indigo a pu être préparé. Ce produit appelé **indigosol** a la propriété de teindre certaines fibres textiles puis de régénérer, par oxydation, la nuance indigo. Toute une série de colorants de cuve ont pu être transformés de la même manière en dérivés solubles. Ces colorants de cuve solubilisés sont des sels de sodium d'esters sulfuriques des leuco-dérivés. Après teinture, ces esters sulfuriques sont saponifiés en milieu acide pour former le leuco-dérivé qui est oxydé par le nitrite de sodium en colorant de cuve insoluble. Les nuances obtenues sont solides, mais le prix de ces colorants limite généralement leur utilisation à des coloris pastel.

Exemple: C.I. Acid Blue 74 (Indigo Carmine)



I-8. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction :

- soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

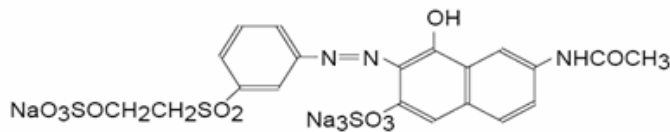


- soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :



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

Exemple: C.I. Orange réactif 7



I-9. Colorants azoïques insolubles

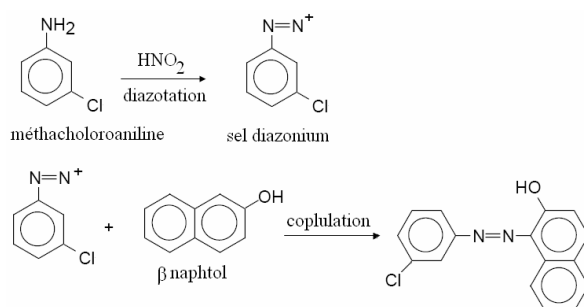
Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former *in situ* un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphthol ou **copulant** dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière *naphtholée* était traitée avec la solution de sel de diazonium,

ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque : Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

I-10. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). Ils représentent la troisième grande classe de colorants dans le Colour Index (~1400 de colorants dispersés dont 40% sont produits actuellement).

Exemple: C.I. Disperse Yellow 1



I-11. Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phthalocyanine (bleu et vert). Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou

impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé.

Exemple: C.I. Pigment Blue 15

