

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THÈSE DE DOCTORAT

En Chimie industrielle
Spécialité : Chimie industrielle

ETUDE DE L'EFFICACITE DES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES
(EF ET EC) DANS LE TRAITEMENT DES POLLUANTS
ORGANIQUES EN MILIEUX AQUEUX : APPLICATIONS A
L'ELIMINATION DES COLORANTS SYNTHETIQUES UTILISES PAR
LES INDUSTRIES ALGERIENNES

Par

Sidali KOURDALI

O. BOURAS	Professeur, Université de Blida 1	Président
M. BOULAHIDID	Professeur, ENSSMAL	Examineur
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, Université Yahia Farès de Médéa	Examineur
H. LOUNICI	Professeur, Université de Bouira	Examineur
H. BOUTOUMI	MCA, Université de Blida 1	Examineur
A. BADIS	Professeur, Université de Blida 1	Directeur de thèse

Blida1, 2015

ملخص

تشكل المخلفات الصناعية السائلة المحملة بالملوثات العضوية و الغير العضوية لاسيما منها الاصبغ (الملونات) الصناعية المركبة قلق بيئي حقيقي، زيادة على ذلك، ان عدم ملائمة المعالجة المعتمدة، أحيانا، تخلق مصدرا ثانويا للتلوث بالنسبة للنظم البيئية المائية.

و في هذا السياق اهتمنا من خلال هذا العمل بدراسة تفكيك و ازالة مختلف انواع الملونات المركبة المستعملة في المصانع الجزائرية (RE و JT, BC) بواسطة طريقتين كهروكيميائيتين وهما الالكترودفانتون (Electro-Fenton) و التخثر الكهربائي (Electrocoagulation).

الهدف من هذا العمل هو دراسة العوامل المؤثرة (الاس الهيدروجيني شدة التيار تركيز الملونات.....) على فعالية كلى الطريقتين للتخلص من الملونات وفهم حركية مختلف التفاعلات (التفكيك التمعدن، آليات التفاعل و الازالة عن طريق الامتزاز).

اثبتت النتائج المتحصل عليها أن احسن فعالية لتفكيك الملونات تمت في اس هيدروجيني (pH) يساوي 3 و تركيز البيروكسيد الهيدروجين يساوي 0.5 غ/ل. كما تحسنت كذلك نسب التفكك بشكل متفاوت بزيادة شدة التيار و تركيز الملونات على التوالي. نسبة تمعدن هذه الملونات بعد 4.5 ساعة من المعالجة و صلت الى 80، 79 و 90٪ بالنسبة الى JT، BC و RE على التوالي. زيادة على انه تم الحصول على نسبة فعالية جيدة جدا باستعمال مسريين من البلاطين (Pt) و الكربون (feutre de carbone) مقارنة مع مسريين من الحديد (acier et acier inoxydable).

أزال التخثر الكهربائي (باستعمال مسريين من الالمنيوم) بفعالية جيدة الملونات الثلاثة و هذه الاخيرة متعلقة بشكل معتبر و متباين بالخصائص التجريبية محل هذه الدراسة. تخضع حركية الامتزاز للملونات على مركب هيدروكسيل الالمنيوم بنسبة كبيرة لنوعية التفاعل من الدرجة الثانية من جهة، و تلاؤم مع نموذج **Friendlich** من جهة ثانية مقارنة مع باقي النماذج. و يتأكد هذا الامتزاز بتشكيل الرواسب التي تم تمييزها عن طريق تقنية **FTIR** و **MEB**.

سمح استخدام طريقة التصميم التجريبي بوضع نموذج رياضي ملائم أمكننا من التأكد من النتائج السابقة و معرفة تأثير تفاعل العوامل فيما بينها على الفعالية ذات الصلة بالمردودية و الطاقة المستهلكة من جهة، و استنباط النتائج المرغوبة بدقة كافية في مجال الدراسة المحدد و ذلك بإجراء عدد قليل من التجارب المخبرية.

اثبتت نتائج التجارب البيولوجية العلاقة الايجابية بين انزيم الكاتالاز (**catalase**) الموجود في الجهاز التنفسي و العضلة الرابطة للمحارات و تركيز الملونات في الوسط. غير أن هذا النشاط الانزيمي شهد انخفاضا اثناء تعريض هذه المحارات الى الاوساط الملونة المعالجة عن طريق الالكترودفانتون مما يثبت انخفاض تركيز الملونات من جهة و فرضية عدم تأثير نواتج الاكسدة على انزيم الكاتالاز او عدم وجودها في الاوساط المعالجة من جهة ثانية. كما تسمح هذه النتائج بإمكانية تأهيل هذا الانزيم لتقييم نسبة تأثير الملونات و المركبات الناتجة عن تفكك هذه العناصر بواسطة الالكترودفانتون.

الكلمات المفتاحية: الملونات المركبة – الكترودفانتون- التخثر الكهربائي - التمعدن – الامتزاز - البيوماركر- الكاتالاز

RESUME

Les effluents industriels, chargés des polluants organiques et inorganiques, notamment, les colorants synthétiques (à 15% des rejets de textile, papeterie, tannerie et autres), constituent une véritable inquiétude environnementale.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dégradation et l'élimination des différents types de colorants à savoir le jaune titane (JT), le bleu cibacette (BC) et le rouge éryonyle (RE) par les deux procédés, l'Electro-Fenton (EF) et l'Electrocoagulation (EC).

Les résultats obtenus ont révélé des meilleures efficacités d'élimination (86, 85 et 88%) à pH 3 et $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 . Ces taux ont été nettement améliorés avec l'augmentation de l'intensité du courant (50-200mA), avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant (30 à 50 mg L^{-1}) pour JT, BC et RE, respectivement et l'utilisation de couple d'électrodes Pt/feutre de carbone. Les analyses HPLC et LC-MS ont montré l'oxydation des colorants étudiés en sous-produits aromatiques et acides carboxyliques. Ainsi, les taux de minéralisation, après 4h et 30min d'électrolyse par EF, étaient respectivement, 80, 79 et 90% pour JT, BC et RE.

Le procédé d'EC élimine efficacement les trois colorants et dépend fortement des paramètres expérimentaux, à pH 6 (71, 93 et 91,22%) et à la concentration initiale du colorant entre 50 et 100 mg L^{-1} (72, 90 et 93%) pour le JT, BC et RE, respectivement. La cinétique d'adsorption des colorants sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ suit fortement la réaction du pseudo second ordre et elle est confirmée par la formation des floccs au cours du traitement par EC détectées par IFTR et MEB. Les résultats expérimentaux sont modélisés en utilisant le modèle de Freundlich, Langmuir et D-R.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences a permis d'établir un modèle mathématique approprié en confirmant les résultats expérimentaux obtenus et en déterminant les conditions optimales.

Les résultats des bioessais ont montré une déplétion remarquable dans les réserves énergétiques (protéines totales) et une corrélation positive entre l'activité de la catalase et la concentration des colorants dans l'eau; par l'induction rapide de la réponse enzymatique. La réduction de cette activité en fonction du temps de traitement par EF a révélé que la catalase peut être qualifié pour évaluer l'effet du colorant et ses sous-produits générés pendant le traitement par EF.

Mots clés : Colorants synthétiques, Electro-Fenton, Electrocoagulation, Minéralisation, Adsorption, Biomarqueur, Stress oxydant, Catalase.

Abstract

The industrial effluents, charged with the organic and inorganic pollutants, in particular, the synthetic dyes (to 15% of the textile effluent, paper mill, tannery and others), constitute a true environmental concern.

In this context, we were interested in degradation and elimination of the various types of dyes in knowing the yellow titanium (JT), blue cibacette (BC) and the red erionyle (RE) by the two processes, Electro-Fenton (EF) and Electrocoagulation (EC.).

The results revealed better effectiveness of elimination (86, 85 and 88%) to pH 3 and 0,5 g L⁻¹ of H₂O₂. These rates were clearly improved with the increase of the current intensity (50-200 mA), with the increase in the initial concentration of the dye.

(30 to 50 g L⁻¹) for JT, BC and RE, respectively and the use of electrodes couple of Pt/ carbon felt. Analyses CHLP and CL-SM showed the oxidation of the dyes studied in by-products aromatic and carboxylic acids. Thus, the rates of mineralization, after 4h and 30min of electrolysis by EF, were respectively, 80, 79 and 90% for JT, BC and RE.

The EC process effectively eliminates the three dyes and depend strongly from the experimental parameters, with pH 6 (93, 71 and 91,22%) and with the initial concentration of the dye between 50 and 100 mg L⁻¹ (90, 72, 93%) for the JT, BC and RE, respectively. The kinetics of adsorption of the dyes on Al(OH)₃ strongly follows the reaction of the pseudo second order and it is confirmed by the formation of the flocs during the treatment by EC detected by IFTR and SEM. The experimental results are modeled by using the model of Freundlich, Langmuir and D-R.

The use of the method of the experimental designs made it possible to establish a suitable mathematical model by confirming the experimental results obtained and by determining the optimal conditions.

The results of bioessais showed a remarkable depletion in the energy reserves (total proteins) and a positive correlation between the activity catalase, in the gills and the adductors of the moulds, and the concentration of the dyes in water; by the fast induction of the enzymatic answer. The reduction of this activity according to the processing time by EF revealed that the Catalase can be qualified to evaluate the effect of the dye and its by-products generated during the treatment by EF.

Key words: Synthetic dyes, Electro-Fenton, Electrocoagulation, Mineralization, Adsorption, Biomarker, Stress oxidizing, Catalase.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je commence à remercier ALLAH « الله » tout puissant, pour m'avoir préservé, donné la santé, le courage, la volonté, la patience et guidé vers la connaissance et le savoir.

Ce travail de recherche qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au laboratoire du Département de Génie des Procédés de l'Université Saad Dahlab-Blida et une partie au laboratoire « Ecosystème aquatique » du centre Nationale de Recherche et de Développement de la Pêche et de l'Aquaculture (CNRDPA) à Bouismail (Tipaza).

Je remercie mon Directeur de thèse Professeur Abdelmalek BADIS pour m'avoir fait confiance et surtout de m'avoir confié un sujet si exaltant. Sa vision scientifique et ses précieux conseils m'ont guidé tout au long de ces années de thèse. Il a su m'orienter pour que je mène à bien mes recherches en me laissant une grande part de liberté et de responsabilité. Il a toujours été disponible et curieux pour discuter de mes travaux. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et ma plus grande reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'Université de Blida1, pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.

Monsieur Mustapha BOULAHIDJ, Professeur à l'ENSSMAL, Monsieur Nadji MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'Université Yahia FARES, Média, Monsieur Hakim LOUNICI, Professeur à l'Université de Bouira et Monsieur Hocine BOUTOUMI, Maître de Conférences à l'Université de Blida1, vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné cette thèse, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes chers parents, la lumière de ma vie, et ma famille pour leur patience, leurs soutiens, leurs encouragements et leurs sacrifices.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Ahmed BOUCHERIT ainsi que Monsieur Kamel EDDOUAOUDA, Maîtres de Conférences à l'Université de Blida 1, pour leurs aides précieuses, leurs remarques et leurs conseils pertinents

Je tiens à remercier mon Directeur du CNRDPA Monsieur Rachid ANNANE et mes collègues du travail en particulier Redhouane BENFARES, Kamel BOUDJAMA, Afaf KORD, Zakia MOKRANE, Bilal ZINATI, Fatma/Zohra FERRADJI, Mustapha DJELLALI, Ahmed INAL, pour leurs encouragements et leur aide.

Je remercie tous (toutes) les enseignants (es) et les travailleurs du Département de Génie des Procédés, pour leurs encouragements.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui, de diverses façons et à différents moments, m'ont apporté leur aide et leur soutien.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION..... 19

CHAPITRE 1 : LES COLORANTS CHIMIQUES : SOURCE DE POLLUTION DE L'EAU

1.1. Généralités..... 23

1.2. Chimie des colorants..... 23

1.3. Nomenclature des colorants..... 24

1.4. Classification des colorants..... 25

1.4.1. Classification selon la composition chimique..... 25

1.4.2. Classification selon le domaine d'application..... 28

1.5. Nécessité du traitement des effluents colorés..... 31

1.5.1. Toxicité des colorants..... 31

1.5.2. Mutagénicité /cancérogénicité des colorants..... 32

1.5.3. Les colorants en milieux aquatiques..... 33

1.5.3.1. Impacts sur l'environnement aquatique..... 33

1.5.3.2. Impacts à long terme..... 34

1.6. Différents procédés de traitement..... 34

CHAPITRE 2 : PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS

2.1. Introduction..... 36

2.2. Procédés classiques..... 36

2.2.1. Méthodes physiques..... 36

2.2.2. Méthodes chimiques..... 37

2.2.3. Méthodes biologiques..... 38

2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)..... 38

2.3.1. Principe..... 38

2.3.2. Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles..... 40

2.3.3. Cinétique de la réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques..... 42

2.3.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) et leurs applications..... 43

2.4. Procédés électrochimiques.....	45
2.4.1. Introduction.....	45
2.4.2. Procédés directs (oxydation anodique).....	45
2.4.2.1. Principe.....	45
2.4.2.2. Matériaux utilisés.....	46
2.4.3. Procédé d'électro-Fenton.....	47
2.4.3.1. Principe de la réaction Fenton.....	47
2.4.3.2. Différents types de réacteurs d'électro-Fenton.....	48
2.4.3.3. Mécanisme du procédé.....	51
2.4.3.4. Paramètres influençant l'oxydation par électro-Fenton.....	52
2.4.3.5. Applications du procédé d'électro-Fenton.....	59
2.4.4. Procédé d'électrocoagulation.....	61
2.4.4.1. Historique.....	61
2.4.4.2. Principe et description de processus d'électrocoagulation.....	61
2.4.4.3. Nature des matériaux utilisés.....	66
2.4.4.4. Différents types de procédés d'électrocoagulation.....	66
2.4.4.5. Paramètres influençant l'électrocoagulation.....	70
2.4.4.6. Domaines d'applications du procédé d'électrocoagulation	71

CHAPITRE 3 : EVALUATION ECOTOXICOLOGIQUE DE LA POLLUTION : BIOMARQUEURS DE STRESS OXYDANT

3.1. Introduction.....	73
3.2. Biomarqueurs	73
3.2.1. Classification des biomarqueurs.....	74
3.2.1.1. Biomarqueurs de défense.....	74
3.2.1.2. Biomarqueurs de dommage.....	75
3.3. Stress oxydant.....	75
3.3.1. Formation des radicaux libres.....	76
3.3.2. Action des radicaux libres.....	77
3.3.3. Biomarqueurs de stress oxydant.....	80
3.4. Tests écotoxicologiques (Bioessais).....	82
3.4.1. Intérêt des bioessais.....	83
3.4.2. Applications des tests écotoxicologiques (Bioessais).....	84

CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES

4.1. Réactifs et produits chimiques.....	85
4.2. Dispositifs expérimentaux.....	86
4.2.1. Réacteur d'électro-Fenton (EF).....	86
4.2.1.1. Description du système électrochimique.....	88
4.2.1.2. Préparation des électrodes.....	88
4.2.2. Réacteur d'électrocoagulation (EC).....	89
4.2.3. Démarche expérimentale.....	89
4.3. Techniques d'analyse.....	89
4.3.1. Analyse de l'absorbance par spectrophotomètre UV-Vis.....	89
4.3.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	90
4.3.3. Analyse par chromatographie liquide couplé spectrométrie de masse (LC-MS).....	91
4.3.4. Analyse du carbone organique total (COT).....	92
4.3.5. Demande chimique en oxygène (DCO).....	93
4.3.6. Analyse par infrarouge (IRTF).....	93
4.3.7. Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	94
4.3.8. Expression des résultats.....	94
4.4. Tests écotoxicologiques (Bioessais).....	95
4.4.1. Stratégie et démarche expérimentales.....	95
4.4.2. Echantillonnage et préparation des moules.....	96
4.4.3. Description expérimentale.....	97
4.4.4. Analyses physicochimiques.....	98
4.4.4.1. Température et salinité	98
4.4.4.2. Nitrate et phosphore.....	99
4.4.5. Analyses biochimiques (Biomarqueurs).....	99
4.4.5.1. Préparation des échantillons.....	99
4.4.5.2. Dosage des protéines.....	100
4.4.5.3. Dosage de la catalase.....	101

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION

Partie I

5.1. Dégradation des colorants, Jaune Titan « JT », Bleu Cibacette « BC » et Rouge Erionyle « RE », par le procédé d'Electro-Fenton (EF).....	103
5.1.1. Introduction.....	103
5.1.2. Mise en évidence de la dégradation.....	103
5.1.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation des colorants par EF-Fer.....	106
5.1.3.1. Effet du temps d'électrolyse.....	106
5.1.3.2. Effet de pH.....	106
5.1.3.3. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	111
5.1.3.4. Effet de l'intensité du courant.....	113
5.1.3.5. Effet de la concentration initiale du colorant.....	115
5.1.3.6. Effet de la concentration du support électrolytique.....	117
5.1.3.7. Effet de la nature du support électrolytique.....	119
5.1.3.8. Effet de la nature des matériaux utilisés.....	121
5.1.4. Etude de la cinétique de dégradation des colorants par EF-Fer.....	127
5.1.4.1. Analyse par HPLC.....	127
5.1.4.2. Evaluation de la constante cinétique de la dégradation de colorants....	128
5.1.5. Etude de la minéralisation des colorants par EF (Fer et Pt/feutre de carbone)	132
5.1.6. Identification des produits intermédiaires.....	134
5.1.7. Etude de la consommation énergétique par EF-Fer.....	140

Partie II

5.2. Elimination des colorants par le procédé d'Electrocoagulation (EC).....	142
5.2.1. Introduction	142
5.2.2. Mise en évidence de l'élimination des colorants par EC.....	143
5.2.3. Influence des paramètres expérimentaux sur l'élimination des colorants par EC.....	145
5.2.3.1. Effet de pH.....	145
5.2.3.2. Effet de l'intensité du courant.....	147
5.2.3.3. Effet de la concentration du colorant.....	149
5.2.3.4. Effet de la concentration et la nature du support électrolytique.....	151
5.2.4. Etude de l'adsorption des colorants sur les complexes hydroxyles	

d'aluminium.....	154
5.2.4.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur l'hydroxyle d'aluminium.....	154
5.2.4.2. Isothermes d'adsorption des colorants (JT, BC et RE) et simulations par les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R).....	162
5.2.4.3. Effet de la température sur l'adsorption.....	168
5.2.5. Caractérisation des floccs formés dans le système d'EC.....	173
5.2.5.1. Analyse infrarouge (IFTR).....	173
5.2.5.2. Observation par le microscope électronique à balayage (MEB).....	175
5.2.6. Etude de la consommation énergétique par EC.....	178
<u>Partie III</u>	
5.3. Optimisation et comparaison de l'élimination du colorant JT9 par EF et EC.....	179
5.3.1. Optimisation de l'élimination du colorant JT9 par EF (plan d'expérience (DOELEHRT)).....	179
5.3.2. Traitement d'un mélange des colorants et d'un rejet réel par les deux procédés (EF et EC).....	194
<u>Partie IV</u>	
5.4. Etude écotoxicologique par bioessais : faisabilité de monitoring des eaux traitées par EF en utilisant les biomarqueurs de stress oxydant.....	196
5.4.1. Variation des paramètres physicochimiques.....	197
5.4.2. Evolution des excréments azotés et phosphorés.....	198
5.4.3. Evolution des biomarqueurs de stress oxydants.....	201
5.4.3.1. Protéines totales.....	201
5.4.3.2. Activité de la catalase.....	206
CONCLUSION GENERALE	216
REFERENCES	
APPENDICE	
A. LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
B. RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE (BC, RE)	
C. PROTOCOLES ANALYTIQUES	
D. PLANS D'EXPERIENCES	
E. BILAN SCIENTIFIQUE	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Exemple sur le groupe chromophore et auxochrome d'un colorant	24
Figure 1.2.	Colorant azoïque –Jaune Titan-	26
Figure 1.3.	Colorant anthraquinonique -Purpurine-	26
Figure 1.4.	Colorant indigoïdale –Indigo–	26
Figure 1.5.	Colorant nitré- Nitrophénole-	27
Figure 1.6.	Colorant triphénylméthane -Violet 1-	27
Figure 1.7.	Colorant à mordant -Bleue 9-	28
Figure 1.8.	Colorant acide - Rouge acide 27-	29
Figure 1.9.	Colorant basique -Bleu capri-	29
Figure 1.10.	Colorant direct -Orange II-	30
Figure 1.11.	Colorant dispersé -amino-2-hydroxy-anthraquinone	30
Figure 1.12.	Colorant insoluble -Jaune dispersé 3-	31
Figure 2.1.	Travaux de recherches publiées sur les POA depuis 1989.	39
Figure 2.2.	Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton.	49
Figure 2.3.	Configuration des réacteurs d'électro-Fenton selon la géométrie.	51
Figure 2.4.	Production électrolytique des radicaux hydroxyles dans le procédé d'électro-Fenton.	52
Figure 2.5.	Comparaison entre les types d'anodes utilisées récemment en électro-Fenton	54
Figure 2.6.	Différents types des cathodes employées dans l'électro-Fenton.	55
Figure 2.7.	Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation.	62
Figure 2.8.	Proportions de produits d'hydrolyse d'aluminium dissous en fonction de pH.	64
Figure 2.9.	Cellule d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires (parallèle et série)	67
Figure 2.10.	Cellule d'électrocoagulation avec des électrodes bipolaires	68
Figure 2.11.	Cellule d'électrocoagulation en continu avec des plaques verticales	68
Figure 2.12.	Cellule d'électrocoagulation en continu avec des plaques perforées	69
Figure 2.12.	Electrodes tridimensionnelles.	70

Figure 3.1.	Action des xénobiotiques dans la cellule conduisant au stress oxydant.	75
Figure 3.2.	Formation des Espèces Oxygénées Réactives (EOR ou ROS) à partir de l'oxygène moléculaire chez les organismes aérobies	76
Figure 3.3.	Différents effets du stress oxydant sur les cibles cellulaires et sur l'organisme	78
Figure 3.4.	Mécanisme de lipoperoxydation et action des radicaux générés sur les biomolécules.	80
Figure 3.5.	Action des enzymes antioxydantes dans la destruction des espèces radicalaires.	81
Figure 4.1.	Dispositif expérimental.	86
Figure 4.2.	Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale des bio-tests.	96
Figure 4.3.	Dispositif expérimental des bioessais écotoxicologiques.	98
Figure 4.4.	Schéma descriptif de préparation des échantillons.	100
Figure 5.1.	Visualisation de la dégradation des colorants JT, BC et RE par EF-Fer.	104
Figure 5.2.	Evolution des spectres d'absorption UV-vis des solutions aqueuses des colorants traitées par EF-Fer ($I=0.2$ A, $pH=3$, $C=50$ mg L ⁻¹ , $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹)	105
Figure 5.3.	Effet du temps d'électrolyse sur la dégradation des trois colorants JT, BC et RE ($pH=3$, $C=50$ mg L ⁻¹ , $I=0.2$ A, $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹).	106
Figure 5.4.	Effet du pH initial sur la dégradation de trois colorants ($I=0.2$ A, $C=50$ mg L ⁻¹ , $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹).	107
Figure 5.5.	Évolution du pH lors de l'électrolyse par EF-Fer ($I=0.2$ A, $C=50$ mg L ⁻¹ , $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹).	110
Figure 5.6.	Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dégradation des colorants ($I=0.2$ A, $pH=3$, $C=50$ mg L ⁻¹).	112
Figure 5.7.	Effet de l'intensité du courant sur la dégradation des colorants ($[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹ , $pH=3$, $C=50$ mg L ⁻¹).	114
Figure 5.8.	Effet de la concentration initiale des colorants sur leur dégradation ($I=0.2$ A, $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹ , $pH=3$).	116

Figure 5.9.	Effet de la concentration initiale du support électrolytique sur la dégradation des colorants ($I=0.2$ A, $[H_2O_2]= 0.5$ g L ⁻¹ , pH = 3, C=50 mg L ⁻¹).	118
Figure 5.10.	Effet de la nature du support électrolytique sur la dégradation des colorants ($I=0.2$ A, $[H_2O_2]=0.5$ g L ⁻¹ , pH=3, 50 mg L ⁻¹).	120
Figure 5.11.	Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrode platine/feutre de carbone à différents pH ($I=0.3$ A, $[Fe^{2+}]/[Colorant]=0.2$).	122
Figure 5.12.	Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrode platine/feutre de carbone à différents rapport $[Fe^{2+}]/[colorant]$ ($I=0.3$ A, pH=3).	123
Figure 5.13.	Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrode platine/ feutre de carbone à différents intensité du courant (pH=3, C=50 mg L ⁻¹).	125
Figure 5.14.	Comparaison de la dégradation des colorants par EF-Fer et par EF-Pt/feutre de carbone.	126
Figure 5.15.	Chromatogrammes de la dégradation des colorants (C= 50 mg L ⁻¹ , pH=3; $[H_2O_2]=0,5$ g L ⁻¹).	127
Figure 5.16.	Constante cinétique du pseudo- premier ordre de la dégradation des colorants	130
Figure 5.17.	Evolution du COT lors de la dégradation des colorants par EF-Pt/feutre de carbone ($I=0.3$ A).	132
Figure 5.18.	Evolution du COT lors de la dégradation des colorants par EF-Fer (pH= 3, C= 50 mg L ⁻¹).	133
Figure 5.19.	Analyse LC-MS des échantillons des solutions colorées (RE et JT) traitées par EF.	135
Figure 5.20.	Proposition des mécanismes généraux de dégradation de JT et RE par le procédé EF.	140
Figure 5.21.	Evolution de la consommation de l'énergie électrique en fonction des paramètres expérimentaux.	141
Figure 5.22.	Visualisation de l'élimination des colorants JT, BC et RE par EC.	143
Figure 5.23.	Evolution des spectres d'absorption UV-vis des solutions aqueuses de trois colorants (C=50 mg L ⁻¹ , I= 0.15A, pH=6).	144

Figure 5.24.	Effet du pH initial sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 0,15 \text{ A}$).	146
Figure 5.25.	Effet de l'intensité du courant sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$).	148
Figure 5.26.	Effet de la concentration initiale du colorant sur le taux d'élimination ($I=0.15 \text{ A}$, $\text{pH}=6$).	150
Figure 5.27.	Effet de la concentration initiale du support électrolytique sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $I=0.15 \text{ A}$).	152
Figure 5.28.	Effet de la nature du support électrolytique sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $I=0.15\text{A}$).	153
Figure 5.29.	Cinétique d'adsorption du JT, BC et RE sur les hydroxydes d'aluminium	155
Figure 5.30.	Pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.	157
Figure 5.31.	Pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.	159
Figure 5.32.	Représentation linéaire du modèle de Elovich pour la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_{3s}$).	161
Figure 5.33.	Isotherme d'adsorption de différents colorants (JT, BC et RE) par les hydroxydes d'aluminium à température ambiante ($23 \text{ }^\circ\text{C}$).	163
Figure 5.34.	Différents isothermes d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3s}$ (Freudlich, Langmuir et D-R).	166
Figure 5.35.	Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.	169
Figure 5.36.	Etude thermodynamique de l'adsorption des différents colorants sur l'hydroxyle d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_{3s}$).	171
Figure 5.37.	Flocs formés flottant à la surface de la cellule EC (Fin du traitement par EC)	173
Figure 5.38.	Spectre FTIR des flocs après l'EC : a) sans colorant, b) avec colorant JT, c) avec colorant BC , d) avec colorant RE.	174
Figure 5.39.	Observation par le MEB des flocs formés durant le traitement par EC.	176
Figure 5.40.	Spectres d'éléments majeurs sur l'échantillon.	177
Figure 5.41.	Evolution de la consommation de l'énergie électrique durant le	

	traitement des colorants par EC en fonction des paramètres expérimentaux.	178
Figure 5.42.	Analyse graphique de <i>Pareto</i> des effets des facteurs et leurs interactions	183
Figure 5.43.	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT (EF et EC).	186
Figure 5.44.	Surfaces de réponses et isopréponses du taux de dégradation du colorant JT par EF.	187
Figure 5.45.	Surfaces de réponses et isopréponses du taux d'élimination de colorant JT par EC.	189
Figure 5.46.	Surfaces de réponses et isopréponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EF.	191
Figure 5.47.	Surfaces de réponses et isopréponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EC.	192
Figure 5.48.	Courbes des isoréponses superposés de l'efficacité du traitement et de la consommation énergétique (EC et EF).	193
Figure 5.49.	Evolution du DCO en fonction du temps lors du traitement d'un mélange des colorants (JT, BC et RE) et d'un rejet réel par les deux procédés (EF et EC). EF : Mélange : pH=3, I= 0.2 A; Rejet réel : pH= 3, I=0.3 A ; EC : pH=6, I=0.15 A.	195
Figure 5.50.	Chaire des moules avant et après l'exposition aux différents colorants.	197
Figure 5.51.	Evolution des teneurs en protéines totales (la chair des moules) après l'exposition aux colorants (JT, BC et RE).	202
Figure 5.52.	Evolution des teneurs en protéines totales (la chair des moules) après l'exposition aux colorants traités par EF (JT, BC et RE).	204
Figure 5.53.	Variation de l'activité CAT dans les branchies (comme biomarqueur de stress oxydant) des moules en fonction des concentrations des colorants (JT, BC et RE).	207
Figure 5.54.	Evolution de l'activité CAT au niveau des branchies (comme biomarqueur de stress oxydant) en fonction du temps de traitement par EF	209
Figure 5.55.	Variation de l'activité CAT dans les muscles adducteurs (comme biomarqueur de stress oxydant) des moules en fonction des	

concentrations des colorants (JT, BC et RE). 211

Figure 5.56. Evolution de l'activité CAT au niveau du muscle adducteur (comme biomarqueur de stress oxydant) en fonction du temps de traitement par EF 213

Tableau 1.1.	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	24
Tableau 1.2.	Colorants azoïques révélés mutagènes et/ ou carcinogènes.	33
Tableau 2.1.	Potentiels redox de certaines espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques.	40
Tableau 2.2.	Différents modes d'action du radical hydroxyle.	41
Tableau 2.3.	Constantes cinétiques entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieux aqueux.	43
Tableau 2.4.	Procédés d'oxydation avancée (POA) et leurs applications.	44
Tableau 2.5.	Réactions de propagation et de terminaison mises en jeu lors de la décomposition de H_2O_2 catalysée par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.	48
Tableau 2.6.	Type et forme de l'anode et de la cathode utilisées dans l'électro-Fenton.	55
Tableau 2.7.	Valeurs optimales du courant appliqué dans différentes études.	56
Tableau 2.8.	Concentrations optimales du Fe^{2+} trouvées dans différentes études.	57
Tableau 2.9.	Températures optimales dans l'élimination de quelques polluants par électro-Fenton.	59
Tableau 2.10.	Applications du procédé d'électro-Fenton.	60
Tableau 2.11.	Historique du procédé d'électrocoagulation.	61
Tableau 2.12.	Types d'électrodes utilisées en électrocoagulation.	66
Tableau 2.13.	Domaines d'applications du procédé d'électrocoagulation.	72
Tableau 3.1.	Applications des bioessais écotoxicologiques.	84
Tableau 4.1.	Réactifs utilisés et leurs caractéristiques.	85
Tableau 4.2.	Caractéristiques chimiques des colorants utilisés.	87
Tableau 4.3.	Conditions d'analyses par la chromatographie.	91
Tableau 4.4.	Conditions d'analyses des acides carboxyliques par HPLC.	91
Tableau 4.5.	Caractéristique de la phase mobile selon le mode d'élution par gradient.	92
Tableau 4.6.	Concentrations et dilutions choisies pour les tests écotoxicologiques (Bioessais).	98

Tableau 5.1.	Temps de rétention des différents pics.	128
Tableau 5.2.	Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation des Colorants.	131
Tableau 5.3.	Structures moléculaires probables des produits aromatiques générés lors de l'électrolyse de JT et de RE par le procédé EF.	136
Tableau 5.4.	Acides carboxyliques identifiés au cours de traitement par EF.	137
Tableau 5.5.	Paramètres de la cinétique du pseudo premier ordre.	156
Tableau 5.6.	Paramètres de la cinétique du pseudo second ordre.	158
Tableau 5.7.	Paramètres de la cinétique du modèle de Elovich.	160
Tableau 5.8.	Paramètres caractéristiques des isothermes d'adsorption des colorants.	165
Tableau 5.9.	Paramètres de la cinétique du pseudo second ordre (en fonction de la température).	168
Tableau 5.10.	Paramètres thermodynamiques de la cinétique d'adsorption.	172
Tableau 5.11.	Les principaux pics d'adsorption des spectres infrarouges.	173
Tableau 5.12.	Plan expérimental de la dégradation du colorant JT par EF.	180
Tableau 5.13.	Matrice expérimentale des essais selon le plan de DOEHLERT (EF).	181
Tableau 5.14.	Matrice expérimentale des essais selon le plan de DOEHLERT (EC).	181
Tableau 5.15.	Les valeurs estimées des coefficients des modèles postulés.	182
Tableau 5.16.	Résultats de l'analyse de la variance pour le traitement du colorant JT	184
Tableau 5.17.	Contrôle de la température et de la salinité pendant les tests d'écotoxicité	197
Tableau 5.18.	Evolution des excréments azotés et phosphorés pendant les tests d'écotoxicités.	199

À MA MÈRE ET MON PÈRE

À MA FEMME

À MES FRÈRES

À MES SŒURS

À MES AMIS

À TOUTE PERSONNE QUI M'ÀIME

INTRODUCTION

Au cours du XXème siècle, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont fortement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ont un impact sur le milieu naturel et la santé humaine.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) affirme que 80% des maladies affectant la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau dont 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les efforts d'élaborer des normes de contrôle de l'eau potable, visant à fournir aux consommateurs un produit ne représentant aucun risque sanitaire, la transmission des maladies hydriques ne cesse de constituer les principales origines des épidémies massives dans les pays pauvres [1].

A cet effet, la protection des ressources en eau est devenue une préoccupation majeure au cours des dernières décennies. Cette prise de conscience a d'ailleurs été amplifiée par les développements des activités technologiques et surtout industriels.

Une réglementation, à l'échelle mondiale de plus en plus stricte, s'est progressivement mise en place au fil des années. Pour réagir face à ces contraintes, des efforts considérables ont été déployés vers la diminution des rejets polluants grâce à l'application des technologies propres et la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel [2].

L'Algérie a connu un appauvrissement dans ses ressources hydriques à cause de la sécheresse qui a touché ce pays dans les dernières années. De plus, ses ressources sont menacées par les divers types de pollutions générées essentiellement par les activités industrielles et agricoles qui sont concentrés beaucoup plus dans le nord du pays.

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie essaye de suivre ce chemin, en prescrivant des lois qui pousseraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux usées afin de contribuer à limiter la charge polluante des

effluents avant leur déversement dans les milieux récepteurs (cours d'eau ou dans la mer) via les réseaux d'assainissement.

Les industries sont les plus consommateurs des eaux notamment le textile, la tannerie, la papeterie et l'agroalimentaire. Les secteurs de teinture, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. En conséquence, Ces activités permettent de générer des effluents fortement chargés en colorants de différents types (acides ou basiques, azoïques,.....) ainsi qu'en sels, en huiles et en détergents.

Dans ce contexte, les colorants organiques synthétiques sont des composés utilisés intensivement 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 nuances 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 [3].

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 dans les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les écosystèmes aquatiques sans traitement préalable [1,4]. Ces rejets sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [5].

Les rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques.

La dépollution d'eaux usées colorées peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. Cependant, l'expérience a montré que ces procédés soient mal et parfois même pas

adaptés devant l'ampleur de cette pollution, soit ils ont un coût insupportable, soit ils génèrent une source de pollution secondaire (formation de boue). Malgré tout, il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne le traitement des effluents chargés en matières organiques [6].

En l'occurrence, des méthodes alternatives efficaces et économiques ont été soumises, notamment, les procédés d'électrochimie et d'oxydation avancée. A cet effet, les plus récents progrès ont été aboutis dans les procédés qui servent à l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants ». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer ces types de molécules en substances biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le dioxyde de carbone et l'eau [7].

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux peuvent être produits en générant à la cathode le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer ferreux, réactif initiaux dans ce processus, à partir de l'oxygène de l'air comme seul réactif chimique et d'une quantité catalytique du fer ferrique. Ce procédé est appelé Electro-Fenton qui sert à produire des entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles) en présence de réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [7].

Toutefois, l'électrocoagulation, atteignant une profitable commercialisation, a le potentiel de réduire considérablement les inconvénients des techniques de traitement classique. Elle est considérée aujourd'hui comme une méthode plus prometteuse pour le traitement de l'eau. Elle sert à générer dans le milieu les coagulants nécessaires, selon le type d'électrode employé ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$), pour déstabiliser et éliminer la matière colorante [6].

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation, la minéralisation et l'élimination de quelques types de colorants (Jaune Titan (JT), Bleu cibacette (BC) et Rouge Erionyle (RE)), utilisés dans les différentes industries algériennes, en solution aqueuse par le biais de procédés électrochimiques à savoir l'Electro-Fenton (EF) et l'Electrocoagulation (EC).

Le présent travail s'articule autour de cinq chapitres :

Les trois premiers chapitres représentent une approche bibliographique permettant de replacer les connaissances de bases et le contexte de l'étude. Ils traitent plusieurs thématiques à savoir les colorants organiques synthétiques et leurs impacts écologique et toxicologique, les procédés électrochimiques et leurs applications dans le traitement d'une variété importante des polluants organiques et autres, ainsi que les principes de l'approche écotoxicologique dans le monitoring de la pollution des eaux en utilisant les biomarqueurs de stress oxydant.

La partie expérimentale est constituée de deux chapitres suivants :

- Chapitre 4: dans ce chapitre seront présentés la démarche expérimentale, les matériels nécessaires et les méthodes analytiques utilisées pour effectuer l'expérimentation.
- Chapitre 5 : présentera les résultats obtenus ainsi que les interprétations et les discussions de :
 - l'étude de l'élimination des colorants par les deux procédés (Electro-Fenton et Electrocoagulation)
 - la détermination des conditions optimales de l'élimination des colorants et de la consommation énergétique durant le traitement par l'application de la méthode du plan d'expérience (Plan de DOEHLERT)
 - l'étude écotoxicologique en déterminant l'évolution des biomarqueurs de stress oxydant chez les moules durant les tests (bioessais) de contamination par les colorants et les eaux traités par le procédé Electro-Fenton.

Enfin, en guise de conclusion générale, nous proposerons une synthèse des résultats acquis et nous dégagerons les perspectives de la poursuite de ce travail de recherche.

CHAPITRE 1

LES COLORANTS CHIMIQUES : SOURCE DE POLLUTION DE L'EAU

1.1. Généralités

Avant le 20^{ème} siècle, uniquement les colorants d'origine naturelle (pigments inorganiques et les colorants organiques) sont connus dans des applications industrielles notamment les textiles. A partir de 1856, le chimiste anglais Perkin obtint la première matière colorante qu'il appela Mauve aniline lors de la tentative de synthétiser la quinine. Par ailleurs, ces colorants sont tous des composés aromatiques majoritairement issus des plantes (Ex : Alizarine) [8]. Par la suite, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels.

Actuellement, les colorants constituent un véritable capital de la chimie moderne car le développement scientifique dans le domaine de la synthèse organique est l'une des raisons qui facilite l'utilisation des colorants dans différents secteurs industriels (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, papeterie et textile) [9].

Ces composés servent surtout à la préparation des produits utiles (peintures, produits alimentaires et pharmaceutiques, coloration des métaux, photographie, coloration des préparations microscopiques, indicateurs colorés et certains sont employés comme agents antiseptiques et anti malariques, etc.) [10]. Ceci a justifié une production mondiale des colorants synthétiques estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[11].

1.2. Chimie des colorants

Un colorant est une matière colorée d'où l'intensité de la coloration est liée fortement à la constitution chimique de ce composé. Il se caractérise par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux et refléter les couleurs complémentaires dans le spectre visible [380 à 750 nm] [12, 13].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes du site actif appelés chromophores et la molécule colorante est appelée aussi chromogène. Ces chromophores, groupes aromatiques (électrons π délocalisés) conjuguées (liaisons π), comportent des doublets non liants (électron n) ou des complexes de métaux [10, 14].

Toutefois, l'intensification de la couleur dépend de la facilité du chromophore à donner un électron. En outre, d'autres groupes d'atomes appelés auxochromes sont capables d'intensifier ou déplacer la longueur d'onde d'adsorption en changeant la couleur [10, 14].

Par ailleurs, la conjugaison des doubles liaisons est proportionnelle au nombre des noyaux aromatiques. Ainsi que 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'ondes. De même un groupe auxochrome donneur d'électrons rend la molécule qui va absorber dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées [10, 15, 16].

En effet, les trois principaux constituants du colorant sont : les chromophores, les auxochromes et les structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) (Figure 1.1 et Tableau 1.1).

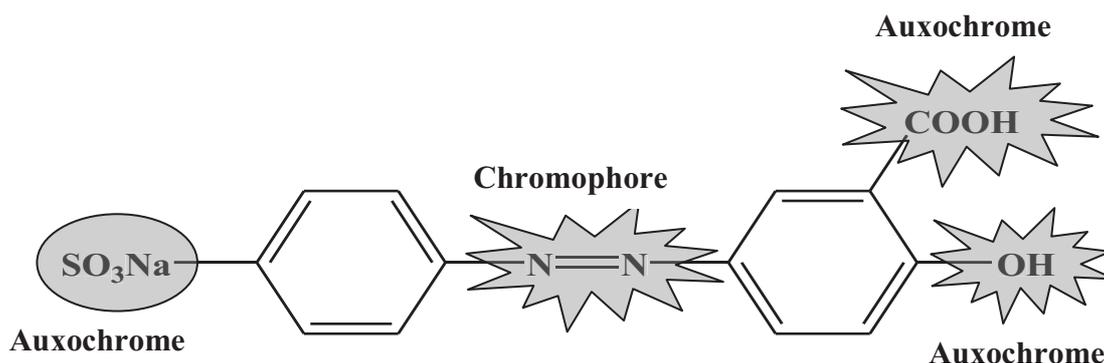


Figure 1.1 : Exemple sur le groupe chromophore et auxochrome d'un colorant [10].

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [4,10].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{N}=\text{O}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyle ($-\text{C}=\text{CH}_2$)	Hydroxyle ($-\text{OH}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Thiocarbonyle ($>\text{C}=\text{S}$)	

1.3 Nomenclature des colorants

La majorité des colorants est répertoriée dans le *color index* (C.I) et chaque colorant est défini par :

- un nom générique associé à la méthode de coloration (ou domaine d'application),
- un C.I. "Constitution Number", numéro associé à la formule chimique du colorant.

Dans le cas où la molécule est employée soit sous sa forme solide (pigment) soit en solution (colorant), le colorant et le pigment reçoivent le même C.I, mais le nom générique diffère [17].

1.4. Classification des colorants

Il existe plusieurs classifications, en fonction de [16, 18] :

- leurs origines (naturelle : végétale, animale, minérale ; synthétique).
- leur constitution chimique : la nature des chromophores (groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane, etc.).
- leur application : acides, à mordant, direct, réactifs, de cuve.
- leur état de dissolution dans les solvants : pigment ou colorant.

Deux classifications ont été adoptées, à savoir, la classification selon la composition chimique et selon les domaines d'application.

1.4.1. Classification selon la composition chimique

✓ Colorants azoïques : il a été nommé « azoïque » tout composé caractérisé par la présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) liant deux d'autres groupements organiques identiques ou non (alkyles, aryles) [10]. Leur production, d'environ 350000 tonnes/an, constitue la proportion la plus importante des colorants synthétiques [8].

La couleur du colorant apparaît lorsque le chromophore azo lie deux noyaux aromatiques en déplaçant le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome). Sachant que les monoazoïques, les diazoïques et les polyazoïques sont étroitement liés au nombre de groupe azo dans la molécule.

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans divers classes tinctoriales (les colorants basiques, acides, etc.) [10].

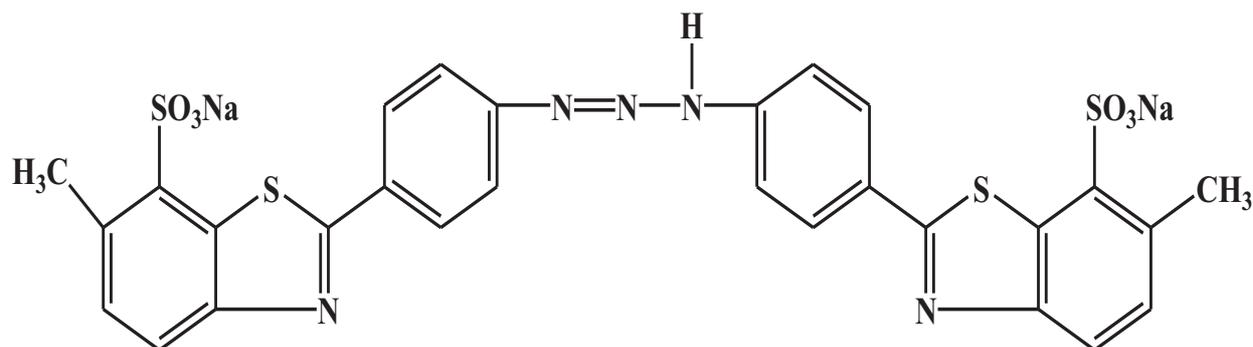


Figure 1.2 : Colorant azoïque –Jaune Titan-

✓ Colorants anthraquinones : ce type de colorants, considéré le plus important après le type azoïque, dérivé d'un hydrocarbure « anthracène », est constitué de trois noyaux benzéniques accolés. Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Figure1.3) [10, 4].

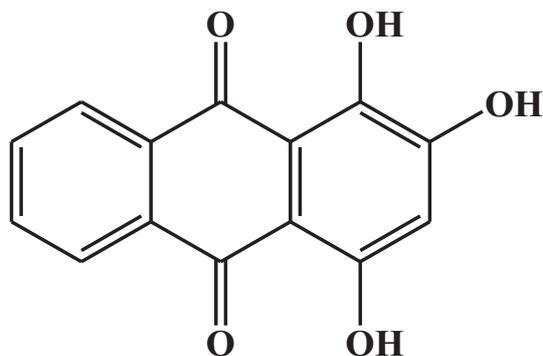


Figure 1.3 : Colorant anthraquinonique -Purpurine-

✓ Colorants indigoïdales: ce groupe tire leur nom de l'indigo dont il dérive. Tous les indigoïdes présentent la disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques. Auront lieu les effets hypsochromes (changement de couleur de l'orange vers le turquoise) lorsque les homologues « sélénié, soufré et oxygéné » du bleu indigo sont présents (Figure 1.4) [10, 4].

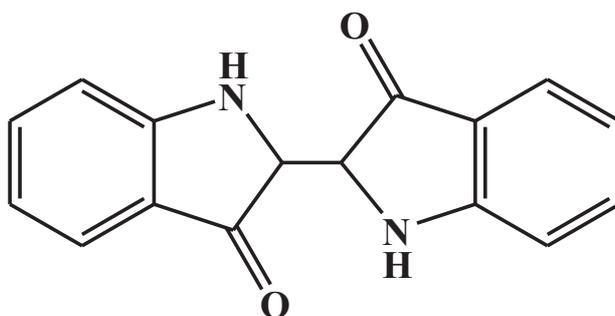


Figure 1.4 : Colorant indigoïdale -Indigo-

✓ Phtalocyanines : ils ont une structure complexe reposent sur l'atome central de cuivre et sont assimilables aux colorants de cuve. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...) et s'en différencient par leur application en milieu neutre [10, 4].

✓ Colorants nitrés et nitrosés : des colorants très limités en nombre et relativement anciens qui restent jusqu'à ce jour encore très utilisés du fait de leur prix très modéré (Figure 1.5). Il est justifié par la simplicité de leur structure moléculaire (présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho et d'un groupement électrodonneur (-OH, -NH₂)).

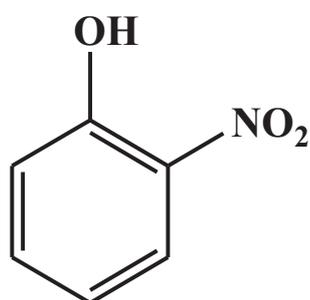


Figure 1. 5 : Colorant nitré -Nitrophénole-

✓ Colorants triphénylméthane : ils sont dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou azote en para *vis-à-vis* du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (Figure1.6) [19].

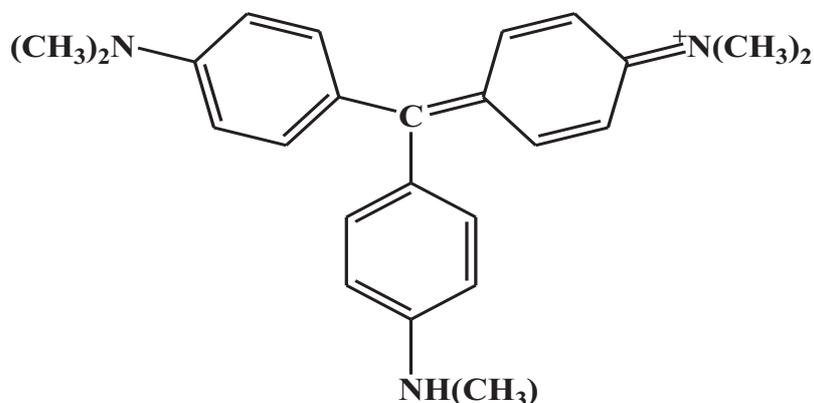


Figure 1.6 : Colorant triphénylméthane -Violet 1-

1.4.2. Classification selon le domaine d'application

La méthode utilisée pour accomplir la teinture dépend de la spécificité des interactions entre la molécule colorante-substrat permettant ainsi cette classification. En premier lieu, le teinturier s'intéresse aux conditions nécessaires à l'application industrielle (solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation). Par contre, le fabricant de la matière colorante a intérêt d'utiliser la classification chimique [10].

Différentes catégories tinctoriales sont définies comme suivant :

✓ Colorants à mordant (mordançables) : les hydroxyles métalliques utilisés comme complexant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordançables. Un traitement préalable des fibres textiles est nécessaire afin de fixer un certain nombre de colorants. La fixation du colorant est assurée en le complexant avec un cation (chrome, aluminium, cobalt, cuivre, nickel ou le fer).

Le chrome est en fait le métal le plus utilisé et les colorants au chrome constituent une famille particulière des colorant mordançables. Ce sont les plus solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques [14].

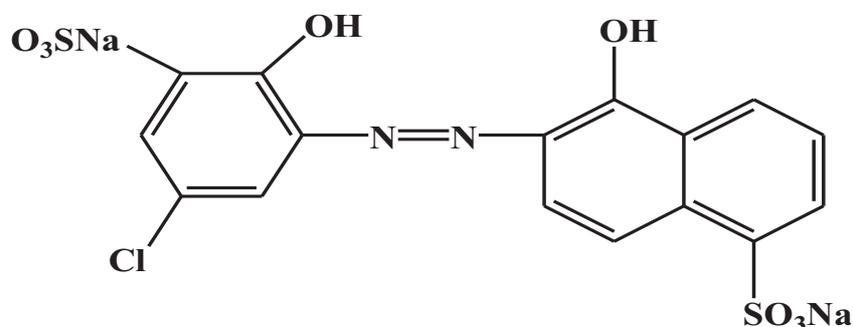


Figure 1.7 : Colorant à mordant -Bleue 9-

✓ Colorants acides (anioniques) : caractérisés par leur forte solubilité dans l'eau dû à leurs groupe chromophore et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ils permettent de teindre certaines fibres acryliques modifiées en bain acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres.

A nos jours, cette dernière classe de colorant est largement utilisée [13, 14].

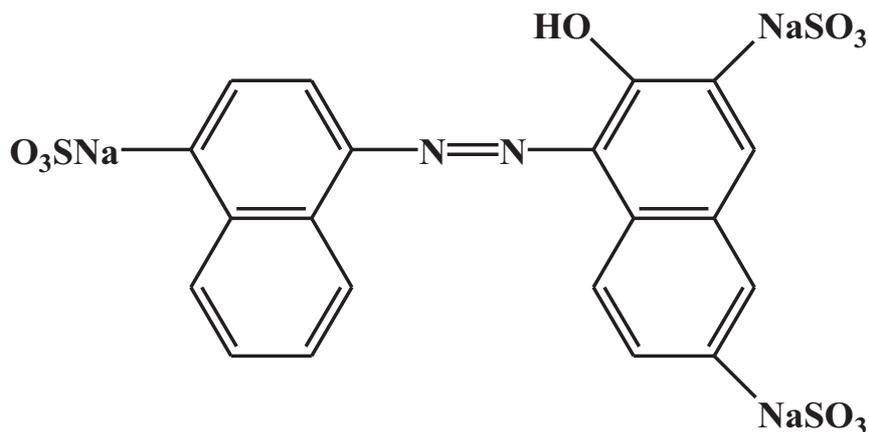


Figure 1.8 : Colorant acide- Rouge acide 27-

✓ Colorants basiques (cationiques): des porteurs d'ions positifs, reconnus pour leurs nuances brillantes, se caractérisent par leur solubilité dans l'eau et se composent principalement de grosses molécules.

La solidité de ces colorants sur les fibres est très faible. Par ailleurs, ils n'ont pas d'affinité naturelle pour des fibres cellulosiques, par contre ils peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques [13, 20].

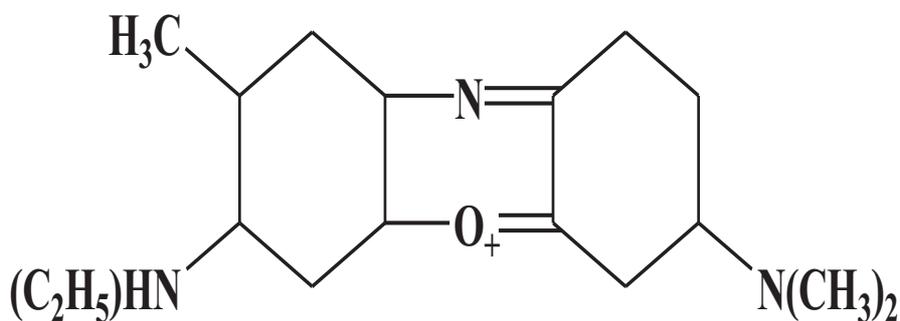


Figure 1.9 : Colorant basique -Bleu capri-

✓ Colorants métallifères: présentent une meilleure solidité d'où l'élément métallique est inclus dans la molécule du colorant en formant un complexe. Le travail de teinture est donc facilité en lui évitant l'opération de mordantage.

Le chrome, le nickel et le cobalt sont généralement les éléments métalliques qui rentrent dans la fabrication de ce type de colorant. Ainsi qu'ils permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [10,21].

✓ Les colorants directs: capables de teindre directement les fibres sans intervention d'aucun mordant et peuvent former des charges positives ou négatives électro-

statiquement attirées par les charges des fibres. Les principaux avantages de ces colorants sont : leur solubilité dans l'eau, leur facilité d'application et leur prix modique [13, 18, 20].

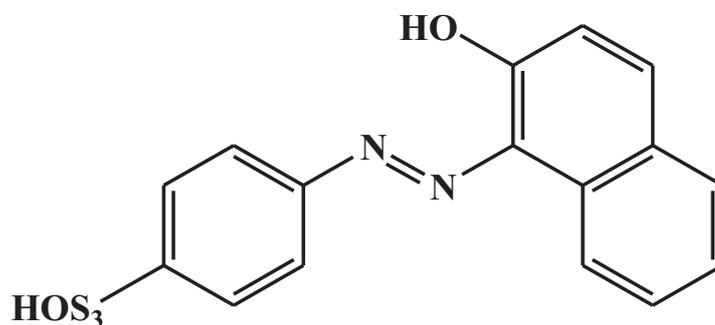


Figure 1.10 : Colorant direct -Orange II-

✓ Colorants dispersés (Plastosolubles): généralement de nature azoïque ou anthraquinonique, très peu solubles dans l'eau et sont largement utilisés dans la teinture de la plus part des fibres manufacturées surtout le polyester.

La teinture s'effectue à haute température en les mettant en suspension dans le bain sous forme d'une fine poudre dispersée. Ils se diffusent dans les fibres synthétiques puis s'y fixent [20].

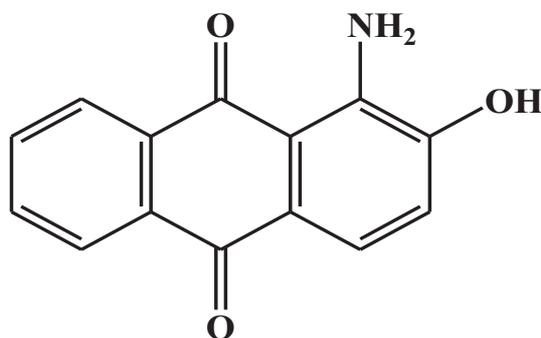


Figure 1.11 : Colorant dispersé -amino-2-hydroxy-anthraquinone

✓ Colorants réactifs: sont issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et sont solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores et des fonctions chimiques réactives assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. De plus en plus, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [10, 20].

✓ Colorants développés (azoïques insolubles): produits intermédiaires tels que les composés phénoliques appelés aussi colorants au naphтол. Ils peuvent facilement

pénétrer dans les fibres textiles et susceptibles de former *in situ* un colorant azoïque insoluble qui est emprisonné mécaniquement dans la fibre (Figure 1.12).

Ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintés en modifiant le procédé par la recherche de meilleurs copulants et par la création de dérivés des bases diazotées stabilisées (sels solides) [13, 20].

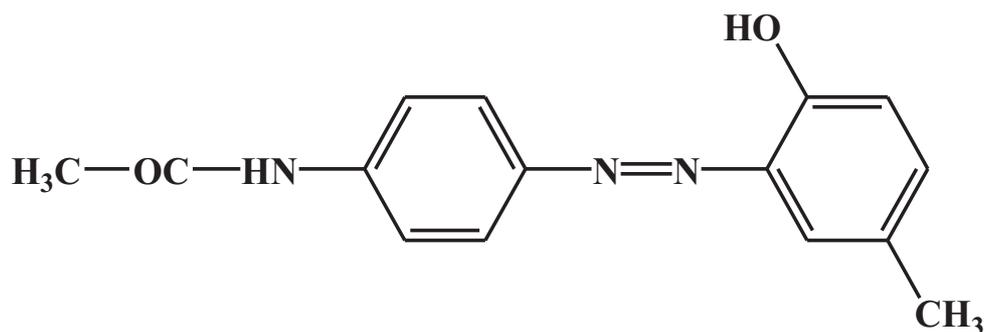


Figure 1.12 : Colorant insoluble -Jaune dispersé 3-

1.5. Nécessité du traitement des effluents colorés

1.5.1. Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux [8].

- En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques. Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [22]. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites [23]. Des effets similaires avec production d'eczéma, et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [22].

- Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczématisées ont été observés avec les colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (Chelite de rouge) [23].

- Des études toxicologiques démontrent que les colorants synthétiques les plus toxiques sont les diazoïques et les cationiques [11]. En effet, l'augmentation du

nombre de cancer de la vessie observés chez les ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [8]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [24, 25]. A titre d'exemples, l'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge couchemille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ont été retirés des listes de colorants alimentaire dans la plus part des pays [26].

- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé humaine [27]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de scheete (arsenite de cuivre), vert de schiveinfurt (aceloarsenite de cuivre) provoquent des troubles de digestions pénibles, nausées, diarrhées et peuvent être à l'origine des utilisations des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout du cancer [23]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [23].

1.5.2. Mutagénicité /cancérogénicité des colorants

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Tableau 1.2) [10]. Il a été distingué quatre cas suivants :

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation ;
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation ;
- Colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation ;
- Colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

Les effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes ont été observés chez des espèces après l'exposition aux molécules de dégradation (SPD). Selon la DEPA (2000) [10], l'estimation des risques du cancer impose de fixer une concentration limite de $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ en colorant azoïque dans l'eau potable.

Tableau 1.2 : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ ou carcinogènes.

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Référence
Soudan diazoïque	Carcinogénicité non évaluée	[28]
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène	
Rouge direct 28, bleu direct 2	Carcinogène	[29]
Violet dispersé 93, Bleu dispersé 373	Très Mutagène et carcinogène	[30]

1.5.3. Les colorants en milieux aquatiques

Les rejets colorés présentent une source importante de pollution par augmentation de la DBO₅ et la DCO, ce qui diminue la teneur en oxygène dans les milieux aquatiques récepteurs et retarde le phénomène de la photosynthèse [31]. Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques (faune et flore) [32]. De ce fait, il a été constaté qu'à une concentration de fuchsine supérieure à 1 µg L⁻¹ peut provoquer le ralentissement de l'activité vitale des algues.

1.5.3.1. Impacts sur l'environnement aquatique

✓ Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans le milieu aquatique induit l'apparition des mauvais goûts, des proliférations bactériennes, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Comme constaté Willmott *et al.* [33] qu'une coloration pourrait être perçue par l'œil dont les colorants synthétiques sont rendus visibles dans l'eau même à des très faibles teneurs (<1mg L⁻¹) [11].

✓ Eutrophisation

Les nitrates et les phosphates peuvent se libérer dans le milieu naturel sous l'action des microorganismes sur les colorants [8]. Ainsi que ces anions peuvent être évacués lors du processus d'ennoblissement [34]. Ces derniers accélèrent la prolifération anarchique des algues et conduisent à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des milieux aquatiques et des eaux stagnantes [10].

✓ Sous oxygénation :

Il a été estimé que les microorganismes peuvent dégrader de 7 à 8 mg L⁻¹ de matière organique en consommant tout l'oxygène [35]. Lorsque cette matière organique est portée au milieu *via* des rejets, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène entraînant un milieu sous oxygéné.

1.5.3.2. Impacts à long terme

✓ Bioaccumulation :

Les bivalves et les poissons sont des bons indicateurs de pollution parce qu'ils se sont caractérisés par leur accumulation des polluants. Par conséquent, les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

✓ Persistance : d'après Pagga et Brown [10], les colorants synthétiques, notamment les azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique. Cette persistance dépend essentiellement de leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmentent avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes (alkyles) augmentent la persistance des colorants.

✓ Formation des sous-produits de chloration : les trihalométhanés (THM) et les SPD avec des concentrations atteignant plusieurs centaines de mg L⁻¹ sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [36].

1.6. Différents procédés de traitement

Une portion très importante des colorants, perdue au cours de différentes étapes de coloration, se retrouve dans les rejets qui nécessitent un traitement adéquat. En général, les méthodes physiques (floculation, adsorption sur charbon actif et filtration sur membrane) sont les procédés les plus simples et les plus anciens utilisées pour l'élimination des colorants dans les rejets. Mais d'une part, ces

méthodes déplacent simplement la pollution dans des grandes quantités de boues ainsi créées et d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration [10].

C'est pourquoi, on fait appel aux procédés de destruction de nature chimique (oxydation des colorants par des agents chimiques). Ce sont des systèmes générateurs des radicaux libres, en particulier du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

Compte tenu des normes exigées sur les rejets de colorants, ces méthodes chimiques sont avérées peu efficaces et ne sont pas universellement appliquées à tous les colorants. Elles sont très coûteuses et chargent les rejets finaux en nombreux sous produits chimiques. Parmi les quelles, les procédés d'oxydations avancées (POA) qui restent les plus fréquemment utilisés [10].

CHAPITRE 2

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS

2.1. Introduction

La protection des ressources aquatiques contre la pollution organique des eaux, générée par différents secteurs, requière un traitement à la source. A cet effet, la dépollution des effluents fait souvent appel à une succession de différents types de procédés (physique, chimique et biologique). Cependant, dans les dernières années le secteur d'industrialisation a connu une révolution dans la synthèse et l'utilisation des variétés importantes des substances organiques dont certaines possèdent une toxicité élevée à des faibles doses.

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs essayent toujours de développer des techniques de traitement très efficaces, rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés électrochimiques ont vu le jour.

2.2. Procédés classiques

2.2.1. Méthodes physiques

✓ Adsorption sur charbons actifs :

Elle permet la purification de l'air et la dépollution des eaux potables chargées de polluants organiques et inorganiques [37]. Seuls les colorants cationiques, colorants à mordant, colorants dispersés (dits de cuve) et colorants réactifs sont éliminés par cette technique. Ainsi que ces polluants, adsorbés sur le charbon actif, nécessitent un deuxième traitement ce qui rend le coût total élevé [38].

✓ Technologies membranaires

Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [39]. Ces techniques sont largement utilisées dans le dessalement de l'eau de mer.

Actuellement, la nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture des colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire comparativement à la microfiltration qui retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés [40].

Cependant, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause du prix des matériaux utilisés [40].

2.2.2. Méthodes chimiques

✓ Techniques de récupération (coagulation-floculation)

La coagulation-floculation peut être utilisée avec succès dans le traitement des eaux usées. Elle est largement utilisée comme un prétraitement dans une chaîne de traitement biologique ou encore comme une dernière étape du traitement afin d'éliminer la matière organique biorécalcitrante [41]. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60% des matières colloïdales sont éliminées [42].

Le sulfate d'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique et le chloro-sulfate ferrique, utilisés comme coagulants, ont donné des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents contenant des colorants dispersés [43].

Cependant, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Zouboulis *et al.* [44] ont montré que les bio-floculants sont plus efficaces que les floculants inorganiques.

✓ Techniques d'oxydation

Elles sont employées dans les procédés biologiques afin d'éliminer la fraction faible des composés organiques solubles, ainsi que pour réduire la toxicité aquatique [45].

Le chlore et le peroxyde d'hydrogène sont souvent ajoutés comme oxydants et permettent de dégrader et de minéraliser les composés organiques. Cependant, cette oxydation est limitée pour les fortes concentrations (cas des colorants) [46]. Ce sont les mêmes effets cancérigènes des THM peuvent manifester en utilisant l'oxydation par chloration [47].

2.2.3. Méthodes biologiques

Les microorganismes (bactéries, levures et moisissures) peuvent réduire la charge organique des effluents ou éliminer les micropolluants toxiques spécifiques (récalcitrants *vis-à-vis* d'autres techniques du traitement des eaux). En particulier, les méthodes biologiques sont habituellement utilisées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines et trouvées parmi les technologies économiques destinées pour le traitement des eaux. [42].

En outre, ces techniques peuvent être utilisées *in situ* ou *ex-situ* (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [48].

Il a été rapporté dans de nombreux cas réussis de traitement biologique d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [49], bromates [50], hydrocarbures chlorés [51] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [52]).

Néanmoins, les procédés biologiques restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boues biologiques nécessitant des opérations supplémentaires [42].

2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

2.3.1. Principe

Le principe de ces procédés est basé sur la formation en solution et en quantité suffisante des entités oxydantes puissantes telles que les radicaux hydroxyles libres ($\cdot\text{OH}$).

Les procédés électrochimiques sont considérés parmi les POA dont la production des $\cdot\text{OH}$ se fait à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène et sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Glaze *et al.* [53] a défini les POA comme étant des techniques de traitement des eaux qui s'opèrent à température et pression ambiantes.

La limite des techniques conventionnelles d'oxydation laisse aux chercheurs de penser à développer et à utiliser ces nouvelles techniques comme des techniques capables d'éliminer complètement les polluants réfractaires.

Les POA se caractérisent par :

- La diversité de technologies utilisées ;
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de compositions très variables ;
- L'absence de déchets secondaires (pas de production d'autres composés toxiques) ;

Les POA peuvent être appliqués à dépolluer non seulement les eaux usées mais aussi le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur.

La figure 2.1 ci-dessous illustre un nombre important des travaux de recherche menés ces dernières années sur les POA.

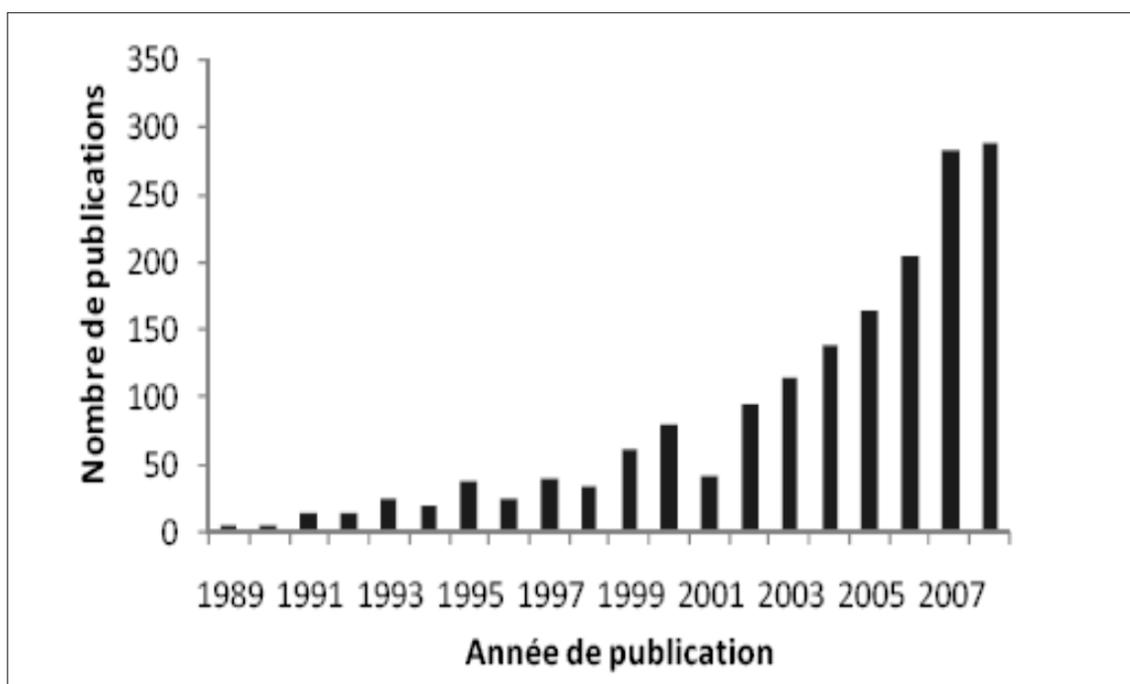


Figure 2.1: Travaux de recherches publiées sur les POA depuis 1989 [54].

2.3.2. Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles

Comme il a été décrit, les POA servent à générer et produire des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui rentrent dans les réactions biologiques et chimiques. Ils se produisent *in situ* dans le milieu et agissent non sélectivement avec les substances organiques.

Ainsi qu'ils peuvent se former qu'à pH acide et neutre [55]. Leur réactivité très élevée sur les composés organiques ne laisse pas une diffusion lointaine [56]. En effet, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cependant, en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\cdot-}$ (Re. 2.1).



Le tableau 2.1 montre que les radicaux hydroxyles ont le pouvoir d'oxydation le plus élevé après le fluor ($E^\circ (\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ESH}$). Ce pouvoir permet l'oxydation des composés organiques jusqu'à leur minéralisation totale (CO_2 , H_2O et ions métalliques).

Tableau 2.1 : Potentiels redox de certaines espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [57, 58].

Oxydant	Réaction		$E^\circ(\text{V/ESH à } 25^\circ\text{C})$
Fluor	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{HF}$	(2.2)	3,05
	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	(2.3)	2,87
Radical hydroxyle	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(2.4)	2,80
Radical anion sulfate	$\text{SO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	(2.5)	2,60
Ion ferrique	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	(2.6)	2,20
Ozone	$\text{O}_{3(\text{g})} + 2 \text{H} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	(2.7)	2,07
Ion peroxodisulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	(2.8)	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.9)	1,76

Ion permanganate (I)	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.10)	1,67
Ion hydroperoxyl	$\text{HO}_2^\bullet + 3 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.11)	1,65
Ion permanganate (II)	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	(2.12)	1,51
Ion hydroperoxyl (II)	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(2.13)	1,44
Ion bichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	(2.14)	1,36
Chlorure	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	(2.15)	1,36
Dioxyde de manganèse	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.16)	1,23
Oxygène	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.17)	1,23
Brome	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	(2.18)	1,06

Les radicaux hydroxyles sont essentiellement susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux (Tableau 2.2) [59].

Tableau 2.2 : Différents modes d'action du radical hydroxyle [59].

Mode	Réaction		
Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)	$\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(2.19)	
Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)	$\text{ArX} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOArX}^\bullet$	(2.20)	
	$\text{HOArX}^\bullet + n (\text{O}_2/\bullet\text{OH}) \rightarrow \text{HX} + x \text{CO}_2 + y \text{H}_2\text{O}$	(2.21)	
Transfert d'électrons (oxydoréduction)	$\text{RX} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{RX}^{\bullet+} + \text{OH}^-$	(2.22)	
	$\text{RX}^{\bullet+} + n (\text{O}_2/\bullet\text{OH}) \rightarrow \text{HX} + x \text{CO}_2 + y \text{H}_2\text{O}$	(2.23)	
Oxydation des molécules organiques	Initiation	$\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(2.19)
	Propagation	$\text{R}^\bullet + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{RH} + \text{R}'^\bullet$	(2.24)
		$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$	(2.25)
	Terminaison	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R-R}$	(2.26)
		$\text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R-OH}$	(2.27)
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		(2.28)	

2.3.3. Cinétique de la réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage, correspond à la réaction (Re.2.29), entre les radicaux hydroxyles et le substrat S, est régie par une loi cinétique de deuxième ordre (Equation 2.1):



$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [\text{OH}\cdot] [S] \quad (2.1)$$

Les radicaux hydroxyles, lentement générés et rapidement consommés, permettent de considérer que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire (vitesse de formation = vitesse consommation). D'où l'équation (2.2) :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{(s)\text{app}} [S] \quad (2.2)$$

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

La cinétique de dégradation du composé organique peut être décrite par l'équation (2.3) :

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]_t} = k_{(s)\text{app}} t \quad (2.3)$$

Avec $k_{(s)\text{app}}$, la constante apparente définissant la cinétique de pseudo-premier ordre

En général, la valeur de la constante cinétique de réaction, représentant la vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques, est comprise entre 10^6 à $10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ pour les composés aliphatiques et entre 10^8 et $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ pour les composés aromatiques [57].

Selon les valeurs des constantes cinétiques (Tableau 2.3), il a été constaté que [2, 60] :

- ✓ le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques.
- ✓ la vitesse de réaction peut varier en fonction de l'éventuelle présence de groupements activants (-OH, -NH₂) ou des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) dans les aromatiques.

- ✓ le $\cdot\text{OH}$ présente une faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.
- ✓ Le OH^\cdot réagit plus rapidement sur les composés organiques que l'ozone moléculaire.

Tableau 2.3 : Constantes cinétiques entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieux aqueux [60, 61].

Composé	Substituant	k_{OH^\cdot} ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH ₂	$1,5 \times 10^{10}$
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	$1,4 \times 10^{10}$
Méthane	-H	$1,1 \times 10^8$
Méthanol	-OH	$9,7 \times 10^8$
Méthylamine	-NH ₂	$4,2 \times 10^9$
Diméthyl éther	-OCH ₃	$1,0 \times 10^9$
acétone	-COCH ₃	$1,1 \times 10^8$
Acétonitrile	-CN	$2,2 \times 10^7$
Acétamide	-CONH ₂	$1,9 \times 10^8$
acétaldéhyde	-CHO	$7,3 \times 10^8$
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	$2,0 \times 10^7$

2.3.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) et leurs applications

D'après Sievers [62], les POA peuvent être regroupés selon la voie de la génération des radicaux libres (Tableau 2.4). Ainsi, trois catégories principales sont évoquées :

- 1) production directe des radicaux (photolyse de H₂O₂, oxydation anodique, ozonolyse, etc.),
- 2) production des radicaux par l'ajout des oxydants (Fenton, photo-Fenton photocatalyse homogène, etc.),

3) génération des radicaux par l'utilisation de catalyseurs solides (photocatalyse hétérogène, photo-Fenton hétérogène et l'utilisation de Fer de valence zéro ou oxydes de Fer).

Certains couplages des différentes techniques peuvent former d'autres POA, tels que O_3/TiO_2 /irradiation solaire, $H_2O_2/TiO_2/UV$, etc. En outre, des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique telle que de la lumière ultraviolette et l'énergie électrochimique afin d'activer les réactions de production du radical de départ.

Tableau 2.4 : Procédés d'oxydation avancée (POA) et leurs applications.

Procédés	Mécanisme		Travaux scientifique sur les colorants	Références
Ozonation (O_3)	$O_3 \rightarrow O + O_2$	(2.30)	Dégradation des colorants dispersés	[63]
	$O + H_2O_{(g)} \rightarrow 2 OH^\bullet$	(2.31)		
	$O + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_2$	(2.32)		
Péroxonation (H_2O_2/O_3)	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + HO_2^\bullet + O_2$	(2.33)	décoloration de colorant réactif-Vinylsulfone-	[64]
Photolyse de l'ozone (O_3/UV)	$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(2.34)	Décoloration des colorants azoïques	[65]
Photo-peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)	$O_3 + H_2O_2 + hv \rightarrow \cdot OH + HO_2^\bullet + O_2$	(2.35)	Elimination du carbamazepine	[66]
Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 / UV)	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$	(2.36)	Décoloration de colorant réactif-Vinylsulfone-	[64]
Photocatalyse hétérogène (TiO_2)	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$	(2.37)	Dégradation de colorant - Lissamine vert B -	[67]
	$H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$	(2.38)		
	$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$	(2.39)		
	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	(2.40)		
	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	(2.41)		
Procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$	(2.42)	Dégradation du colorant Orange Reactif113	[68]
	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	(2.43)		
Procédé photo-Fenton (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$)	$H_2O_2 + Fe^{2+} + hv \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + \cdot OH$	(2.44)	Décoloration de jaune réactif 14 type azoïque	[69]
		(2.45)		
	$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH +$	(2.36)		

	H^+ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$			
Procédés d'oxydation électrochimique	Oxydation indirect : Production des radicaux hydroxyle :			
	$H_2O + M \rightarrow M[\cdot OH] + H^+ + e^-$	(2.46)	Dégradation de colorant acide -	[70]
	oxydation des produits R $R + M[\cdot OH] \rightarrow M + RO + H^+ + e^-$	(2.47)	Rouge 1-	
	Oxydation anodique direct : Electro-fenton :			
	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$	(2.42)		
Procédés d'oxydation sonochimique	Utilisation des ultrasons :		Décoloration de colorant	[71]
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Action physique (direct) ▪ Action chimique (indirect) à haute fréquence 	/	- Orange G-	

2. 4. Procédés électrochimiques

2.4.1. Introduction

Plusieurs techniques se sont développées utilisant directement ou indirectement l'énergie électrique. D'autres méthodes à l'échelle laboratoire sont en cours d'étude et apportent des résultats pertinents dans le domaine de l'environnement en général et, plus particulièrement, dans le traitement des eaux polluées [72].

Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement *via* d'autres techniques telles que l'électro-Fenton et l'électrocoagulation.

Différentes manifestations se déroulent au niveau des électrodes telles que :

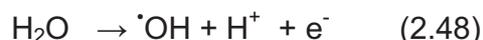
- Le transport des réactifs (à quelques angströms de l'électrode);
- Le transfert des électrons ou des réactifs;
- L'adsorption des réactifs et des produits intermédiaires sur la surface;
- Le transport des produits loin de l'électrode;
- Les réactions de l'électrode elle-même.

2.4.2 Procédés directs (oxydation anodique)

2.4.2.1 Principe

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO_2 , H_2O et ions inorganiques) [73]. Elle est basée sur la

génération du radical hydroxyle adsorbé ($\cdot\text{OH}$) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène (Re.2.48) :



La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour traiter les polluants organiques est l'oxydation anodique. Ce procédé utilise une anode de haute surtension d' O_2 , comme les oxydes métalliques (PbO_2 , SnO_2) ou le diamant dopé avec du bore (BDD), pour favoriser la génération de radicaux hydroxyles OH adsorbés à sa surface par l'oxydation de l'eau (Re.2.46) [74].



Ce procédé requière des potentiels élevés (consommateurs d'énergie électrique). Une grande partie de la capacité électrique est dissipée dans la réaction parasite de production d'oxygène.

2.4.2.2. Matériaux utilisés

La réaction de radicaux avec les polluants organiques est limitée à la surface d'électrode. La quantité des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ formés dans le cas des oxydes métalliques n'est pas suffisamment élevée pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité des composés est raisonnablement oxydé [75].

La plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées en utilisant des anodes de type Pt[76], PbO_2 [77], PbO_2 dopé [78], SnO_2 dopé[79] et IrO_2 [80], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Par contre, l'efficacité de ce procédé peut être significativement améliorée par l'utilisation de l'anode BDD, mais cette utilisation est pénalisée actuellement par le prix assez élevé.

Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique des polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [61].

2.4.3. Procédé d'électro-Fenton

Le procédé Electro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POA en générant les réactifs nécessaires ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) à la production *in situ* des radicaux hydroxyles sans intermédiaires de produits chimiques suivant la réaction Fenton [4].

L'oxygène moléculaire et les ions ferriques sont simultanément réduits au niveau de la cathode afin de générer le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux (Re.2.49 et 2.50) [60]:



2.4.3.1. Principe de la réaction Fenton

- En 1894, Fenton décrit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) indiquaient le rôle du radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction Fenton [4].

- En 1952, Cahill et Taube rapportèrent que l'oxydant présent sous des conditions acides était probablement l'espèce oxométallique (ion ferryl) [81].

- Cependant, en 1975, Wink *et al.* [81] purent montrer que le radical hydroxyle est l'oxydant prédominant dans la réaction Fenton.

Le réactif Fenton possède trois caractéristiques avantageuses qui rendent le traitement des polluants organiques efficace :

- ✓ Les radicaux hydroxyles produits dans la réaction Fenton réagissent très rapidement ;
- ✓ Les réactifs sont simples et ne portent aucun danger pour l'environnement ;
- ✓ Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) ne sont pas considérés comme des polluants supplémentaires.

La décomposition de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) se déroule en présence des ions ferreux et ferriques Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} en solution aqueuse et acide ($\text{pH} < 4$) en produisant des entités oxydantes tels que le $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ suivant les réactions 2.42 et 2.43.

Simultanément, d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu dans les mêmes conditions [81].

Tableau 2.5 : Réactions de propagation et de terminaison mises en jeu lors de la décomposition de H_2O_2 catalysée par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [54].

	Réaction	Constante cinétique ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	N° de réaction
Réactions d'initiation	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	53-76	(2.42)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$		(2.43)
Réactions de propagation	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	4×10^8	(2.52)
	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	3×10^7	(2.53)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	2×10^3	(2.54)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	5×10^7	(2.55)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	8×10^5	(2.56)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1,2 \times 10^6$	(2.57)
Réaction de terminaison	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^6$	(2.58)
	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,7 \times 10^7$	(2.59)
	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \times 10^{10}$	(2.60)
	$\cdot\text{OH} + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,01 \times 10^{10}$	(2.61)
	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$	(2.62)

Seule la réaction 2.42 dite de Fenton est intéressante pour la production des radicaux $\cdot\text{OH}$, tandis que 2.52, 2.54 et 2.57 représentent les réactions secondaires des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ [4].

Par ailleurs, la vitesse de la réaction 2.54 est beaucoup plus lente que celle de la réaction 2.42 en ralentissant, par conséquent la régénération des ions Fe^{2+} qui sont consommés rapidement. Ainsi que, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions 2.42, 2.52, 2.56 et 2.57, conduisant à leur précipitation sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [4]. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

2.4.3.2. Différents types de réacteurs d'électro-Fenton

Les techniques électrochimiques ont été développées pour améliorer la qualité de traitement. Ce développement repose d'une part sur le mode de génération des réactifs

Fenton, et la conception géométrique du réacteur que ce soit en batch ou bien en continue, d'autre part.

✓ *Mode de génération des réactifs Fenton*

La figure 2.2 montre la contribution de la réaction Fenton dans les procédés électrochimiques (EF) pour la détoxification des composés organiques.

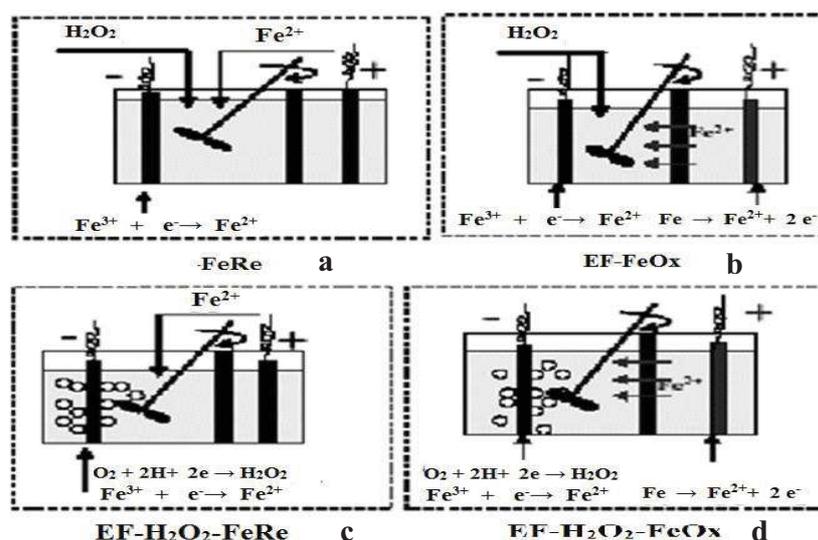


Figure 2.2 : Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton [82].

Dans le procédé EF-FeRe (Figure 2.2a), H_2O_2 et Fe^{2+} sont ajoutés au milieu réactionnel alors que le catalyseur Fe^{2+} est continuellement régénéré à la cathode.

Tzedakis *et al.* [83] ont employé ce procédé pour synthétiser du phénol par oxydation du benzène à une cathode de mercure. Chou *et al.* [84] ont rapporté que ce procédé était plus efficace que Fenton chimique pour traiter les eaux contenant de l'hexamine.

Le peroxyde d'hydrogène est ajouté dans le milieu et généré à la cathode pour EF-FeOx (Figure 2.2b) et EF- H_2O_2 -FeOx (Figure 2.2c), respectivement. Dans les deux procédés, une électrode sacrificielle de fer sert de source de Fe^{2+} qui peut être continuellement régénéré à la cathode selon l'installation de la cellule électrolytique [85, 86].

Dans EF- H_2O_2 -FeRe (Figure 2.1d), les deux réactifs sont générés à la cathode et son application a été bien établie dans la dégradation des polluants organiques [87].

✓ *La géométrie de la conception*

Il y a plusieurs types de cellules électrolytiques de géométrie différente employées par des chercheurs [88]. Les plus importants sont (Figure 2.3) :

A- Réacteur cylindrique à barbotage de bulle

Ce type de réacteur en verre est de géométrie cylindrique ayant un volume de 0,675 L (Figure 2.3(a)). D'après Rosales *et al.* [89], il peut fonctionner en mode batch avec reflux comme en mode continu. La cathode et l'anode sont placées à une distance de 30 mm et 270 mm au-dessus du fond de la cellule, respectivement. L'acier et le graphite ont été utilisés avec une surface totale de contact de 3,14 et 1,27 cm², respectivement. La différence de potentielle est maintenue constante (15 V).

B- Réacteur de filtre-presse (FPR)

Il a une capacité de 2 L (Figure 2.3(b)), appliqué avec succès par Prabhakaran *et al.* [90] afin de déplacer des effluents de résine. Il est muni d'un circuit de flux contenant un réservoir, une pompe centrifuge à entraînement magnétique auto-amorçage, un débitmètre et une cellule électrolytique. Ainsi qu'un générateur de courant contenu est relié à la cellule avec un multiparamètre pour contrôler le courant électrique.

C- Réacteur à double électrode séparé

Il se compose d'une cellule en verre de 0,5 L équipée d'une cathode et une anode en fer qui sont plongées verticalement (Figure 2.3(c)). L'alimentation par l'énergie électrique est assurée à l'aide d'un générateur de courant contenu. Ce réacteur est employé pour un traitement des eaux usées de tannerie par Kurt *et al.* [91].

D- Réacteur à trois électrodes séparées (Figure 2.3(d))

Ce type de cellule électrochimique, composé de deux électrodes de travail et une électrode de référence calomel (SCE pour le contrôle du potentiel d'électrolyse) saturé, a été utilisé par Zhou *et al.* [92] en étudiant l'élimination du rouge de méthyle.

E- Réacteur à double compartiments

Il contient deux compartiments reliés avec un pont salin rempli de K₂SO₄ et d'agar pour une action électrolytique (Figure 2.3(e)). Dans le compartiment (1) l'anode (Pt) et la cathode (Pt) ont été placées parallèlement tandis qu'en compartiment (2) seulement la cathode a été plongée dans la solution. La production excessive de H⁺ par rapport à l'OH⁻ se traduit par l'abaissement de pH. La cathode en compartiment (2) a été

employée comme une déviation pour accumuler les ions hydroxyle (OH^-) et pour neutraliser le pH du compartiment (1) [93].

Yuan *et al.* [93] ont effectué des expériences avec ce type de réacteur pour la dégradation de la rhodamine B.

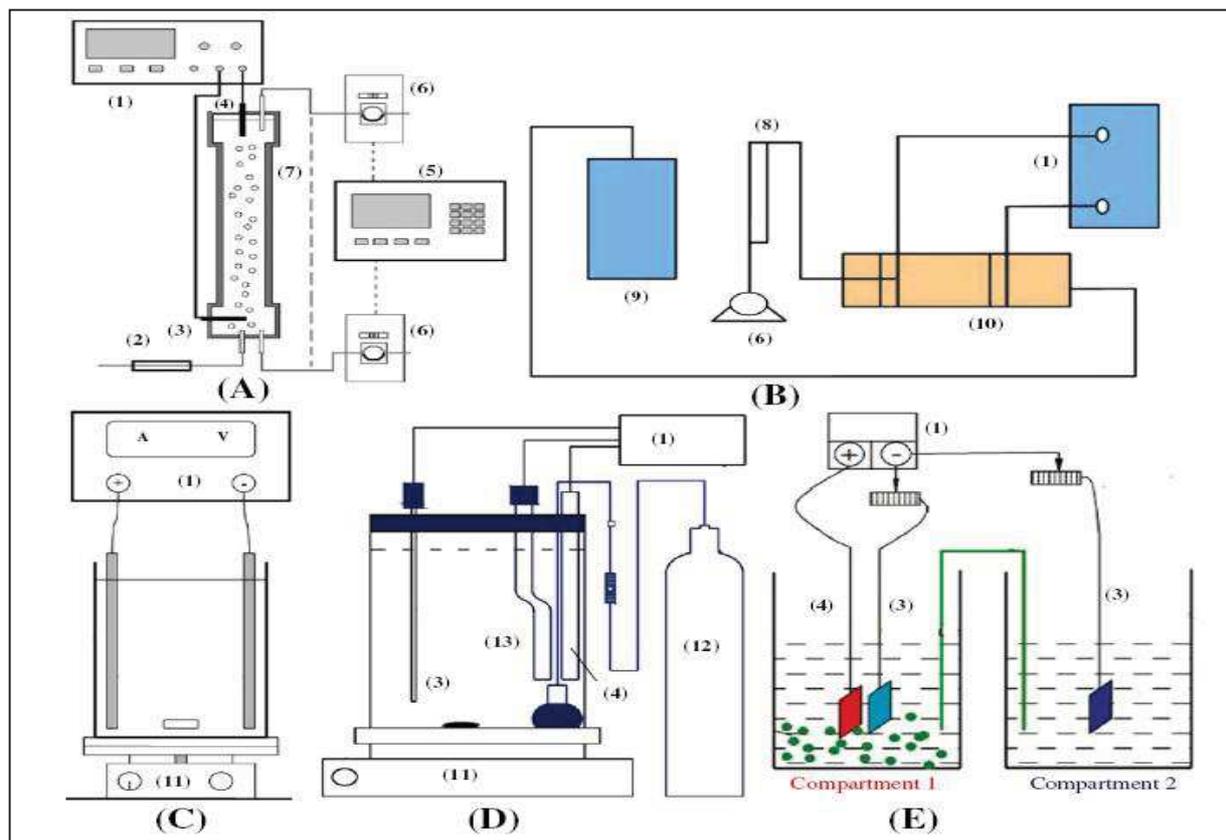


Figure 2.3 : Configuration des réacteurs d'électro-Fenton selon la géométrie [88].

2.4.3.3. Mécanisme du procédé

Certaines équipes de recherche citées par Guivarch [4] ont suggéré de régénérer Fe^{2+} par voie électrochimique (Re.50) et ceci afin d'aboutir à un meilleur rendement d'oxydation.



Qiang *et al.* [83] ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de Fe^{2+} était de - 0,1 V/ECS.

Le réactif de Fenton peut être produit par voie électrochimique de la manière suivante :

- ✓ Génération des ions ferreux par oxydation anodique (Re.2.51).
- ✓ Production de peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène à la cathode.



Proposé par Oturan *et al.* [94], la réaction Fenton est ajoutée aux réactions électrochimiques (Re.2.49 et 2.50) afin de la mise en place d'un cycle catalytique permettant de contrôler plus précisément la dégradation des polluants (Figure 2.4).

Les radicaux libres ($\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$) formés selon la réaction 2.63 détruisent les polluants organiques de la solution à traiter.

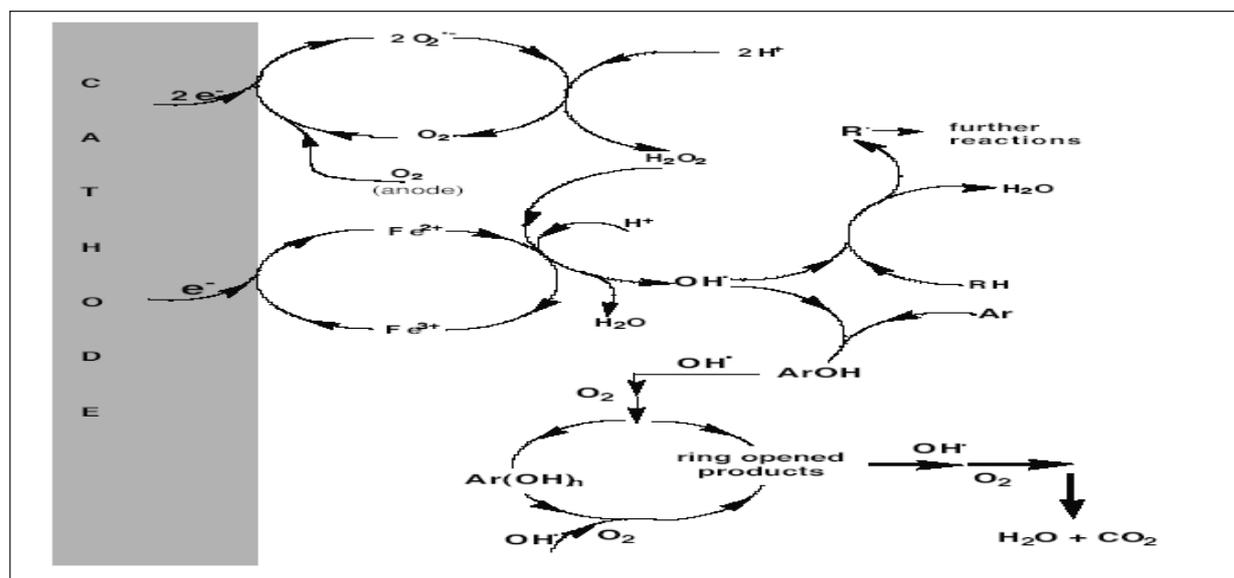


Figure 2.4 : Production électrolytique des radicaux hydroxyles dans le procédé d'électro-Fenton [95].

2.4.3.4. Paramètres influençant l'oxydation par électro-Fenton

L'avantage de cette technique est de produire *in-situ* des réactifs Fenton. Elle dépend fortement des conditions opératoires (pH, intensité du courant, concentration en électrolyte et type d'électrode utilisé) [96].

- ✓ Effet du pH

La réaction Fenton dépend fortement du pH de la solution qui détermine la spéciation du fer et la stabilité chimique du peroxyde d'hydrogène. La vitesse de la décomposition optimale du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est obtenue à pH d'environ 3 [97, 98]. La meilleure dégradation des colorants PVA/ Blue-G et PVA/ Black-B est obtenue à pH 3, au-delà de cette valeur, le taux de minéralisation diminue rapidement [4]. Egalement, Diagne *et al.* [99] ont obtenu une meilleure dégradation du pesticide (méthyl-paration) à pH 3.

Par ailleurs, la diminution de la vitesse d'oxydation des polluants a été observée à pH > 2,8. Pour des pH > 6, une diminution encore plus prononcée liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes ferriques $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(s)}$ est aussi remarquée d'où la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible [100].

✓ Nature du matériau

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (électrode) et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). L'instabilité chimique de certains matériaux utilisés en contact avec un milieu agressif peuvent limiter le transfert de masse et affecter les performances des procédés électrochimiques.

En effet, différents matériaux utilisés comme anode et cathode font l'objet des travaux scientifiques de la dégradation des substances organiques par le procédé d'électro-Fenton [88].

▪ *Anode :*

Il est important de choisir la nature de l'anode avant de commencer la conception du réacteur EF (Figure 2.5).

A cet effet, le platine est l'un des matériaux les plus employés pendant très longtemps comme anode, justifié par sa stabilité chimique à potentiel élevé et sa bonne conductivité même dans le milieu très corrosif. En outre, le choix de ce matériau était la base de beaucoup des travaux de recherche sur la dégradation des polluants par électro-Fenton. Cependant, il est rarement employé à grande échelle à raison de son coût élevé.

Le platine est utilisé sous différentes formes : Feuille en Pt [101, 102, 103], toile en Pt [104], le Pt forme bouteille [93], grille en Pt [105], Pt plat [106] et Pt maille [107].

A un degré moindre, l'électrode a été synthétisée en tenant compte de sa stabilité chimique *vis-à-vis* du milieu électrolyte :

- ✓ Le Bore-dopé avec du diamant (BDD), synthétisée par une technique à haute technologie, a été employé comme anode pour le traitement des eaux résiduaires par Özcan *et al.* [105], de Pozzo *et al.* [108] et de Sire's *et al.* [107].
- ✓ La tige de titanium (Ti) avec $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ a été étudiée par Huang *et al.* [109] et Prabhakaran *et al.* [90].
- ✓ La maille de RuO_2/Ti [109], le fer et autres types d'anodes étant employées récemment dans le processus d'électro-Fenton [110].

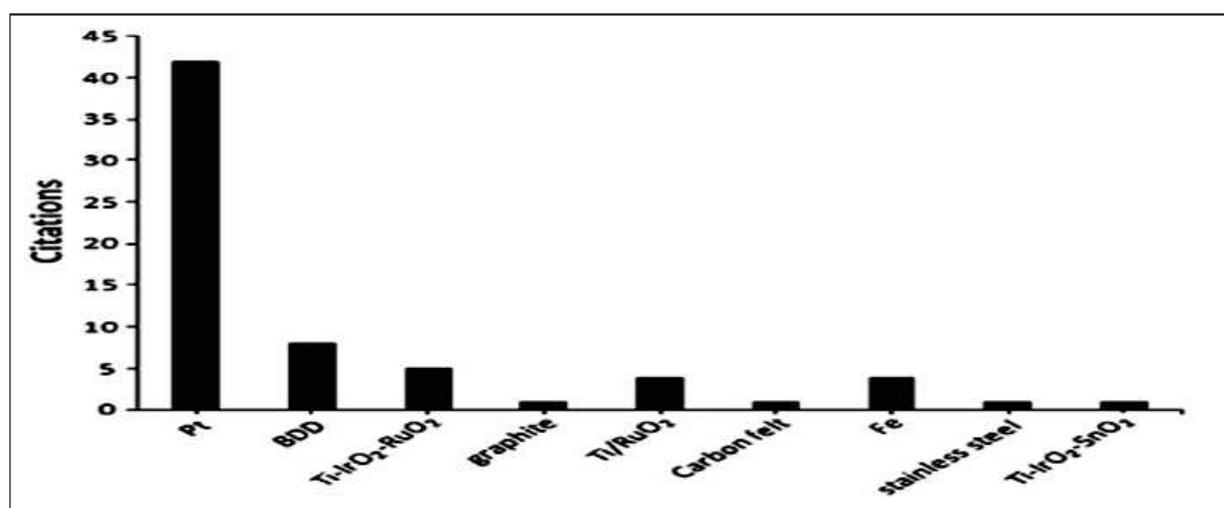


Figure 2.5 : Comparaison entre les types d'anodes utilisées récemment en électro-Fenton [88].

▪ *Cathode :*

D'après Fockedey et Van [112], l'efficacité du procédé électro-Fenton dépend davantage de l'efficacité de la cathode. Seulement, sur certains matériaux cathodiques, incluant le mercure, l'or et le carbone, la réduction cathodique de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique. Le mercure est exclu à cause de sa toxicité.

Récemment, d'autres matériaux ont été également appliqués dans le traitement des eaux pollués : Feutre de graphite commercial [102], feutre du carbone [104, 111], BDD [112], carbone-polytétrafluoroéthylène (PTFE) [107, 103], graphite-PTFE [92], graphite

[114], carbone vitreux réticulé (RVC) [115], fibre de charbon actif (ACF) [109], flocons de carbone [93], éponge de carbone [104], acier inoxydable [90, 108] et le titane [110].

En plus, les matériaux carbonés sont connus qu'ils possèdent des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques.

Différents matériaux employés comme cathode à l'échelle pilote sont montrés dans la figure 2.6.

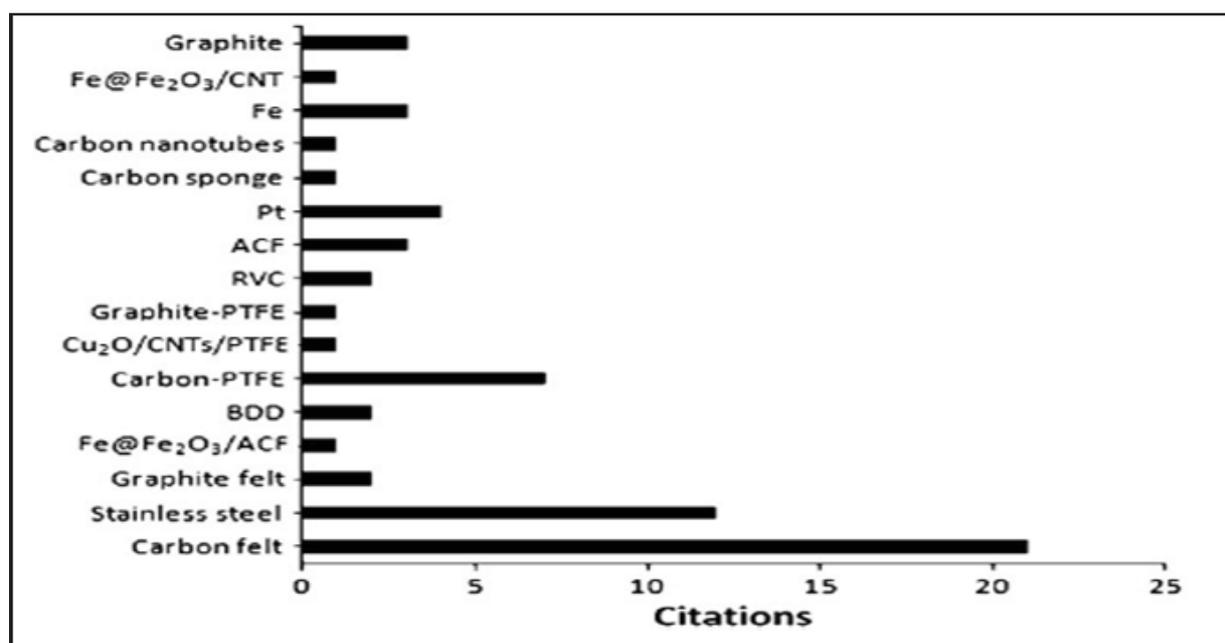


Figure 2.6 : Différents types des cathodes employées dans l'électro-Fenton [88].

Les caractéristiques de l'anode et de la cathode comprenant la configuration des cellules sont récapitulées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Type et forme de l'anode et de la cathode utilisées dans l'électro-Fenton.

Volume de réacteur	Forme de l'anode	Forme de la cathode	Référence
100 mL (cuve indivisé)	Feuille en Pt (99,99 de pureté)	Feutre de carbone (3 cm ²)	[116]
250 mL (réacteur cylindrique en verre)	Maille en Pt (cylindrique) BDD Ti/RuO ₂	Feutre de carbone (14 x 5 cm ²)	[117]
400 mL (Bicher en)	Fer plat (6 x 7,5 cm ²)	Fer (6 x 7,5 cm ²)	[91]

verre) 300 mL (Réacteur en verre)	Platine (gaze)	Feutre de carbone (3 x 5 cm ²)	[118]
400 mL (Réacteur cylindrique en verre)	Grille en Pt (cylindrique)	Feutre de carbone (6 x 8 cm ²)	[119]

✓ Courant d'électrolyse

La réaction Fenton dans un système électrochimique est généralement contrôlée soit par le potentiel soit par le courant. D'après plusieurs recherches, le courant élevé d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [120]. Le courant appliqué est la force d'entraînement pour la réduction de l'oxygène menant à la génération du peroxyde d'hydrogène à la cathode. En augmentant le courant, une production importante de peroxyde d'hydrogène aura lieu traduisant une quantité importante des radicaux d'hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) [121]. L'accélération de l'électro-régénération des ions ferreux (Fe^{2+}) est fonction de l'intensité du courant. Cependant, d'autres études ont montré qu'au-delà d'un certain seuil du courant appliqué, tout surcroît du courant est inutile et surconsommation d'énergie électrique. De plus, l'excès du courant favorise le dégagement d'hydrogène (H_2) et par voie de conséquence l'efficacité de courant diminue [74].

De ce fait, quelques études ont indiqué que la densité du courant ne devrait pas être supérieure à 10 A m^{-2} , alors que d'autres indiquaient que la valeur limite maximale devrait être égale à $6,4 \text{ A m}^{-2}$ [122].

Les densités du courant optimales et les efficacités d'éliminations correspondantes par électro-Fenton de quelques travaux sont illustrées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Valeurs optimales du courant appliqué dans différentes études.

Polluant	Type d'électrode	Intensité (densité) du courant	Efficacité (%)	Référence
O-chlorophenol	Acier inoxydable /Pt	600 mA	59,12	[121]
Rouge acide 14	$\text{RuO}_2/\text{Ti-ACF}$	0,50 A	73,3	[110]
Teinture	Graphite-Pt/Ti	68 A m^{-2}	70	[114]
Pichrom	-Feutre de carbone - Pt	300 mA	100	[104]
2,6-Dimethylaniline	-Ti- $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ -acier inoxydable	$10,6 \text{ A m}^{-2}$	91	[123]

✓ La concentration des ions ferreux (Fe^{2+})

La concentration appropriée des ions ferreux est un paramètre clé qui détermine l'efficacité du procédé d'électro-Fenton (Tableau 2.8) [92]. D'une façon générale, elle augmente avec la concentration de Fe^{2+} qui se traduit par la production importante des radicaux hydroxyles.

Il est à noter qu'il a été conclu que la puissance d'oxydation du peroxyde d'hydrogène n'était pas importante pour détruire les grandes molécules telles que les colorants en absence des ions ferreux [124]. Mais, ce rendement d'élimination a été nettement augmenté (9 à 46%) en ajoutant une faible quantité des ions ferreux (5 mmol L^{-1}) [114]. Dans le même contexte, Wangs *et al.* [124] ont trouvé que la présence de Fe^{2+} améliore d'une manière significative la diminution de la DCO. Zhou *et al.* [92] ont signalé que l'élimination du rouge méthylique a augmenté de 45 à 75% en 10 min en présence de Fe^{2+} . Egalement, Wangs *et al.* [110] ont obtenu une augmentation du taux d'abaissement du COT en augmentant la concentration initiale de Fe^{2+} (0 à 1 mmol L^{-1}).

Par contre, Tomat *et al.* [125], ont conclu que le rendement de dégradation du phénol accroît lorsque la concentration en fer diminue ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Comparativement, les ions ferreux en excès dans la solution d'électrolyte pourraient consommer les radicaux d'hydroxyle et affecter l'ampleur de la dégradation [121]. Qiang *et al.* [83] ont révélé qu'une forte concentration en Fe^{3+} entraîne un courant élevé et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, Edelahi *et al.* [106] ont signalé que la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe^{3+} augmente (consommation des $\cdot\text{OH}$ formés par les ions ferriques (Fe^{3+})).

Tableau 2.8 : Concentrations optimales du Fe^{2+} trouvées dans différentes études.

Polluant	Type d'électrode	Concentration de Fe^{2+}	Efficacité (%)	Référence
O-chlorophenol	Acier inoxydable- (gaze)	Pt 2 mg L^{-1}	80,4	[121]
Effluents coloré	Pt-PAN- fibre carbone activé	de 2 mmol L^{-1}	75	[124]
Rouge de méthyl	Graphite PTEFE-Pt	$0,25 \text{ mmol L}^{-1}$	75	[92]
Rouge acide 14	$\text{RuO}_2/\text{Ti-ACF}$	1 mmol L^{-1}	68,2	[110]
Effluents coloré	Graphite-Pt/Ti	15 mmol L^{-1}	70	[114]

✓ Concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

La concentration initiale du H₂O₂ joue un rôle important dans le processus d'électro-Fenton. De manière générale, le taux d'élimination des polluants est proportionnel à la concentration en H₂O₂. Ceci est traduit par la formation des radicaux hydroxyles [123, 126].

Cependant, Zhang *et al.* [127] ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène afin d'éliminer les substances organiques contenues dans le lixiviat a diminué avec l'augmentation de la concentration du réactif Fenton.

Pour dégrader l'aniline, l'efficacité du procédé Electro-Fenton n'est pas améliorée, par alimentation en H₂O₂ en succession (deux étapes) par rapport à une seule étape [128]. Toutefois, une amélioration de l'efficacité, par diminution de la DCO, a été obtenue quand le H₂O₂ a été ajouté en succession (pas à pas) [128].

✓ Effet du support électrolytique

L'électrolyte améliore la conductivité de la solution et accélère le transfert d'électron dans un système électrochimique. Particulièrement dans la solution de faible conductivité, le support électrolytique est nécessaire [129].

Zhou *et al.* [92] ont rapporté que la concentration élevée du Na₂SO₄ contribue à l'augmentation de la densité du courant en favorisant la production plus rapide et plus grande du peroxyde d'hydrogène. Mais Diagne *et al.* [99] ont observé une dégradation plus rapide de méthyle de parathion en présence du NO₃⁻ par rapport aux ions SO₄²⁻. Par ailleurs, Daneshvar *et al.* [130] ont également rapporté que l'augmentation de la concentration de Na₂SO₄ (0,05 à 0,1 mol L⁻¹) n'a aucun effet sur l'accumulation de H₂O₂ [92].

✓ Effet de la température

Bien évidemment, la température affecte positivement la cinétique de réaction : transfert d'électrons et les taux de transfert de masse. Mais, la température élevée peut affecter l'efficacité globale du processus puisqu'elle peut accélérer les réactions défavorables [2].

Pour des températures comprises entre 10 et 46 °C, Qiang *et al.* [83] ont montré que le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmente avec la température (48% à 10 °C et 80% à 46 °C à la fin d'électrolyse).

Si la température élevée facilite la régénération de Fe^{2+} en revanche, elle diminue la solubilité d' O_2 . Par ailleurs, Zazo *et al.* [131] ont rapporté que l'augmentation de la température de la solution à traiter fait améliorer clairement le degré de minéralisation du phénol et permet de travailler avec des quantités faibles de réactifs Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}). Dans ce cas, ceci est probablement dû au fait que la température élevée favorise considérablement la réaction Fenton en augmentant la production des radicaux libres ($\cdot OH$) [132].

Néanmoins, pour une augmentation de 10 à 35 °C, la solubilité de l'oxygène chute de 11,27 à 6,93 $mg\ L^{-1}$ [4], ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène.

Les températures optimales et les efficacités d'éliminations des polluants correspondantes rapportées par divers chercheurs sont indiquées dans le tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Températures optimales dans l'élimination de quelques polluants par électro-Fenton.

Polluant	Type d'électrode	Température (°C)	Efficacité (%)	Référence
Effluents colorés	Pt-PAN- fibre de carbone activé	20	75	[124]
Effluents colorés	Graphite-Pt/Ti	45	70,6	[114]
Nitrotoluènes	Pt/Pt	40	100	[133]

2.4.3.5. Applications du procédé d'électro-Fenton

Le procédé Electro-Fenton est une technique de traitement simple à mettre en œuvre et applicable à une gamme étendue de structures chimiques. Il a déjà été appliqué avec succès à la dégradation et la minéralisation de nombreux composés organiques toxiques variés tels que les colorants, chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols) et le benzène [95]. Les différentes applications du procédé d'électro-Fenton sont illustrées dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Applications du procédé d'électro-Fenton.

Type de polluant	Substance	Condition de travail	Référence
Colorants	Azobenzen Méthyle orange P-méthyle rouge	Cellule =110 mL, Feuille de Pt (5,5 cm ²), d=60 mA, pH =2	[134]
	Jaune Drimaren Rouge de Congo Blue de méthyle	Feuille de Pt/Feutre de carbone (5,6 cm ²), pH =3	[135]
	Jaune 36 (acide)	Cellule =100 mL, Pt/BDD, pH=3	[113]
	Blue de Levafix (réactif)	Cellule =500 mL, Toile de Pt (3,8 cm ²), [Fe ²⁺]=0,5 mmol L ⁻¹ , pH=3, [BL]= 50-200 mg L ⁻¹	[115]
	Jaune de sunset FCF	Cellule =600 mL, Feuille de RVC (35 cm ²), Toile de Pt (3,8 cm ²)	[136]
Pesticides et herbicides	Monochrptophos	Cellule =500 mL, d=50-100 Am ⁻² , pH = 3, [MO]=50-300 mg L ⁻¹	[111]
	4-chlorophenoxyacetic	Pt anode, pH = 2.0-6.0, T=35 °C	[137]
	Chlortoluron	Cellule =500 mL, Feutre de carbone (60 cm ²), pH=3	[138]
	Imazaquin	Cellule =125 mL, Feuille de Pt/ Feutre de carbone (20 cm ²), pH=3	[139]
	Carbofuran	Cellule =250 mL, Feutre de carbone (60 cm ²), pH=2,8-3, [Fe ²⁺]=10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[140]
Les composés phénoliques	Phénol	Cellule =400 mL, Feutre de carbone (48 cm ²)/grille en Pt, pH=3, Température ambiante.	[119]
	2,4-dichlorophénol 2,4,6-trichlorophénol 4-chlorophénol Pentachlorophénol	Cellule =250 mL, [PCP]=16 mg L ⁻¹ , Pt/graphite, pH = 2,5.	[141]
	2-chlorophénol 4-chlorophénol	Cellule =300 mL, Toile de Pt/feutre de carbone (15 cm ²), pH=3 Température ambiante.	[118]
Lixiviat	P-PO4 N-NH4 DCO	Cellule =500 mL, pH= 4, 7 et 10. Al/Al (3 × 5 cm ²), Température ambiante.	[142]
Drogues	Chlorophene	Cellule =250 mL, Feuille de Pt/carbone-PTFE, pH=3.0, d=60, [CHL]=84 mg L ⁻¹ et 300 mA	[107]
	B-blockeratenolol	Cellule =100 mL, Feuille de Pt (99.99% de pureté)/carbone-PTFE pH=3, T=35 °C	[143]
	B-blockermetoprotol tartrate	[BBM]=0,25 mmol L ⁻¹ , Pt/Feutre de carbone, [Cu ²⁺]=0,1 mmol L ⁻¹ et pH=3	[116]

2.4.4. Procédé d'électrocoagulation

2.4.4.1. Historique

Les procédés électrochimiques sont en train de connaître couramment une renaissance. En effet, l'utilisation de l'électricité pour l'épuration d'eau d'égout a été proposée pour la première fois en Grande Bretagne en 1889. L'historique de l'électrocoagulation (EC) a connu une évolution progressive dans le temps et elle a marqué des stations très considérables dont les plus apparues sont regroupés dans le tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Historique du procédé d'électrocoagulation [144-146].

Date	Auteurs	Types d'électrodes	Applications
1909	Harries	Al+Fe + sel cuivre	Eau usées urbaines
1947	Bonilla	Al	
1956	Holden	Al	Eau de surface
1970	Sadek	Al	Eau riche en Phosphates
1974	Beck <i>et al</i>	Al + Fe	Eau très chargée en substances humiques
1985.	Pazenko <i>et al</i>	Al+Fe	Emulsions d'huiles
1988	Renk	Al + Fe	Eau riche en sable bitumeux et schistes pétrolifères
1989	Ryan <i>et al</i>	Al + Fe	Suspension d'argile

2.4.4.2. Principe et description de processus d'électrocoagulation

Dans sa forme la plus simple, un réacteur électrocoagulateur peut être composé d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode.

L'anode se corrode pour générer *in situ* les ions (habituellement des cations Al^{3+} ou de Fe^{2+} et Fe^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation/floculation des polluants que l'on souhaite éliminer, tandis que la cathode sera soumise à une passivation avec un dégagement simultané des bulles d'hydrogène [147].

L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique engendre un mouvement d'ions et des particules chargées. Cette action permet d'éliminer les matières en suspension sous

forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (Figure 2.7) [145].

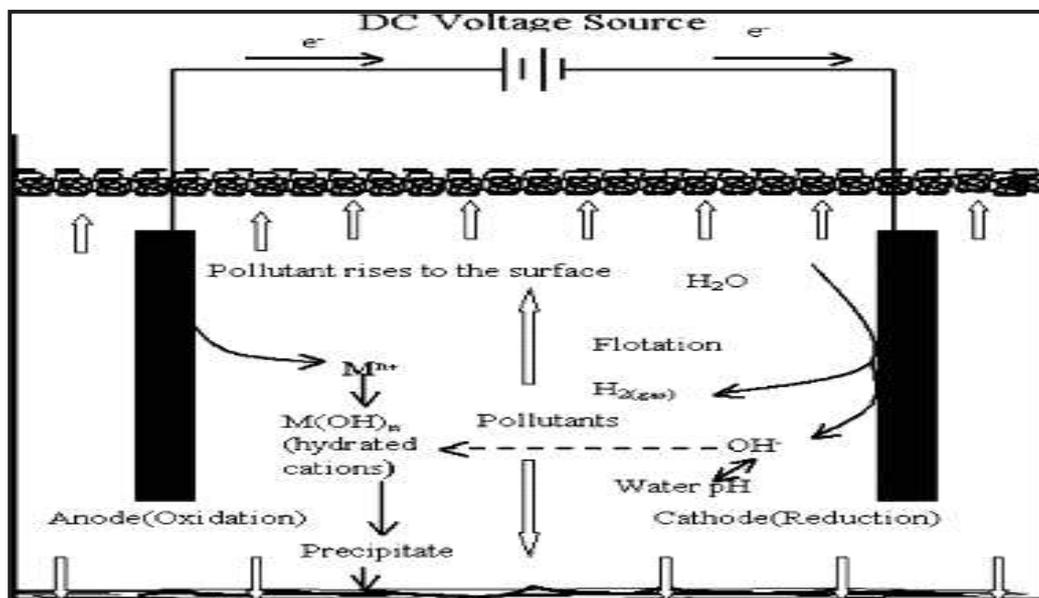


Figure 2.7 : Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation [148].

De ce fait, EC est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. Il a été pu identifier deux catégories de mécanismes en électrocoagulation [148] :

- Le phénomène électrolytique.
- Le phénomène chimique et physique (coagulation, flottation et décantation).

❖ *Phénomène électrolytique :*

Lors de la mise en marche d'une cellule électrochimique, il y a un enclenchement de processus de transfert d'électrons d'une espèce à une autre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréductions. Il se produit invariablement une oxydation à l'anode (perte d'électrons) ainsi qu'une réduction à la cathode (gain d'électrons).

Le type du métal, sélectionné lors de la conception d'électrodes, peut déterminer les réactions d'oxydoréductions qui se produisent dans la cellule. Généralement, l'aluminium et le fer sont les deux métaux les plus choisis, de par leur importance au sein des processus de coagulation, de floculation ou de précipitation.

Les principales réactions mises en jeu, au niveau des électrodes en aluminium soumises à un courant continu, sont les suivantes :

1)- Réaction d'oxydation (anode)

In situ, se produit à l'anode une réaction principale liée à la production de cations métalliques multivalents dans le milieu aqueux. Cette réaction d'oxydation entraîne l'électro-dissolution de l'aluminium solide sous la forme suivante :



Ces ions réagissent avec les ions hydroxyles du milieu aqueux pour enclencher les mécanismes qui entraîneront l'abattement du polluant. Ainsi qu'il peut aussi y avoir un déclenchement d'autres réactions secondaires en fonction du pH (acide ou basique) du milieu aqueux, qui provoque la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau.



2)- Réaction de réduction (cathode)

Au niveau de la cathode, la réaction de réduction se traduit par le dégagement de microbulles d'hydrogène par hydrolyse de l'eau. Cette réaction dépend aussi du pH du milieu.

Sous conditions acides, la formation d'hydrogène (H_2) a lieu selon la réaction suivante [149] :



(2.67).

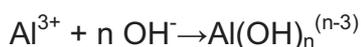
Sous conditions basiques, la réaction prend la forme suivante :



(2.68).

❖ Phénomène chimique et physique

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} , ce dernier peut former des complexes avec les ions hydroxyles selon la réaction suivante [150] :

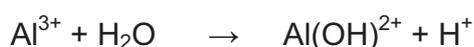


(2.69).

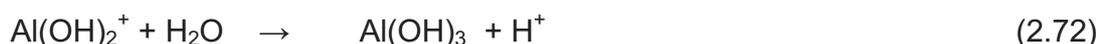
Multitudes de complexes anioniques et cationiques formés avec les ions hydroxydes varient en fonction du pH du milieu sont (Figure 2.8) [151] :

- ✓ Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;
- ✓ Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$;
- ✓ Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 .

Les formes mono complexes se forment dans la solution selon les réactions suivantes :



(2.70)



(2.73)

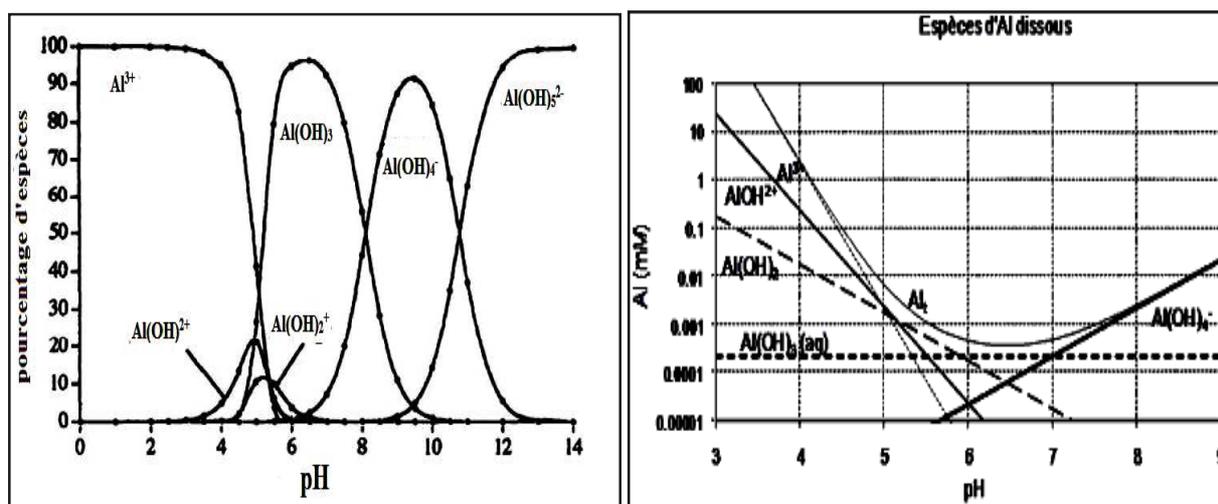


Figure 2.8 : Proportions de produits d'hydrolyse d'aluminium dissous en fonction du pH [152].

L'élimination des polluants peut se faire en fonction de leur état :

- ✓ Etat colloïdale :

La théorie du processus d'électrocoagulation entraîne trois stades successifs [147]:

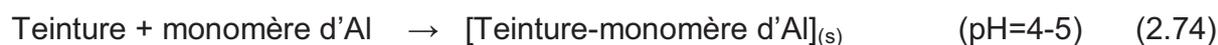
- o Formation de coagulants;

- Déstabilisation de suspension particulaire et cassage d'émulsions selon le mécanisme décrit en larges étapes et peut être résumé comme suit [145] :
 - Compression de la double couche autour des espèces chargées, qui est atteinte par les interactions d'ions générés par dissolution de l'électrode sacrificielle (oxydation de l'anode) [153].
 - Neutralisation de charge des espèces ioniques présentes en solution par les ions opposés (Al^{3+}). Ces ions opposés réduisent suffisamment la répulsion interparticulaire électrostatique de telle sorte que l'attraction de Van der Waals prédomine causant ainsi la coagulation [153].
- Agrégation des phases déstabilisées : Les floccs sont formés en raison de la coagulation fournissant des surfaces actives pour l'adsorption des espèces polluantes. En outre, les floccs peuvent être entraînés à la surface par les microbulles d'oxygène (produites à l'anode) et d'hydrogène (produites à la cathode) lors de l'électrolyse de l'eau [153].

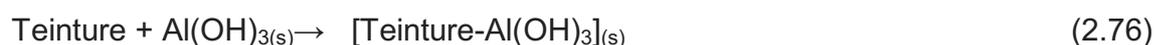
✓ Etat dissoute :

De même, les mécanismes d'éliminations des substances organiques dissoutes *via* l'adsorption sur les floccs et la précipitation sont évoqués par plusieurs auteurs [154, 155] :

- Précipitation :



- Adsorption :



Par ailleurs, dans la cellule d'électrocoagulation, les substances organiques dissoutes peuvent subir une oxydation par les radicaux libres tels que les $\cdot OH$.

En effet, Murphy *et al.* [156] ont montré que suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Egalement, ils ont précisé qu'en milieu basique, la déprotonation des fonctions acides de la matière organique facilite l'attaque par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et favorise ainsi la formation de CO_2 .

2.4.4.3. Nature des matériaux utilisés

Les matériaux les plus couramment utilisés dans le système d'électrocoagulation sont ceux en fer et en aluminium. Cependant des essais sur d'autres types des matériaux et d'autres combinaisons ont été effectués. Le tableau 2.12 illustre quelques couples d'anode/cathode utilisés en électrocoagulation.

Tableau 2.12 : Types d'électrodes utilisées en électrocoagulation.

Types d'électrode	Références	
Titane/platine et Ti/Pt/Ir	Garrote <i>et al.</i> (1995)	[157]
Fe/Fe	Hensenet <i>et al.</i> (2006)	[158]
Fe/Al ou Al/Fe	Mallah <i>et al.</i> (2004)	[153]
Ti/acier	Jardao <i>et al.</i> (1997)	[159]
Comparaison Al et Fe	Kobyta <i>et al.</i> (2006)	[160]
Al/Al	Khemis <i>et al.</i> (2006)	[150]
Al/Cu et Fe/Cu	Tsai <i>et al.</i> (1997)	[161]
Al/Sn	Kliskic <i>et al.</i> (1998)	[162]
Zn/Ni	Rojev et gudin (1996)	[163]

2.4.4.4. Différents types de procédés d'électrocoagulation

Les réacteurs d'électrocoagulation ont été conçus dans certains nombres de configurations afin d'améliorer le rendement et l'efficacité de ce système d'une part et, minimiser les inconvénients techniques, d'autre part. Pour cela, des configurations ont été proposées selon le mode de connexion électrique et la géométrie des électrodes.

1) Mode de connexion électrique :

Les configurations se trouvent en deux modes de connexions électriques monopolaire et bipolaire.

- La connexion monopolaire :

Deux formes de cellule d'EC ont été réalisées en utilisant des électrodes monopolaires arrangées en parallèle ou en série montrées dans la figure 2.9.

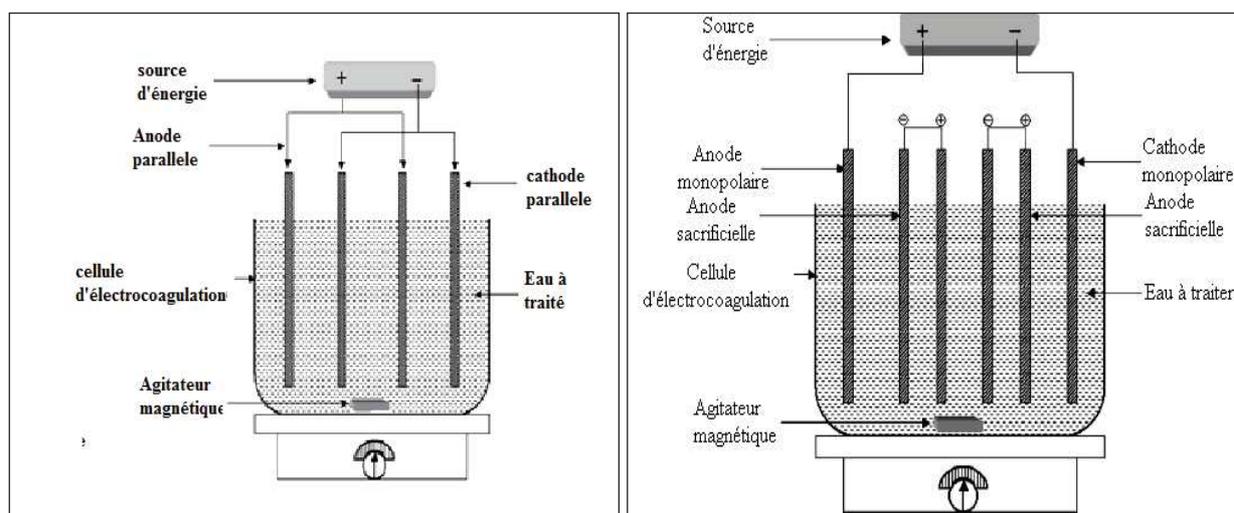


Figure 2.9 : Cellule d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires (parallèle et série) [147].

Un arrangement en parallèle, les deux paires de plaques conductrices se trouvent entre deux électrodes reliées à une source d'électricité en courant continu.

Par contre, un arrangement en série, chaque paire d'électrodes (électrodes sacrificielles) est reliée intérieurement l'une à l'autre indépendamment des électrodes monopolaires. Ceci exige une différence de potentiel plus élevée [147].

- La connexion bipolaire :

La connexion bipolaire en série présente des caractéristiques qui se rapprochent de la précédente connexion (Figure 2.10).

Ce système est constitué d'électrodes sacrificielles (électrodes bipolaires) placées entre deux électrodes parallèles (électrodes monopolaires) sans qu'elles soient reliées à une source d'énergie électrique. Seules les électrodes parallèles (monopolaires) sont reliées à la source d'énergie électrique et sans être connectées aux électrodes sacrificielles (bipolaires). Cet arrangement fournit une installation simple facilitant leur entretien pendant l'utilisation [147].

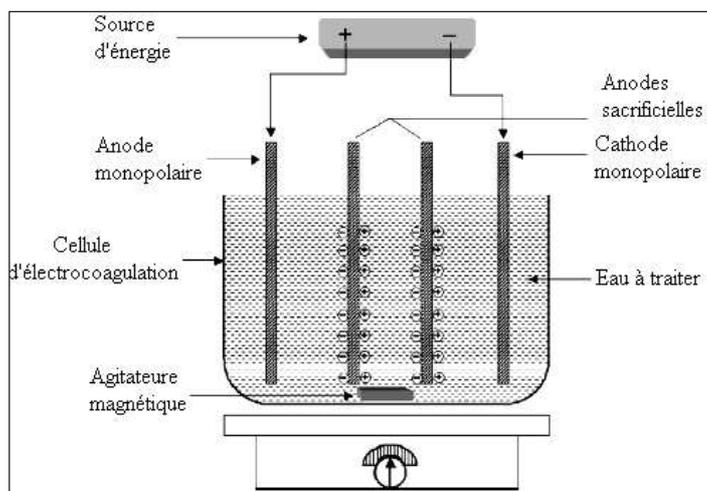


Figure 2.10 : Cellule d'électrocoagulation avec des électrodes bipolaires [147].

2) Géométrie des électrodes

Certains chercheurs pensent à la géométrie des électrodes afin d'économiser l'énergie consommée, de faciliter l'entretien et le remplacement d'électrodes et d'assurer une meilleure efficacité de traitement.

▪ Cellule d'EC à longues plaques verticales

Les électrodes utilisées ayant une dimension verticale plus grande que la dimension horizontale. Les plaques sont arrangées dans une enveloppe non conductrice qui peut être ouverte ou fermée au sommet. L'écoulement doit être de bas en haut du réacteur comme il est montré dans la figure 2.11 afin de permettre aux bulles de gaz de se déplacer avec la solution [153].

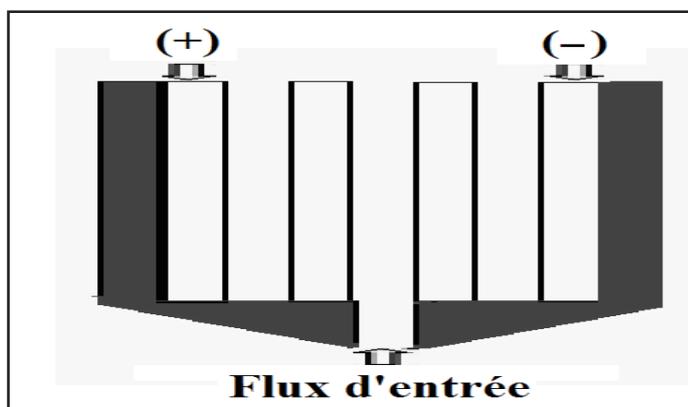


Figure 2.11 : Cellule d'électrocoagulation en continu avec des plaques verticales [153].

- Cellule d'électrocoagulation de plaques perforées :

Ce type de cellules est composé de plaques plates perforées, montées dans une enceinte isolante de façon horizontale et parallèle. L'eau passe à travers les plaques comme il est montré dans la Figure 2.12.

Cette configuration permet au dépôt de s'accumuler entre les plaques, les espaces mortes et les perforations provoquant un court-circuit électrique. Les perforations érodent avec les plaques de telle sorte que la vitesse de liquide, à travers les perforations, change avec le temps. Ce type de cellules est cependant efficace au traitement des eaux potables [153].

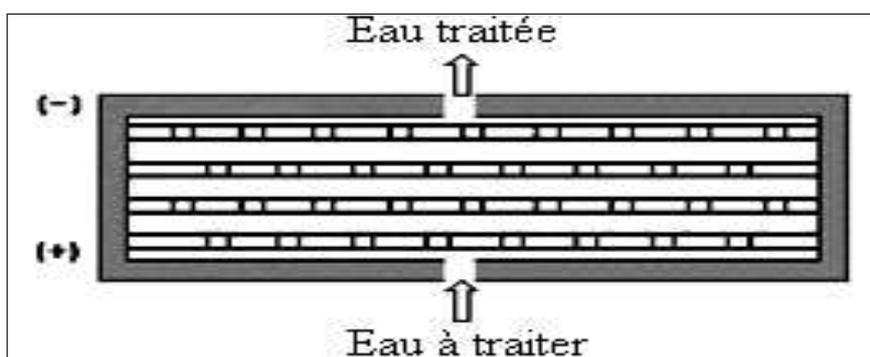


Figure 2.12 : Cellule d'électrocoagulation en continu avec des plaques perforées [153].

Certains auteurs choisissent de créer des électrodes plus complexes, en trois dimensions, deux tubes concentriques insérés dans un troisième tube non-conductible [153] (Figure 2.13). L'effluent circule dans l'espace annulaire pour diminuer le voltage nécessaire au passage du courant à travers le montage. Puisque les électrodes n'ont pas la même surface d'échange, la densité du courant appliquée n'est pas la même et donc le processus d'inversion de la polarité peut s'avérer plus ardu. Cette géométrie des électrodes peut comporter certains désavantages dont notamment l'apparition de court-circuit induit par le stress que subissent les tubes au fil du temps et des fuites de liquide par dissolution anodique.

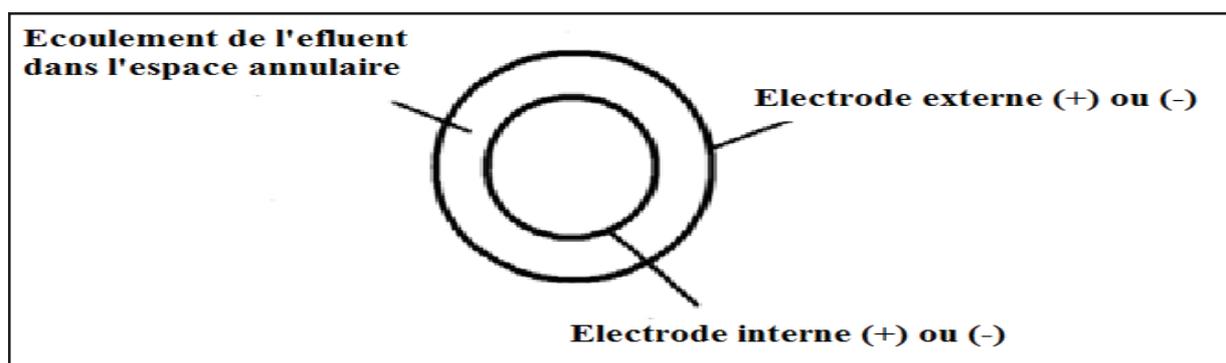


Figure 2.13: Electrodes tridimensionnelles [153].

2.4.4.5. Paramètres influençant l'électrocoagulation

Certains paramètres opérationnels tels que la densité du courant, conductivité, pH, nature d'électrode influencent le processus d'électrocoagulation.

✓ Effet du pH

Le pH est un facteur important influençant la performance du processus d'électrocoagulation. Il détermine la spéciation d'ions métalliques et influence l'état d'autres espèces en solution et la solubilité des produits formés. Ainsi, il affecte le rendement global et l'efficacité d'EC [164]. Le pH du milieu change pendant le processus, comme il a été également observé par d'autres chercheurs, ce changement dépend du type de matériel d'électrode et du pH initial [155].

✓ Effet de la conductivité

La conductivité de l'électrolyte a aussi un impact sur le procédé; si elle est trop faible, la résistance de l'eau au passage du courant est forte, la consommation de l'énergie est très importante ; et sa température peut alors fortement augmenter.

Pour ces différentes raisons, par analogie avec les exploitations des installations d'électrocoagulations d'effluents industriels, l'ajout du chlorure de sodium est utilisé pour accroître la conductivité de la solution. L'ajout d'ions chlorure permet aussi d'éviter la passivation des électrodes [153].

✓ Effet de la densité du courant

La densité du courant i est le courant délivré à l'électrode divisé par l'aire active de l'électrode.

Elle est considérée comme un paramètre critique dans l'électrocoagulation, car c'est le seul paramètre qui peut être commandé. Elle détermine à la fois la vitesse du dosage électrochimique de métal à l'eau et la densité de production électrolytique des bulles.

Selon Holt *et al.* [164], les densités du courant élevées sont désirables impliquant le processus de séparation par flottation (entraînement par les bulles d'oxygène et d'hydrogène), alors que les densités du courant faibles sont convenables pour des électrocoagulateurs qui sont intégrés avec des filtres en charbon ou du sable conventionnel.

✓ Effet de la nature des électrodes

Les électrodes constituent la partie la plus importante et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électrocoagulation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé. Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution.

Plusieurs chercheurs ont étudié le choix du matériau d'électrode avec une variété de théories quant à la préférence d'un matériau particulier. Les électrodes les plus communes étaient des plaques d'aluminium ou de fer en raison de leur bas coût, disponibilité et efficacité prouvée [164].

2.4.4.6. Domaines d'applications du procédé d'électrocoagulation

Un grand nombre de travaux fondamentaux ou appliqués ont été entrepris pour le traitement de nombreux effluents liquides. Le tableau 2.13 donne quelques exemples significatifs du traitement par l'EC.

Tableau 2.13 : Domaines d'applications du procédé d'électrocoagulation.

	Substance	Mode d'efficacité	Type d'électrode	Références
Colorants	C.I. rouge réactif 43	COT, Décoloration (UV-Vis)	Al	[165]
	Orange II	Décoloration (UV-Vis)	Al	[166]
	Acide brun 14	DCO Concentration (UV-Vis)	Al et acier	[167]
	Carmin indigo	Concentration (UV-Vis)	Acier/ acier inoxydable	[168]
	Méthyle Orange	[MO]	Al	[169,]
Pesticides	2,4 dichlorophenoxyacetic	COT, [DCPA]	Fe et Al	[170]
	Metribuzin	[Metribuzin]	Fe/acier inoxydable	[171]
Produis pharmaceutiques	effluents pharmaceutique	DCO (72 %) et Biodégradabilité (0,18 à 0,3)	Fe/Fe	[172]
	Salicylicacide	[SA]	Al/Al	[173]
	Ranitidine	DCO et DBO	Al/Al et acier doux et acier inoxydable	[174]
	Berberine Hydrochloride	DCO (69 %), [BH] (72 %)	Fe et Al	[175]
Métaux lourds	Cuivre	Cu (80 %)	Acier, Al	[176]
	Plomb	Pb (100 %)	Acier	[176]
	Cadmium	Cd (100 %)	Acier	[176]
	Nickel	Ni	Al	[177]
	Chrome	Cr	Al, acier	[177]
	Mercure	Hg (99,95 %)	Al et Fe	[178]
Rejets réels	Effluents textiles	Turbidité (98 %) DCO (77 %)		[155]
	Effluent d'agro-industries	DCO (86 %)	Fe et Al	[179]
	Effluent de tannerie	DCO, DBO, TDS et Cr(VI)	Fe et Al	[180]
	Eaux usées de manufacture de cigarettes	DBO (84 %), DCO (56 %)	Fe/Fe	[180]

CHAPITRE 3

EVALUATION ECOTOXICOLOGIQUE DE LA POLLUTION : BIOMARQUEURS DE STRESS OXYDANT

3.1. Introduction

Le terme « écotoxicologie », introduit par Truhaut en 1969 (in Bouchard, 2008), est dérivé de deux mots « écologie » et « toxicologie ». Jusque-là, les études de toxicologie environnementale concernaient les effets néfastes des toxiques sur l'Homme. Actuellement, l'écotoxicologie prend en compte les effets des produits chimiques dans un contexte écologique. A cet effet, l'écotoxicologie peut être définie comme un outil d'étude des effets néfastes des contaminants chimiques sur les écosystèmes en intégrant les impacts aussi bien sur les individus que sur la population [182].

3.2. Biomarqueurs

Le besoin de méthodes d'évaluation de l'imprégnation chimique des milieux et de leur qualité écologique pour la mise en œuvre de mesures prédictives du risque toxique pour l'environnement et l'homme, entraîne un regain d'intérêt pour les biomarqueurs en tant qu'outils d'aide au diagnostic de contamination et à la gestion du risque toxique [183].

La notion du biomarqueur est relativement récente et son utilisation comme outil de surveillance et d'évaluation de la pollution. Ceci est étroitement lié à la connaissance des mécanismes moléculaires des processus toxiques chez différentes espèces animales et végétales appartenant aux différents écosystèmes.

D'après Lagadic *et al.* [184], un biomarqueur est un changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique ou comportemental, qui révèle l'exposition présente ou passée d'un individu à une ou plusieurs substances chimiques à caractère polluant. Ce changement peut alors être associé à l'exposition en elle-même, aux effets toxiques ou à la sensibilité *vis-à-vis* du contaminant environnemental.

Les expérimentations en conditions contrôlées ont largement démontré que les biomarqueurs peuvent être utilisés pour évaluer l'exposition des individus à des xénobiotiques et dans certains cas, les effets de ceux-ci sur les structures et fonctions vitales de l'organisme [185]. Ces bases expérimentales ont permis d'envisager l'utilisation des biomarqueurs dans le milieu naturel, notamment dans le cadre des programmes de surveillance de la qualité de l'environnement [186]. Ainsi, le biomarqueur mesuré sur un organisme (au niveau infra-cellulaire, cellulaire ou tissulaire) peut être interprété comme une réponse adaptative à un stress, telle qu'une pression toxique, ou encore comme un signal d'alerte d'apparition ultérieure des perturbations du fonctionnement de l'organisme, voire de sa population.

De ce fait, la mise en œuvre des biomarqueurs et l'interprétation que l'on en fera, en termes de relation cause (chimique)- effet, ou de pronostic de risque écologique, seront plus ou moins pertinentes selon les connaissances disponibles sur l'organisme sur lequel les mesures seront effectuées [183].

3.2.1. Classification des biomarqueurs

La classification actuelle, retenue par les écotoxicologues, est celle proposée par

De Lafontaine *et al* [187]. Elle renferme deux catégories suivantes :

- Biomarqueurs de défenses
- Biomarqueurs de dommages

3.2.1.1. Biomarqueurs de défense

Cette classe renferme la méthalothionéine, les enzymes de biotransformation des HAP, les PCB et les défenses antioxydantes enzymatiques. Ces systèmes de détoxification ou de dégradation seront très actifs en présence de contaminants dans le milieu. En effet, ces mécanismes de défense présentent un impact positif sur la santé des organismes puisqu'ils vont leur permettre de survivre dans un environnement détérioré. En effet, dans des zones fortement contaminées, de nombreuses espèces de plantes et d'animaux sont capables de faire face à la présence des substances chimiques potentiellement toxiques [188].

3.2.1.2. Biomarqueurs de dommage

La réponse dans ce cas peut indiquer un effet néfaste. Ils se traduisent par une atteinte biologique plus ou moins importante pouvant conduire à une inactivation des fonctions biologiques. L'importance des effets néfastes en fonction du degré de contamination du milieu est quantifiée par la relation dose-effet. Aux doses plus faibles, aucun effet néfaste n'est observé mais lorsque la dose augmente, une réponse biologique va apparaître et s'amplifier. Les principaux biomarqueurs de dommage sont des marqueurs moléculaires (stress oxydant, cholinestérases), des marqueurs génotoxicités (les adduits à l'ADN) et des marqueurs cellulaires et subcellulaires [188].

3.3. Stress oxydant

Dès qu'ils sont à l'intérieur de la cellule ou l'organisme, les xénobiotiques peuvent interagir avec toutes les molécules qu'ils rencontrent (Figure 3.1). L'impact de la plupart des contaminants est partiellement élevé dans leur état natif mais les interactions chimiques avec les biomolécules entraînent souvent la formation de composés plus réactifs et nocifs pour l'organisme; c'est le phénomène de bioactivation. Les propriétés des xénobiotiques bioactifs et donc les réactions spécifiques qu'ils peuvent avoir avec différents composés cellulaires font que les dommages exercés par un contaminant auront lieu préférentiellement sur certains types de biomolécules, appelées molécules-cibles. Cela dépend de l'accessibilité de la biomolécule, de sa réactivité mais également de son rôle dans la cellule [189].

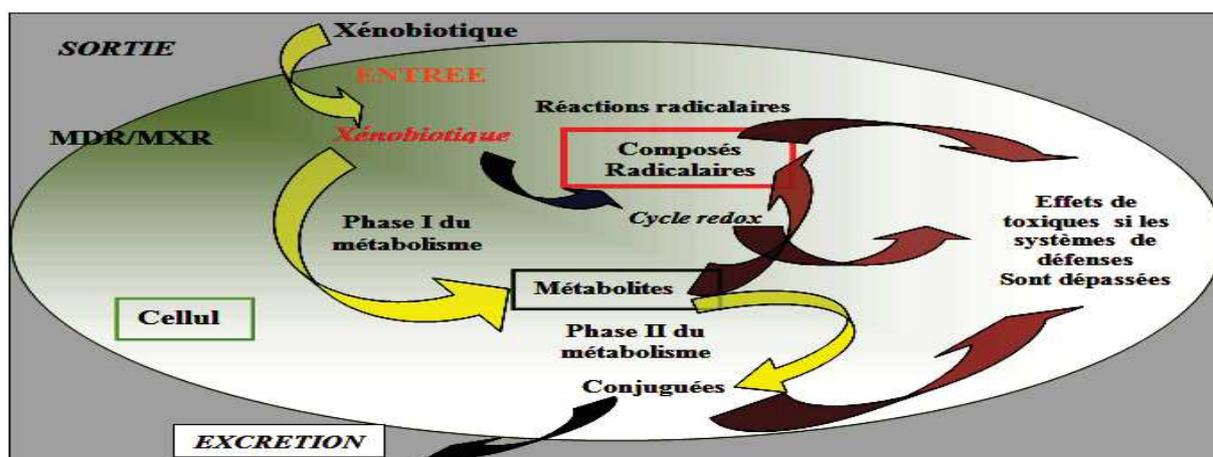


Figure 3.1 : Action des xénobiotiques dans la cellule conduisant au stress oxydant

[190].

La réaction des xénobiotiques avec les biomolécules conduit à la formation des radicaux libres. En effet, ces espèces réactives peuvent oxyder et modifier de façon covalente les composants cellulaires (protéines, ADN et lipides membranaires) avec des conséquences potentiellement néfastes au fonctionnement normal de la cellule.

3.3.1. Formation des radicaux libres

Les radicaux libres sont des molécules possédant un pouvoir d'oxydation très élevé qui les rend très réactives. Elles ont en effet tendance à céder des électrons ou en arracher aux molécules environnantes pour rétablir leur stabilité. En outre, les radicaux sont capables de se diffuser dans la cellule. Cette propriété est inversement proportionnelle à leur stabilité. Les molécules très instables vont vite réagir avec les constituants du voisinage immédiat, tandis que les radicaux plus stables auront tendance à agir loin du site de production et à propager le stress oxydant.

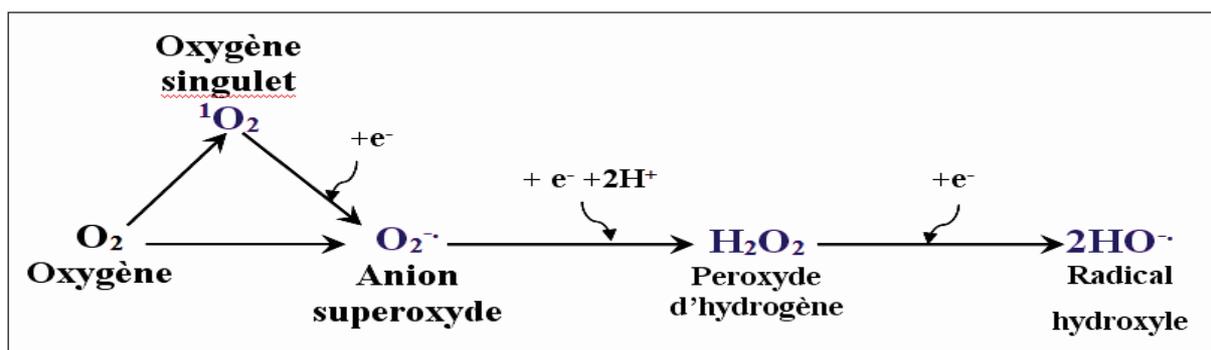


Figure 3.2 : Formation des Espèces Oxygénées Réactives (EOR ou ROS) à partir de l'oxygène moléculaire chez les organismes aérobies.

La réduction univalente de l'oxygène moléculaire donne lieu à la formation de l'anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) qui s'effectue par la réduction univalente de l'oxygène moléculaire. Il se trouve principalement dans les complexes I et III de la chaîne respiratoire mitochondriale et dans les microsomes [191, 192]. Ce radical est caractérisé par sa réactivité et sa sélectivité ayant permis d'oxyder des molécules assez éloignées de son site de formation [193]. Cependant, sa stabilité est limitée et il est vite réduit en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par dismutation selon la réaction suivante (Re.3.1) (Figure 3.2).



Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est considéré parmi les ROS les plus puissants. Il est très réactif, peu diffusible et peut attaquer potentiellement tous types des molécules organiques proches de son lieu de production [194]. Il cause la peroxydation des lipides, comme il peut oxyder les protéines et l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires éventuellement mortels [195]. Par ailleurs, d'autres radicaux sont générés lors de la réaction des radicaux libres avec des biomolécules. Ainsi, des radicaux hydroperoxydes ($\text{ROO}\cdot$) et alcoxydes ($\text{RO}\cdot$) peuvent se retrouver lors de l'oxydation des lipides ou d'autres molécules organiques, créant ainsi une réaction d'oxydation en chaîne et une amplification du stress oxydant [193].

D'autres facteurs sont susceptibles d'entraîner une surproduction de ROS. Ainsi que les capacités anti-oxydantes peuvent également être affectées dans certains cas [196] :

- ✓ L'exposition à un nombre élevé de substances chimiques, organiques ou métalliques.
- ✓ L'exposition à des radiations ionisantes ou ultraviolettes génère également une forte production des radicaux libres dans la mesure où ces rayonnements hautement énergétiques peuvent casser les biomolécules.
- ✓ L'exposition à une forte concentration en oxygène induit un stress oxydant plus ou moins grave.
- ✓ Un régime déficient en antioxydants moléculaires peut également entraîner une plus grande susceptibilité aux dommages oxydatifs.

3.3.2. Action des radicaux libres

Les xénobiotiques peuvent interagir avec les composants cellulaires des différentes manières mais la formation des liaisons covalentes et l'oxydation par attaque radicalaire, principalement des macromolécules que sont les acides nucléiques et les protéines, sont particulièrement dommageables pour l'organisme (Figure 3.3).

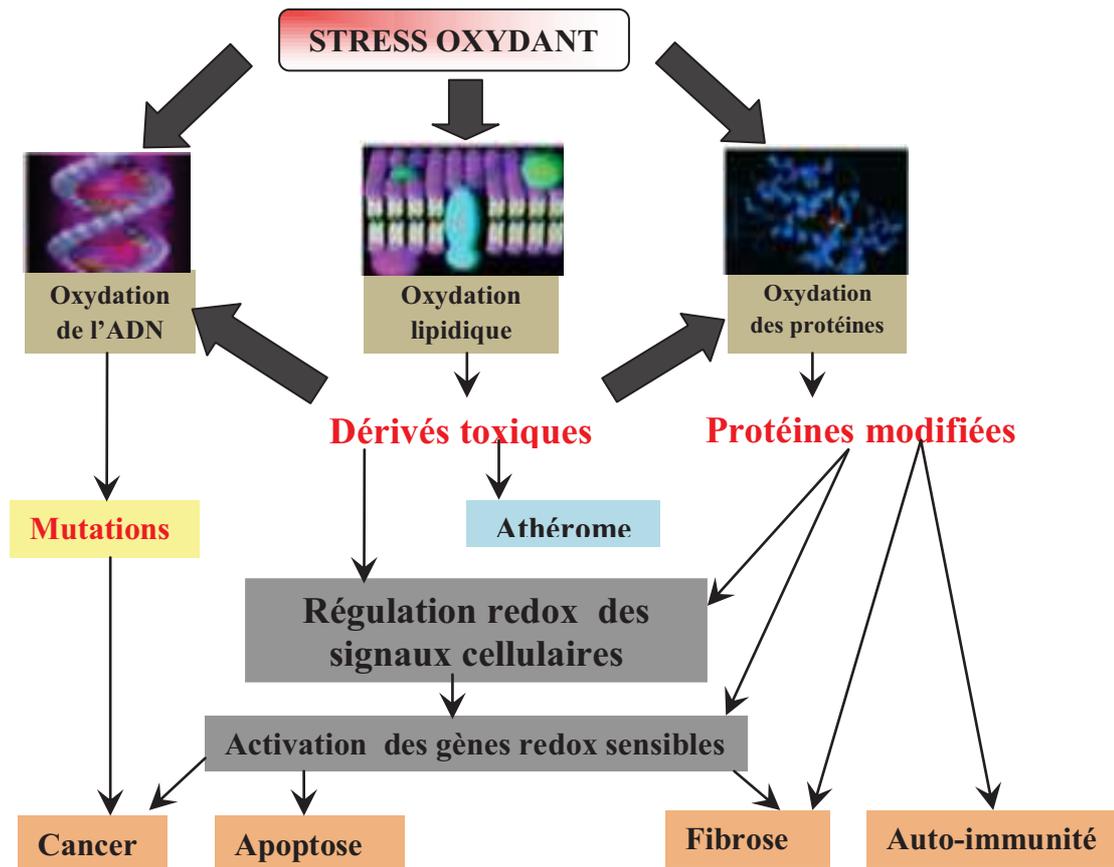


Figure 3.3 : Différents effets du stress oxydant sur les cibles cellulaires et sur l'organisme [197].

Le radical hydroxyle OH^\bullet est fortement responsable de l'attaque oxydatif sur les acides nucléiques. Les bases azotées de l'ADN subissent différents types de lésions, recensées au nombre de 20 [197]. Il peut aussi agir sur les sucres et donner lieu à des coupures double ou simple, à la formation de sites abasiques, ou bien à une cyclisation intramoléculaire en interaction avec des bases également oxydées [197]. L'ARN est exposé aux oxydations à cause de sa nature monocaténaire et à sa distribution plus large dans la cellule [198].

Les protéines sont oxydées à la fois par les ROS et les radicaux issus de la peroxydation des lipides. L'action oxydant des radicaux libres sur les protéines

entraîne des altérations de leur structure ainsi que leur fonction [199]. Les modifications structurales des protéines peuvent avoir plusieurs conséquences. D'abord, l'atteinte à la structure, importante dans le cas de la formation des ponts disulfures, se traduit presque inévitablement par une perte de la fonction de la protéine [200]. Enfin, les protéines oxydées ont une susceptibilité accrue à la protéolyse et peuvent donc être dégradées prématurément et de façon massive.

La peroxydation des lipides est la conséquence immédiate la plus observée du stress oxydant. Les mécanismes impliqués sont les mêmes à travers les espèces ; la peroxydation des phospholipides est principalement réalisée par le radical hydroxyle, ce qui donne lieu successivement à la formation des lipides radicalaires dont la structure peut être réarrangée en diènes radicalaires. Des attaques sur les protéines sont alors possibles, mais l'ajout d'oxygène sur le diène génère un radical peroxy plus diffusif et délétère. Enfin, les réactions entre radicaux peroxy forment de l'hydroperoxyde qui est dégradé en éthane, pentane, malonedialdéhyde (MDA) et en 4-hydroxynonanal (HNE) (Figure 3.4) [196].

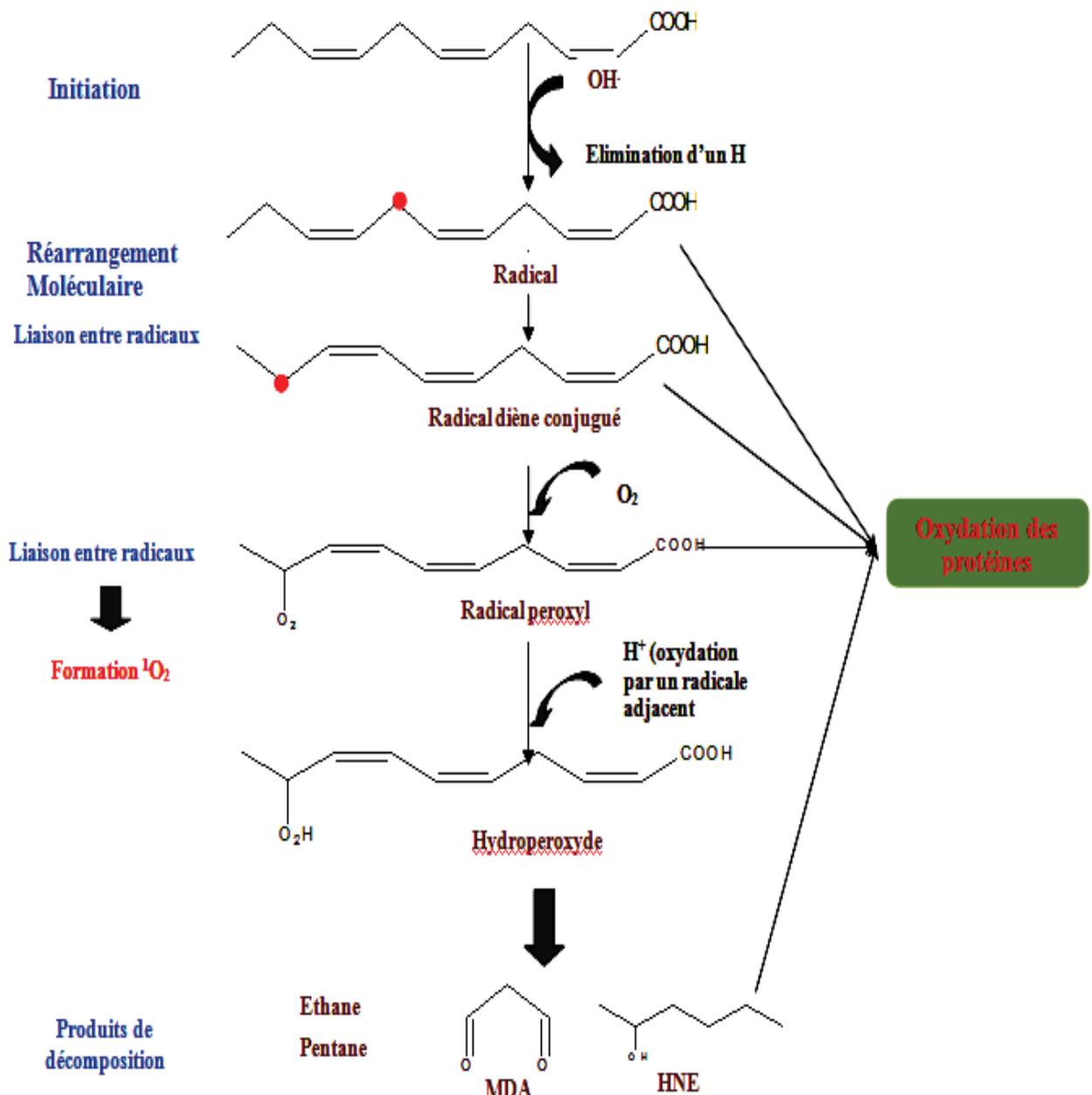


Figure 3.4 : Mécanisme de lipoperoxydation et action des radicaux générés sur les biomolécules [196].

3.3.3. Biomarqueurs de stress oxydant

Un système de défense dans la cellule sert à limiter les attaques oxydatives des radicaux libres (ROS) sur les biomolécules. Une batterie d'acteurs antioxydants permet de dégrader ou prendre en charge les radicaux libres. Notamment, des enzymes spécialisées dans la dégradation des ROS et des radicaux hydroperoxylés sont exprimées chez un grand nombre d'organismes (Figure 3.5) [196].

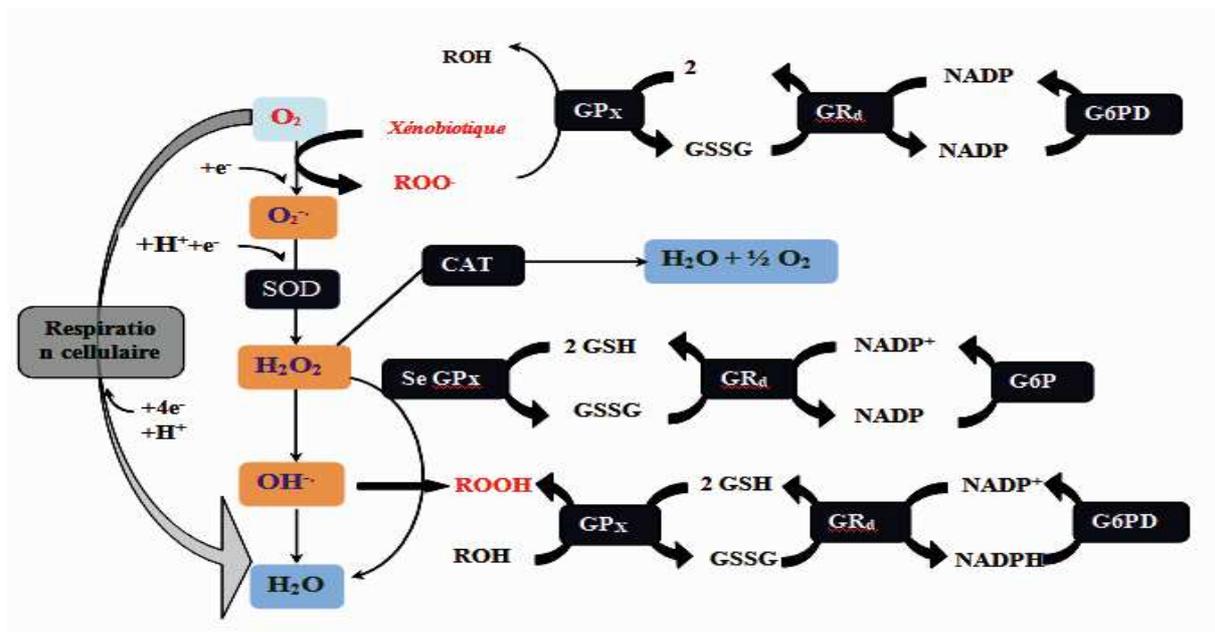


Figure 3.5 : Action des enzymes antioxydantes dans la destruction des espèces radicalaires [196].

Les activités de superoxyde dismutase (SOD), de catalase (CAT) et de glutathion peroxydase GPx sont les plus étudiées (*in vivo* et *in situ*). Ces enzymes présentent en effet des variations similaires et sont considérées comme une barrière de défense contre l'attaque chimique oxydative. Les SOD catalysent la dismutation de l'anion superoxyde, la CAT réduit le peroxyde d'hydrogène et les glutathions peroxydases permettent de réduire les peroxydes grâce à l'oxydation du glutathion GSH. Le glutathion joue un rôle fondamental dans la lutte contre les dommages oxydatifs et constitue l'antioxydant non enzymatique majeur [196].

✓ Superoxyde dismutases (SOD)

Elles forment une famille d'enzymes comportant un métal de transition au niveau du site catalytique. Elles sont présentes en abondance dans les cellules aérobies et constituent un système efficace de prise en charge de l'anion superoxyde, précurseur des autres ROS [196].

✓ Catalase (CAT)

Elle est située au niveau des peroxysomes de façon ubiquitaire dans tous les tissus. Elle est constituée d'un nombre variable selon les espèces de sous-unités d'environ 60 kDa, dont le fer participe à la réaction catalysée. Celle-ci consiste principalement

à réduire le peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène selon les réactions suivantes :



Cette réaction correspond à l'activité catalasique proprement dite. En effet, la catalase peut également peroxyder des alcools, nitrites et formates ; il s'agit alors d'une réaction peroxydasique, qui est effectuée par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène (Re.3.4) [193]:



La catalase catalyse la peroxydation des molécules de petite taille uniquement. Son activité CAT est stimulée de façon assez claire et rapide par les contaminants générateurs du stress oxydant, ce qui est en fait un biomarqueur largement utilisé.

✓ Les glutathions peroxydases (GPx)

Elles contribuent également à la dégradation du peroxyde d'hydrogène et constituent la principale activité peroxydase chez les organismes supérieurs. Les glutathions peroxydases sont généralement dépendantes du sélénium ; on trouve tout de même une forme indépendante du sélénium, qui est en fait une glutathion S-transférase à activité peroxydasique, mais elle ne prend en charge que les peroxydes organiques [196].

3.4. Tests écotoxicologiques (Bioessais)

Les tests écotoxicologiques au laboratoire (bioessais ou bio-tests) ont fait l'objet d'un développement et d'une standardisation conséquente des outils adaptés à l'évaluation des dangers des substances dans la démarche d'évaluer des risques et mettre en évidence les différents effets engendrés par les contaminants présents dans le milieu [201]. Dans ce contexte, plusieurs études basées sur ces tests ont été effectuées pour quantifier de façon aussi précise que possible la relation entre la dose d'un produit toxique et l'effet exercé sur les êtres vivants d'où la mise au point d'essais écotoxicologiques. Dans ces tests, le moyen le plus habituellement utilisé est la mesure de la mortalité ou de la reproduction, mais il y a un intérêt croissant dans l'utilisation des paramètres les plus sensibles.

Les effets biochimiques, physiologiques, reproductifs et comportementaux peuvent aussi apporter des mesures de la toxicité. La plupart des tests de toxicité apportent une estimation de la dose qui affecte 50% de la population. Ceci peut être par exemple la concentration létale moyenne qui tue 50% de la population. Il est aussi possible d'estimer la concentration maximale qui ne provoque aucun effet.

Les bioessais se distinguent en deux types [188, 202] :

✓ Essais de toxicité chronique

Ils se déroulent sur une durée relativement longue par rapport au temps de génération de l'organisme. Ce sont par exemple les tests sur la reproduction. Ils sont plus longs et plus coûteux que les tests aigus, mais ils permettent de mettre en évidence des effets à long terme d'un polluant.

✓ Essais tests de toxicité aiguë

Ils se réalisent sur une durée très courte (par rapport au temps de génération de l'organisme). Leurs avantages sont leur rapidité et leur faible coût. Ces tests impliquent généralement des concentrations élevées du polluant; de ce fait, les effets à long terme des faibles concentrations ne sont pas mis en évidence.

3.4.1. Intérêt des bioessais

Ces tests sont caractérisés par leur simplicité et rapidité de mise en œuvre, leur sensibilité, leur répétabilité, leur reproductibilité et leur coût économique modéré. Les conditions biotiques (espèce, âge) et abiotiques (température, photopériode, nature de l'éclairement, temps d'exposition, composition physico-chimique du milieu) sont contrôlées et standardisées ce qui permet une comparaison des résultats obtenus notamment sur différents polluants et entre différents laboratoires. Ils constituent ainsi une première approche d'évaluation du danger. Par ailleurs, ces tests sont le plus souvent associés pour former une batterie de tests afin de réaliser un screening du potentiel toxique des contaminants considérés. Les espèces tests étudiées sont issues de différents niveaux trophiques d'un écosystème récepteur considéré [203].

3.4.2. Applications des tests écotoxicologiques (bioessais)

Plusieurs chercheurs ont adopté ces bioessais écotoxicologiques pour évaluer le danger des contaminants étudiés et mettre en évidence leur toxicité (Tableau 3.1)

Tableau 3.1 : Applications des bioessais écotoxicologiques.

Polluants	Types de test	Matière biologique	Durée de tests	Réf
2,4,6-Trinitrotoluene, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine.	Développement larvaire LC ₅₀ BCF (facteur bioconcentration)	Embryo- <i>Mytilus</i> <i>Galloprovincialis</i> (mollusque)	6h 48h 96h	[204]
Effluent d'usine de pâte à papier	LC ₅₀ Mortalité larvaire	<i>Concholepas</i> <i>Concholepas</i> (mollusque)	12h 96h	[205]
Zinc, Atrazine	LC ₅₀ % d'inhibition de mobilité	<i>Quinquelaophonte</i> (crustacé)	96h 14 jours	[206]
Lixiviat de la décharge	Biomarqueurs : Ethoxyresorufin-O deethylase (EROD) Glutathione S-transferase (GST) peroxydation Lipidique (LPO) Méthalthionine MT Protéine totale	<i>Corbicula fluminea</i> (mollusque)	5 jours 15jours	[207]
Gasoil	Biomarqueurs de stress oxydant : Catalase (CAT) Glutathione peroxidase (GPx)	<i>Mytella guyanensis</i> (mollusque)	7 jours	[208]
Cadmium	Biomarqueurs de stress oxydant : Catalase (CAT) Superoxyde (SOD) Glutathione peroxidase (GPx)	Photobacterium phosphoreum, <i>Daphnia magna</i> <i>Carassius auratus</i>	7 jours	[209]
-Cadmium -Hydrocarbures pétroliers	Biomarqueurs de stress oxydant : Superoxyde (SOD) Protéine	<i>Nereis diversicolor</i>	3 jours 6 jours 9 jours	[210]
Cuivre	Biomarqueurs de stress oxydant Catalase (CAT) Superoxyde (SOD)	<i>Laeonereis acuta</i> (Nereididae)	48 heures	[211]

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES

4.1. Réactifs et produits chimiques

Les réactifs et les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau 4.1. Ils sont de grade analytique et utilisés sans purification préalable.

Tableau 4.1 : Réactifs utilisés et leurs caractéristiques.

produits	Formule	Source
Soude	NaOH	Cheminova
Bicarbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Cheminova
Bicarbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Prolabo
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Panreac
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Panreac
Chlorure de sodium	NaCl	Panreac
Chlorure de potassium	KCl	Prolabo
Bromure de potassium	KBr	Prolabo
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Prolabo
Sulfate ferreux	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	Fluka
Sulfate de cuivre hydraté	CuSO ₄ , 5 H ₂ O	Panreac
Tartrate de Na et K	KNaC ₄ H ₄ O ₆ •4H ₂ O	Fluka
Hydrogénophosphate bi-sodique	Na ₂ HPO ₄	Fluka
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇	Prolabo
Tris-HCl	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃ · HCl	Sigma- Aldrich
Folin-Ciocalteu	/	Sigma- Aldrich
Acétonitrile (Grade HPLC)	C ₂ H ₃ N	Panreac
Méthanol (Grade HPLC)	CH ₃ OH	panreac

Trois colorants différents ont été étudiés dans cette étude : le jaune titane, le bleu cibacette et le rouge erionyle. Les solutions ont été préparées en dissolvant des quantités bien déterminées de colorants dans l'eau distillé sans qu'ils soient purifiés préalablement. Excepté les solutions colorées traitées et analysées par HPLC et LC-

MS ont été préparées dans l'eau bi-distillée. Les caractéristiques chimiques des colorants sont illustrées dans le tableau 4.2.

4.2. Dispositifs expérimentaux

Tous les essais relatifs à l'électro-Fenton et/ou à l'électrocoagulation ont été effectués en mode batch (Figure 4.1).

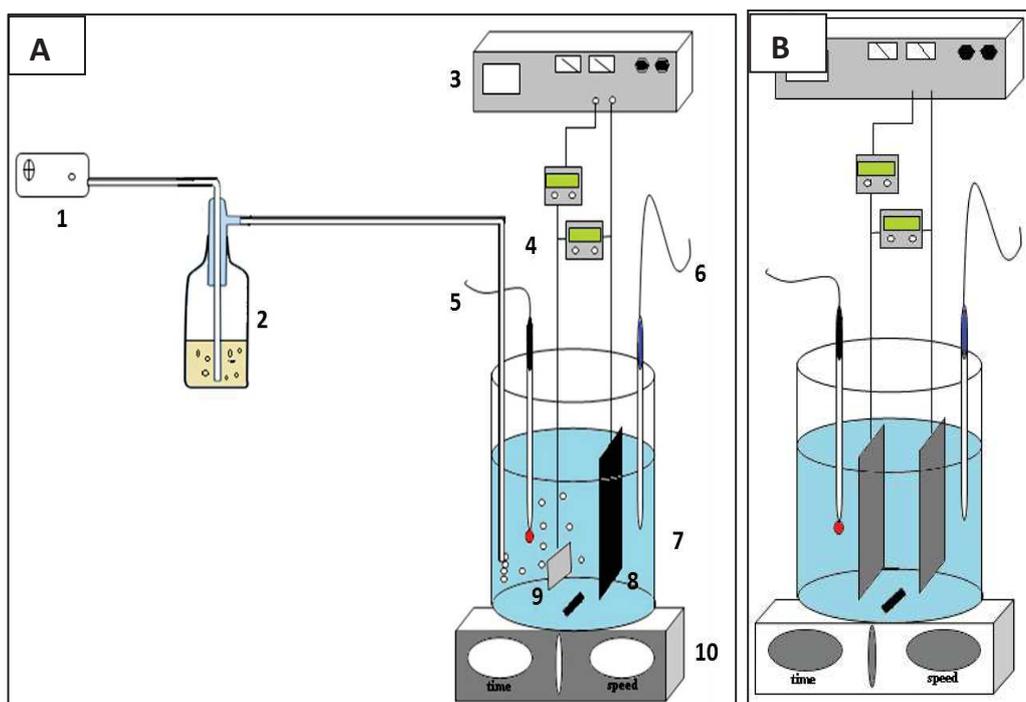


Figure 4.1 : Dispositif expérimental : A) Electro-Fenton (**Pt** : anode, **Feutre de carbone** : cathode)
 B) - Electro-Fenton (**Fer**: anode, **Acier inoxydable**: cathode);
 - Electrocoagulation (**Aluminium** : anode, cathode).
1) : Pompe à aire, **2)** : Acide sulfurique, **3)** : Générateur du courant, **4)** : Voltmètre et Ampèremètre,
5) : Thermomètre, **6)** : pH-mètre, **7)** : Cellule électrochimique, **8)** : Cathode, **9)** : Anode,
10) : Agitateur magnétique.

4.2.1. Réacteur d'électro-Fenton (EF)

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

Tableau 4.2 : Caractéristiques chimiques des colorants utilisés.

Nom usuel	Nomenclature (CI)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	λ_{\max}	Structure Chimique Développée
Jaune Titane (JT)	Jaune Direct 9 (JD9)	695	403	
Bleu Cibacetté (BC)	Bleu Dispersé 3 (BD3)	296.32	630	
Rouge Erionyle (RE)	Rouge acide 114 (RA114)	830.84	522	

4.2.1.1. Description du système électrochimique

Le premier système est constitué d'une cellule électrochimique (non divisée) de volume maximal de 500 mL. L'anode est constituée d'une plaque en fer (acier ordinaire, 15x4 cm²) qui est considérée comme une source de génération de catalyseur (Fe²⁺/Fe³⁺). L'acier inoxydable constitue la cathode (15 x 4 cm²). Le choix de ces matériaux est justifié par la disponibilité, le faible prix et la possibilité de leurs applications à l'échelle industrielle. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté à des concentrations désirées.

Le deuxième système est constitué d'une cellule de même capacité que la précédente. L'électrode de travail (anode) est composée d'un matériau très stable chimiquement et qu'il s'agit d'une feuille en platine (2 x 2 cm²). La contre électrode (cathode) est un matériau souple, résistant et facile à manipuler représenté par un feutre de carbone (4,2 x 15 cm²). La présence des ions ferreux est assurée par l'ajout du sulfate ferreux hydraté (FeSO₄, 7 H₂O), alors que le peroxyde d'hydrogène est généré électrochimiquement par réduction de l'oxygène au niveau de la cathode. La saturation de la solution en oxygène s'est faite par barbotage de l'air avant l'électrolyse pendant 15 min.

4.2.1.2. Préparation des électrodes

La préparation de l'électrode en fer est effectuée successivement comme suit [212]:

- Décapage par le papier abrasif ;
- Rinçage avec l'eau distillée ;
- Dégraissage en plongeant les électrodes dans un mélange qui contient NaOH (25 mg L⁻¹), Na₂CO₃ (25 mg L⁻¹) et K₂CO₃ (25 mg L⁻¹) pendant 20 min ;
- Deuxième rinçage avec l'eau distillée ;
- Nettoyage par plongement dans la solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ à 20%) pendant 20 min.

La préparation de l'électrode en platine (Pt) est faite en deux étapes :

- Dégraissage par le même mélange (NaOH, Na₂CO₃ et K₂CO₃) pendant 10 min ;
- Rinçage avec l'eau distillée.

4.2.2. Réacteur d'électrocoagulation (EC)

L'élimination des colorants par l'électrocoagulation a été réalisée avec des électrodes en aluminium commercialisé ($4 \times 15 \text{ cm}^2$) dans une cellule de 500 mL de volume. Avant chaque expérience les électrodes en aluminium ont subi un nettoyage comme suit :

- Rinçage avec l'eau distillée ;
- Rinçage avec la solution de soude (NaOH à 10% en masse) ;
- Rinçage avec l'eau distillée.

4.2.3. Démarche expérimentale

Avant l'introduction de la solution à traiter (préalablement préparée à une concentration connue) dans la cellule électrochimique, les deux électrodes traitées chimiquement sont maintenues verticalement, l'une à côté de l'autre, à une distance de 4 cm. Une quantité de Na_2SO_4 (support électrolytique) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse. Sous une agitation modérée, le pH est ajusté à sa valeur initiale désirée par l'ajout de la soude ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) ou l'acide sulfurique (1 mol L^{-1}). Le courant appliqué est assuré par un générateur de courant continu de type « Electrolyseur ». Après mise en marche de l'électrolyse, la solution est mise sous une agitation de 150 tr min^{-1} afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Durant l'expérience, le prélèvement est effectué manuellement à raison de 5mL à des intervalles de temps réguliers.

4.3. Techniques d'analyse

Les analyses sont effectuées par les techniques détaillées ci-dessous.

4.3.1. Analyse de l'absorbance par spectrophotomètre UV-Vis

Lors de traitement, les différents échantillons des colorants prélevés ont été analysés par spectrophotomètre de type Shimadzu, à double faisceau avec un trajet optique de 1 cm (cuve en quartz), à une longueur d'onde maximale correspond à chaque colorant. Le suivi de la teneur en colorants pendant le traitement est estimé à l'aide des courbes d'étalonnages tracées en fonction des concentrations connues de chaque colorant (APPENDICE C).

4.3.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

✓ Identification des sous produits aromatiques

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants d'un mélange sont fondées sur les différences d'affinités entre deux phases non miscibles :

- une phase stationnaire : une colonne chromatographique apolaire en phase inversée C18 utilisée dans notre cas ;
- une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression ;

L'appareil utilisé de marque Shimadzu est constitué de quatre parties principales : dégazeur, chromatographe liquide équipé d'une colonne Nucleosil C-18 (125 x 4,6mm²) et le détecteur UV et l'intégrateur.

Les conditions de travail (composition de la phase mobile, le débit de la pompe et la longueur d'onde) pour la détection chromatographique des colorants (Jaune Titan (JT), Bleu cibacette (BC) et Rouge Erionyle (RE)) sont regroupées dans le tableau 4.2. La détection est faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant étudié.

Avant chaque analyse et afin d'éviter toute contamination avec les composés résiduels, un nettoyage de la colonne chromatographique est effectué par un mélange méthanol/eau (70/30(v/v)). De même, les échantillons sont filtrés à l'aide des filtres seringues spécifiques pour HPLC ayant une porosité de 0,45µm pour éviter tout encrassement de la colonne.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques en établissant des courbes d'étalonnages préparées à partir des injections de concentrations bien déterminées des colorants (APPENDICE C).

Tableau 4.3 : Conditions d'analyse par la chromatographie.

Colorants	composition de la phase mobile			Débit (mL min ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)
	Phase organique Acétonitrile (%)	Phase aqueuse Eau (%)	Acide sulfurique (%)		
Jaune Titane (JT)	29	70	1	0,6	403
Bleu Cibacette (BC)	44	45	1	0,5	630
Rouge Erionyle (RE)	39	60	1	0,6	522

✓ Identification des acides carboxyliques

L'oxydation des colorants par les radicaux hydroxyles conduit à la rupture des noyaux aromatiques des ces derniers. Les sous produits résultants sont les acides carboxyliques et leur identification est accomplie par HPLC dans les conditions citées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Conditions d'analyses des acides carboxyliques par HPLC.

Colonne	Détecteur	Phase mobile	Débit (mL min ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)	Volume d'injection (μ l)	Température (°C)
Supelcogel (HPX-87-M)	UV	Acide sulfurique (4 mmol L ⁻¹)	0,6	210-240	20	40

4.3.3. Analyse par chromatographie liquide couplé spectrométrie de masse (LC-MS)

L'échantillon a été filtré par des filtres de 0,45 μ m de porosité avant qu'il soit analysé par cette technique. La séparation chromatographique des intermédiaires issues de la dégradation des colorants a été réalisée sur colonne C18 (RP-18 purospher) reliée au système HPLC (Agilent Technologies, USA). La phase mobile est constituée d'un mélange Acétonitrile/Eau/Acide acétique. La proportion de cette dernière et le temps d'élution suit le mode d'élution par gradient (tableau 4.5). Le débit est réglé à 0,6 mL min⁻¹. La colonne est lavée pendant 1 min, puis rééquilibrée à 25% d'ACN pendant 30 min.

Tableau 4.5 : Caractéristique de la phase mobile selon le mode d'éluion par gradient.

Temps (min)	H ₂ O% (1% d'acide acétique)	Acétonitrile % (1% d'acide acétique)
0	97	3
5	97	3
15	3	97
20	3	97
30	97	3

Les conditions d'ionisation de la source ESI, fonctionnant en mode positif, sont les suivantes :

- La tension de collision 70 eV.
- La tension d'ionisation 4,5 kV.
- Gaz d'atomisation et de solvatation (nébuliseur) N₂ pur.
- Température de désolvation 400 °C.

4.3.4. Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est un paramètre très important permettant de déterminer le degré de la minéralisation des composés organiques. En plus, cette mesure détermine totalement les composés non biodégradables et difficilement oxydables par voie chimique. Ces derniers présentent une grande importance pour l'évaluation de la pollution organique des eaux. Le COT s'exprime comme une concentration en mg de carbone par litre d'échantillon (mg de carbone/L) ou ppm. La diminution du COT signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution [213].

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO₂), et par conséquent le dosage du CO₂ formé par spectroscopie IR à la sortie du four. Les teneurs en COT de nos échantillons ont été mesurées grâce à un analyseur TOC de type Shimadzu dans les conditions suivantes :

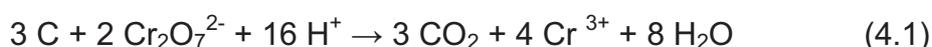
- La température de combustion est réglée à 680 °C ;
- Le débit de gaz (air pur : 80% de N₂ et 20% d'O₂) vecteur est réglé à 130 mL min⁻¹ ;

- La pression de gaz est de 3 bars

L'appareil est calibré et étalonné par des standards dont les concentrations en COT sont connues.

4.3.5. Demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes. Ces dernières sont oxydées par le bichromate de potassium en milieu acide fort (H₂SO₄) et au reflux pendant 2 heures.



L'excès de bichromate est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂). La DCO est calculée en mesurant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en présence d'un catalyseur (Ag₂SO₄) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions Cl⁻ (l'ion Hg²⁺) empêchant l'oxydation des ions chlorures en Cl₂ gazeux par le bichromate.

La DCO exprimée en milligramme d'oxygène (mg O₂ L⁻¹) par litre est donnée par l'équation (4.1) suivante :

$$[DCO] = 8000 \frac{(V_0 - V_1) \times C}{V_e} \quad (4.1)$$

Où :

C : concentration du sulfate d'ammonium ferreux en mol L⁻¹

V_e : volume d'échantillon utilisé pour le dosage sans dilution (mL)

V₀ : volume consommé du sulfate d'ammonium ferreux de l'échantillon témoin (mL)

V₁ : volume consommé du sulfate d'ammonium ferreux de l'échantillon (mL)

4.3.6. Analyse par infrarouge (IRTF)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de donner des informations sur les différents groupements fonctionnels et les liaisons des atomes.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformation fourrier de marque Shimadzu, l'appareil est piloté par microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de $800-4000\text{ cm}^{-1}$.

Afin de caractériser les floccs et des complexes formés au cours du traitement par électrocoagulation *vis-à-vis* de leurs aspects fonctionnels, les échantillons séchés à 75 °C pendant deux jours et qui ont été analysés après préparation dans des pastilles à base de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'un micropastillage de 1 ou 2 mm.

4.3.7. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon qui sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [214].

Les floccs séchés placés dans la chambre du microscope, reçoivent un flux d'électrons très important. L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque ESEM XC30FEG qui permet un grossissement jusqu'à 2000 fois, assisté par un ordinateur. Ainsi qu'il donne une information sur le pourcentage atomique des éléments majeurs présents dans les floccs récupérés.

4.3.8. Expression des résultats

Les résultats expérimentaux figurant dans les parties suivantes, seront donnés à l'aide d'expressions qui nous permettront d'étudier l'influence des différentes variables et paramètres opérationnels sur le déroulement des expériences de traitement des colorants par les deux procédés (EF et EC)

○ Cas d'EF :

La dégradation des colorants par le procédé d'EF s'exprime par l'équation (4.2) suivante :

$$\text{Dégradation (R, \%)} = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_t} \times 100 \quad (4.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_0 : la concentration initiale du colorant (mg L^{-1}) ;

C_t : la concentration du colorant à l'instant t (mg L^{-1}) ;

○ Cas d'EC :

Le rendement d'élimination des colorants par le procédé EC est calculé par l'équation (4.3) suivante :

$$\text{Taux d'élimination (R, \%)} = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_t} \times 100 \quad (4.3)$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_0 : la concentration initiale du colorant (mg L^{-1}) ;

C_t : la concentration du colorant à l'instant t (mg L^{-1}) ;

La consommation énergétique durant le traitement par les deux procédés est donnée par l'équation (4.4) :

$$\text{CEE, (kwh kg}^{-1}\text{)} = \frac{U I t}{V R [C]_0} \quad (4.4)$$

Où les paramètres suivants représentent :

U: la tension appliquée (V) ;

I: l'intensité du courant (A);

t: le temps d'électrolyse (h)

V: le volume à traité (L)

R: le taux de dégradation (ou d'élimination) (%)

$[C]_0$: la concentration initiale du colorant (mg L^{-1})

4.4. Tests écotoxicologiques (Bioessais)

4.4.1. Stratégie et démarche expérimentale

Dans ces bioessais, le model biologique utilisé est la moule Méditerranéenne *Mytilus galloprovincialis*. Cette espèce est connue comme bioindicateur de pollution, et elle est plus utilisée dans les tests d'écotoxicité (Figure 4.2).

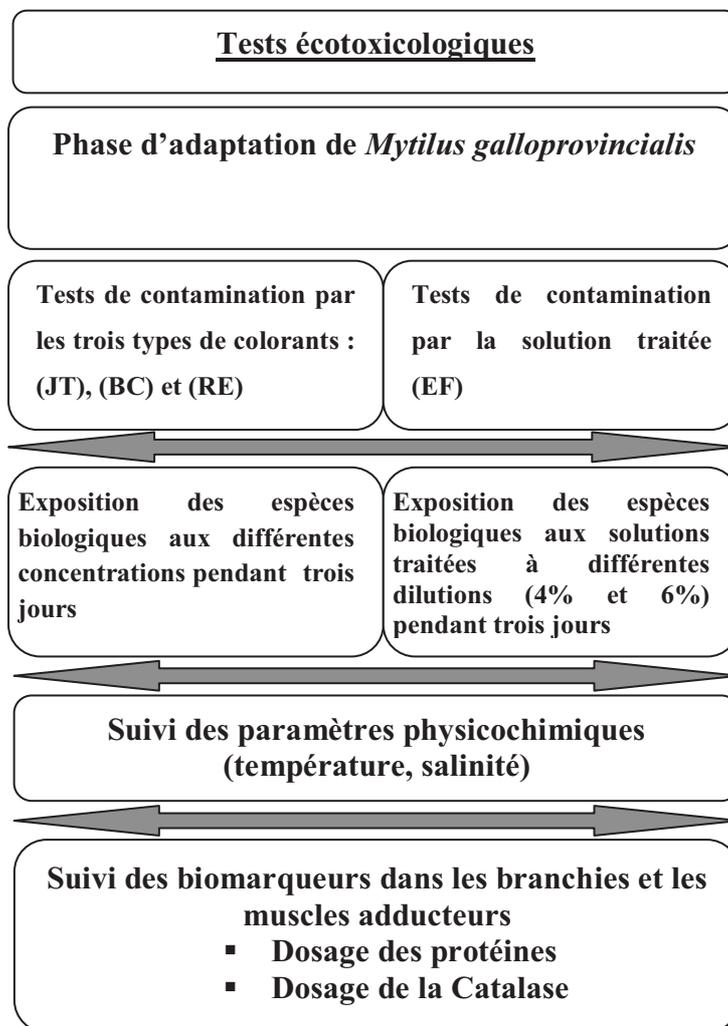


Figure 4.2 : Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale des bio-tests.

4.4.2. Echantillonnage et préparation des moules

Les moules employées comme modèle biologique de taille comprise entre 40 et 50 mm ont été collectées à partir des moulières naturelles localisées au niveau des zones côtières de la ville de Boumerdes (Figuier). Ce site est localisé dans une région éloignée des activités industrielles et des sources de pollution. Ainsi qu'elle est caractérisée par une forte densité des moules ce qui permet la possibilité

d'échantillonnage. Les espèces prélevées sont transportées au laboratoire, puis elles sont frottées et nettoyées avant l'utilisation.

Une période de dix jours d'adaptation des moules dans les conditions expérimentales précède chaque test (les moules doivent être acclimatées pour une période suffisante afin que les organismes s'adaptent aux nouvelles conditions). L'ensemble des moules est maintenu dans des conditions environnementales identiques en assurant quotidiennement l'aération et le renouvellement de l'eau de mer.

4.4.3. Description expérimentale

Après la phase d'adaptation, les tests d'écotoxicités sont effectués au laboratoire en utilisant des bacs rectangulaires de 25 L de volume contenant 10 individus par bac de *Mytilus galloprovincialis* appartenant à une classe de taille comprise entre [40- 50 mm] (Figure 4.3).

Les moules ont été exposées aux différentes concentrations de chaque colorant (préparés dans l'eau de mer) pendant 3 jours. Pour chaque série de test, un bac est maintenu sans polluant et sert comme témoin (Tableau 4.6). Après le traitement par électro-Fenton, la solution colorée est ajoutée dans des bacs de moules à différentes dilutions (dans l'eau de mer) et en fonction du temps du traitement. Dans ce cas, les moules ont été exposées pendant 3 jours (Tableau 4.6). Toutes les expériences ont été répétées trois fois.

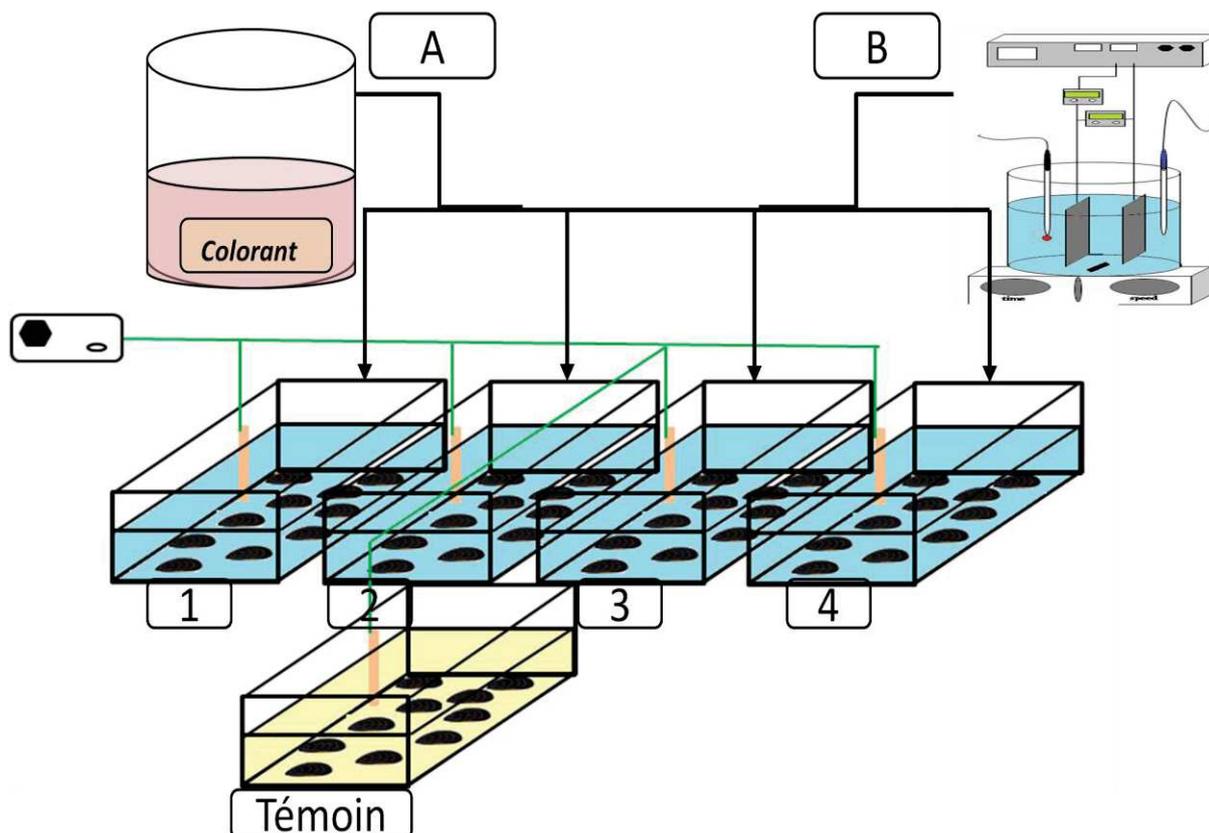


Figure 4.3 : Dispositif expérimental des bioessais écotoxicologiques.

Tableau 4.6 : Concentrations et dilutions choisies pour les tests écotoxicologiques (Bioessais).

Bacs	Témoin	Bac-1-	Bac-2-	Bac-3-	Bac-4-	Bac-5-	
[colorant] (mg L⁻¹)	0	250 (x 3)	500 (x 3)	1000 (x 3)	2000 (x 3)	4000 (x 3)	
Solution traitée	1^{ère} Dilution 4%	0	0 min (x 3)	20 min (x 3)	40 min (x 3)	60 min (x 3)	80 min (x 3)
	2^{ème} Dilution (6%)	0	0 min (x 3)	20 min (x 3)	40 min (x 3)	60 min (x 3)	80 min (x 3)

4.4.4. Analyses physicochimiques

4.4.4.1. Température et salinité

Afin d'assurer et de vérifier les variations des paramètres physicochimiques du milieu avant, pendant et après les tests d'écotoxicités, la température, la salinité et le

pH ont été mesurées au moyen d'un thermo-salinomètre de type Cond 330i WTW (précision =0.5%).

4.4.4.2. Nitrates et phosphores

Un volume de 500 mL d'eau de mer est prélevé chaque jour de chaque bac pour être par la suite filtré en utilisant une rampe de filtration avec des filtres ordinaires. Le filtrat ainsi récupéré est destiné au dosage du phosphore et des différentes formes d'azote dissoutes.

Dosage des nitrates et des phosphores: il s'est effectué par la méthode colorimétrique et décrite par Aminot A et Chaussepied M (APPENDICE C)[215].

4.4.5. Analyses biochimiques (Biomarqueurs)

4.4.5.1. Préparation des échantillons

Les dosages biochimiques relatifs aux suivis du biomarqueur catalase (enzyme de défense antioxydante) ainsi que le dosage des protéines nécessitent que les tissus biologiques (chaire des moules) fassent l'objet préalable d'une homogénéisation et d'un fractionnement subcellulaire (Figure 4.7). L'ensemble de ces procédures se déroulent dans des tampons adaptés. Le tampon d'homogénéisation doit avoir des propriétés physicochimiques permettant de maintenir la stabilité des molécules ou organites étudiés. À la fin de chaque cycle d'exposition, les moules (n = 10) ont été immédiatement disséquées, et les tissus mous (les branchies et le muscle adducteur) ont été enlevés et stockés à -20 °C. Toutes les étapes de préparation d'analyse ont été effectuées à +4 °C. Les tissus cibles (branchie et muscle adducteur) ont été homogénéisés dans la solution tampon Tris-HCl (20 mmol L⁻¹; pH 7,8, un rapport de 1/10 (w/v)). Les homogénats ont été centrifugés à froid (10 000 G) pendant 30 min et le surnageant (particulièrement fraction S9) a été rassemblé et employé pour le dosage de la catalase et des protéines (Figure 4.4).

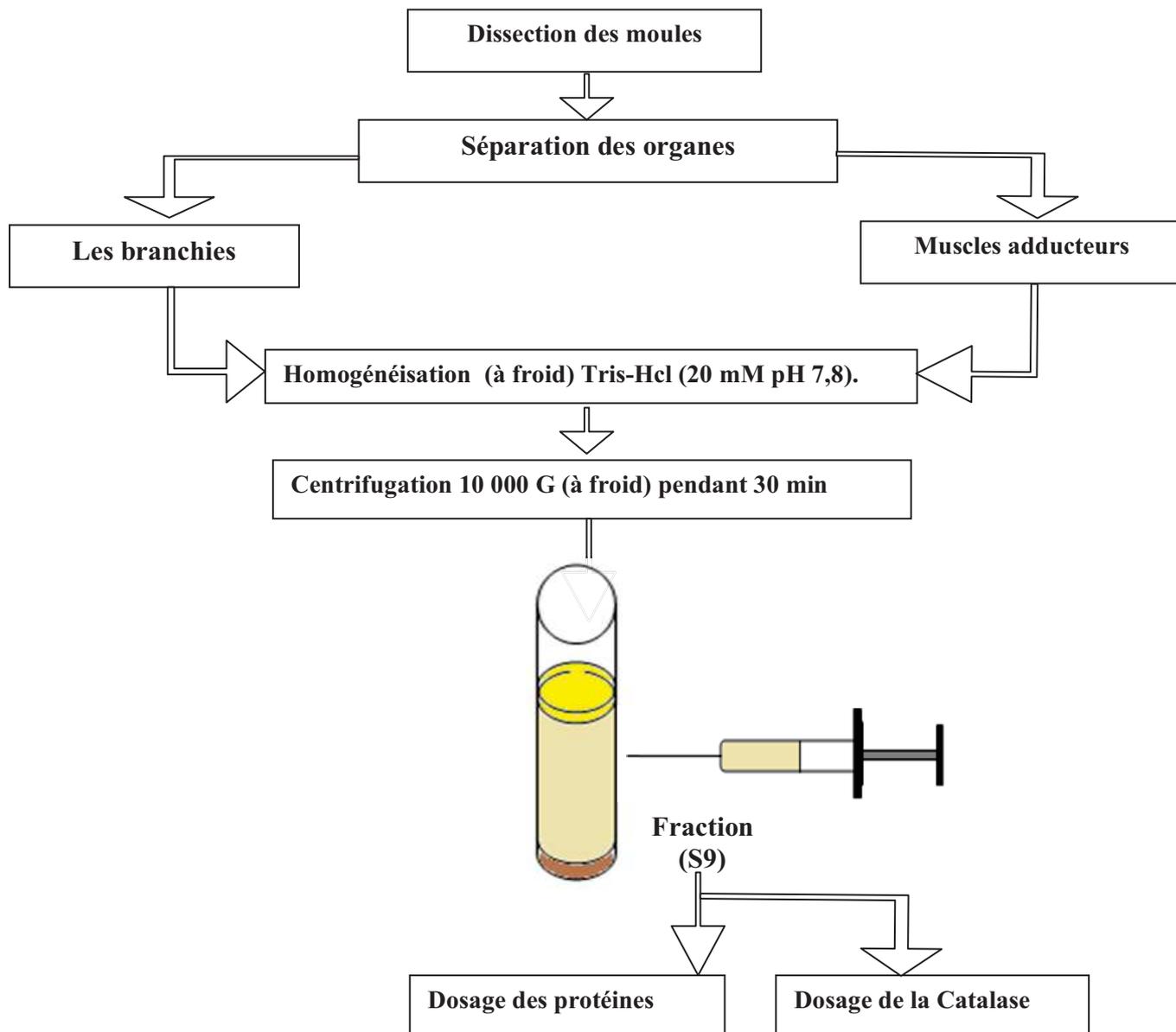


Figure 4.4 : Schéma descriptif de préparation des échantillons.

4.4.5.2. Dosage des protéines

✓ Principe

La technique retenue dans le cadre de ce travail est celle décrite par Lowry *et al.*, (1951) [216]. Il s'agit d'une méthode de mesure de la concentration protéique basée sur une réaction colorimétrique entre les protéines et le réactif Folin-Ciocalteu. Ce dernier, à base de phosphomolybdate et de phosphotungstate, réagit avec les tyrosines et les tryptophanes, pour donner une coloration bleue qui s'ajoute à celle du Biuret.

✓ Mode opératoire

Dans des tubes à essais, les prises d'échantillons de la fraction S9 (surnageant) sont diluées au 1/5-1/8-1/10 et complétées à 1 mL. Le blanc contient 01 mL d'eau distillée. 05 mL de réactif de Lowry (APPENDICE C.) sont ajoutés à chaque tube. Après l'homogénéisation, les tubes ont été mis au repos pendant 10 min. Par la suite, 0,5 mL du réactif Folin-Ciocalteu dilué (1/2) extemporanément est additionné au mélange. Après l'agitation, l'ensemble est mis au repos à l'obscurité pendant au moins 30 min. Ainsi la lecture de l'absorbance est faite à 660 nm.

La gamme d'étalonnage est réalisée à partir de la solution de sérum d'albumine bovine (SAB) étalon mère à 7,6%. Les étalons sont ainsi obtenus par dilution de la solution mère (APPENDICE C).

4.4.5.3. Dosage de la catalase

✓ Principe

La catalase est dosée dans la fraction (S9) par la méthode photométrique en mode cinétique de Lartillot décrite par Gülüzar *et al.* [216]. Il s'agit de mesurer la chute d'absorbance liée à la disparition du peroxyde d'hydrogène et du substrat de l'enzyme. La méthode typique consiste donc à mélanger les réactifs et la préparation enzymatique dans une cuvette de spectrophotomètre puis à suivre la variation temporelle du paramètre mesuré. L'unité d'activité enzymatique (U) est définie en terme de quantité de substrat disparaissant par unité de temps ou de quantité de produit apparaissant par unité de temps.

✓ Mode opératoire

Dans notre pratique, 2,5 mL du substrat (100 µL solution de H₂O₂ à 30% ; 2,4mL tampon phosphate 75 mmol L⁻¹ à pH 7) sont placés dans une cuvette du spectrophotomètre déjà réglée sur le mode cinétique. 50µl de la fraction S9 (source d'enzyme) sont ajoutés au mélange, ainsi on déclenche le mode cinétique du spectrophotomètre et on suit la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans un intervalle de temps de 60 s.

La mesure de l'activité catalase est déterminée selon l'équation (4.5) suivante :

$$CAT = \frac{(\Delta Ab/min) \times 10^3}{\epsilon \times [prot]} \quad (U \text{ mg}^{-1} \text{ de protéines}) \quad (4.5)$$

Où :

- $\Delta Ab/min$: variation d'absorption à 240nm par minute ;
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire du H_2O_2 à 280 nm ($43,6 \text{ mmole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) ;
- $[Prot]$: Concentration en protéines dans le milieu réactionnel en mg mL^{-1}

Les résultats sont exprimés en μmoles de H_2O_2 consommées par minute / mg de protéines, ce qui correspond à une unité (U) de catalase /mg de protéines.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

Partie I :

5.1. Dégradation des colorants, Jaune Titan « JT », Bleu Cibacette « BC » et Rouge Erionyle « RE », par le procédé d'Electro-Fenton (EF)

5.1.1. Introduction

Le traitement des milieux (effluents et autres) contaminés par des polluants organiques persistants, en particulier des polluants industriels, par le procédé électrochimique « Electro- Fenton (EF) » semble être particulièrement attractif. Cette méthode a été appliquée pour la destruction *in situ* de plusieurs types de polluants notamment les colorants synthétiques (oxydation par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés en présence de réactifs Fenton).

L'objectif principal est d'étudier la dégradation de trois colorants appartenant à deux grandes familles des colorants utilisés dans les différents domaines industriels (anthraquinone «BC », azoïque « JT » et diazoïque « RE ») par le procédé EF.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à étudier :

- 1) l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la dégradation des colorants,
- 2) la cinétique de la dégradation des colorants,
- 3) la cinétique de la minéralisation des colorants,
- 4) l'identification des sous-produits de la dégradation générés au cours traitement,
- 5) la consommation énergétique par le procédé EF en fonction de différents paramètres.

5.1.2. Mise en évidence de la dégradation

Nous avons remarqué la disparition progressive et même parfois un changement de la couleur en fonction du temps (Figure 5.1). Ceci, lorsque les solutions colorées (JT, BC et RE) subissent un traitement par EF en utilisant les électrodes en fer (acier/ acier inoxydable) dans des conditions bien déterminées.

Par ailleurs, la figure 5.2 décrit l'évolution spectrale des solutions colorées traitées par EF-Fer. Les spectres UV-vis montrent la diminution de l'intensité de la bande d'absorption spécifique centrée sur 403, 630 et 522 nm qui correspond au JT, BC et RE, respectivement.

La diminution peut être expliquée par la dégradation progressive de la couleur des solutions sous l'effet des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) produits dans le milieu réactionnel.

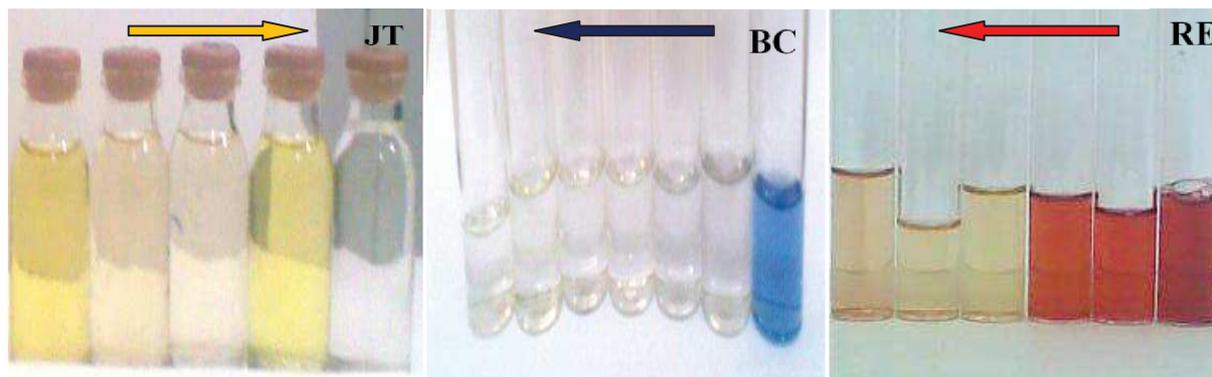


Figure 5.1 : Visualisation de la dégradation des colorants JT, BC et RE par EF-Fer.

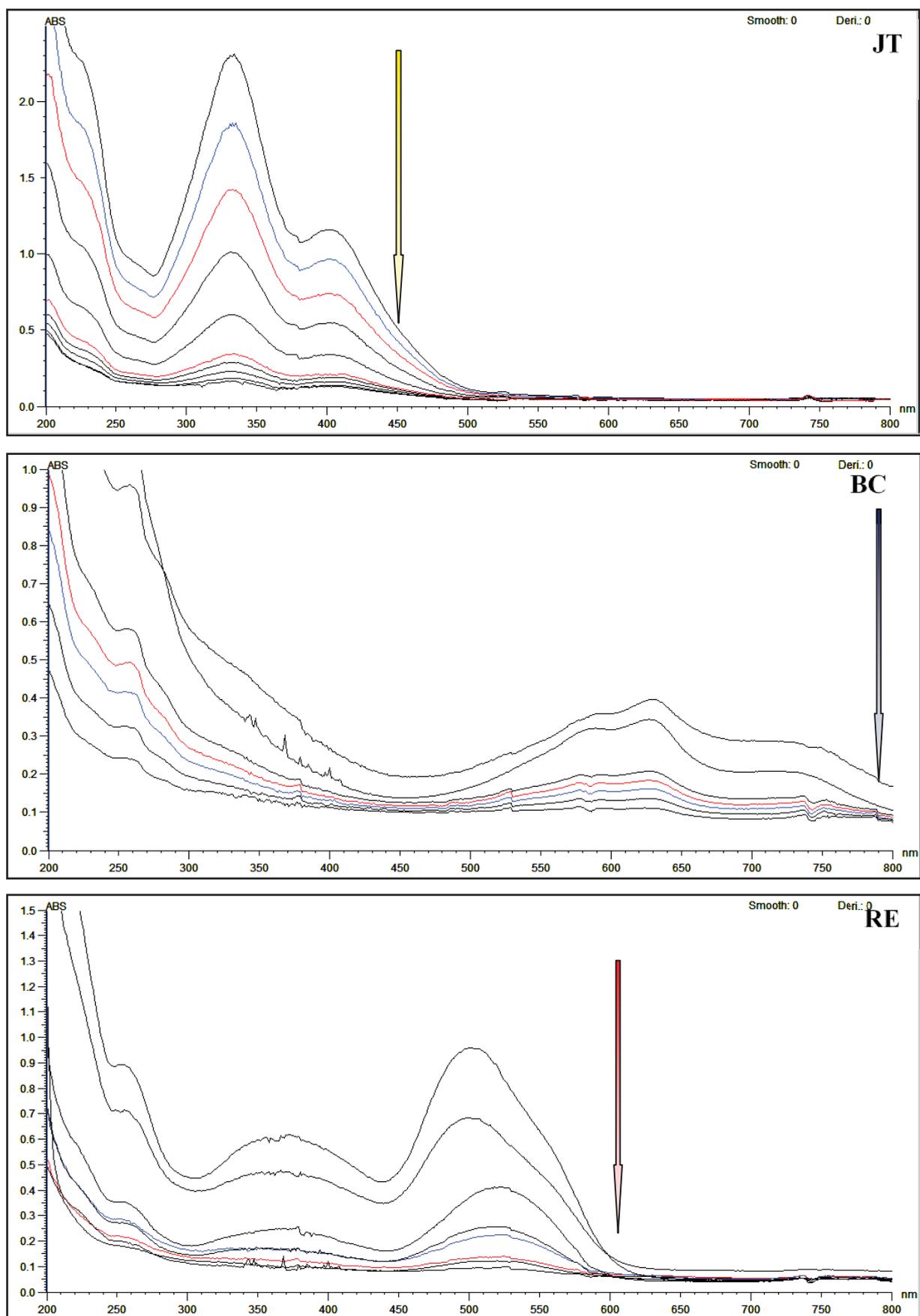


Figure 5.2 : Evolution des spectres d'absorption UV-vis des solutions colorées traitées par EF-Fer ($I=0,2$ A, $pH=3$, $C=50$ mg L⁻¹, $[H_2O_2]=0,5$ g L⁻¹).

5.1.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation des colorants par EF-Fer

5.1.3.1. Effet du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse permet, à la fois, la détermination de la durée de réduction du polluant et la consommation énergétique liée au coût du traitement. Les résultats sont illustrés dans la figure 5.3

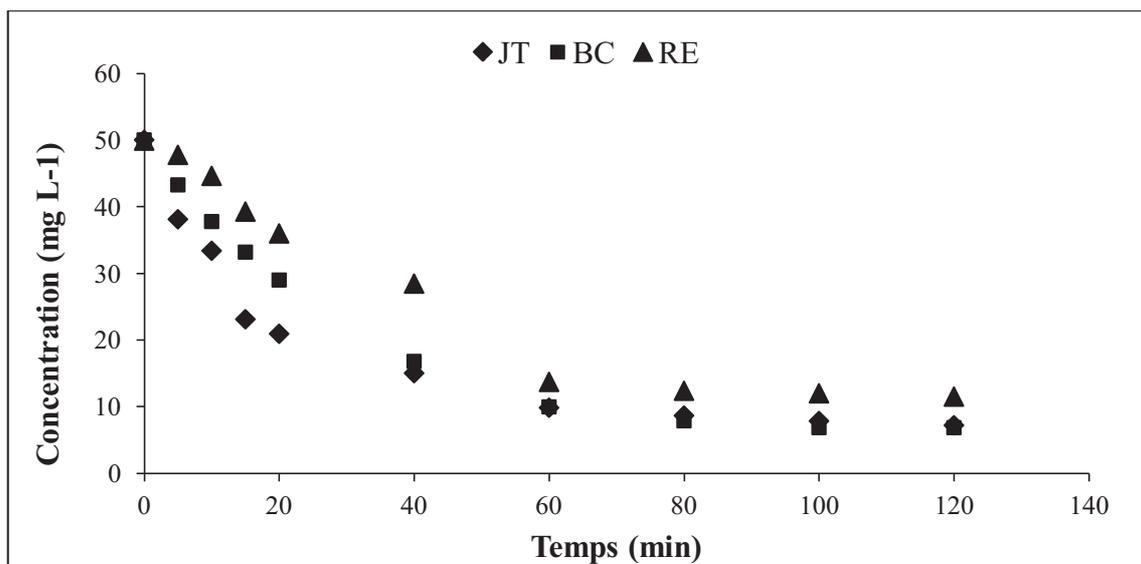


Figure 5.3 : Effet du temps d'électrolyse sur la dégradation des trois colorants JT, BC et RE (pH=3, C= 50 mg L⁻¹, I= 0,2 A, [H₂O₂]= 0,5 g L⁻¹).

Cette figure fait apparaître l'existence de deux phases distinctes du traitement :

- une diminution de la concentration des colorants est remarquée entre 0 et 60 min. Cependant, cette phase est lente dans le cas du colorant RE, comparativement aux deux autres colorants. Sachant que les concentrations résiduelles sont respectivement 9, 10 et 14 mg L⁻¹ dans le cas du JT, BC et RE.
- au-delà de 60 min il n'y a pas une diminution remarquable pour les trois colorants étudiés. La variation de la concentration dans cette phase n'excède pas 2 mg L⁻¹.

5.1.3.2. Effet de pH

Les résultats ainsi obtenus sont représentés dans la figure 5.4.

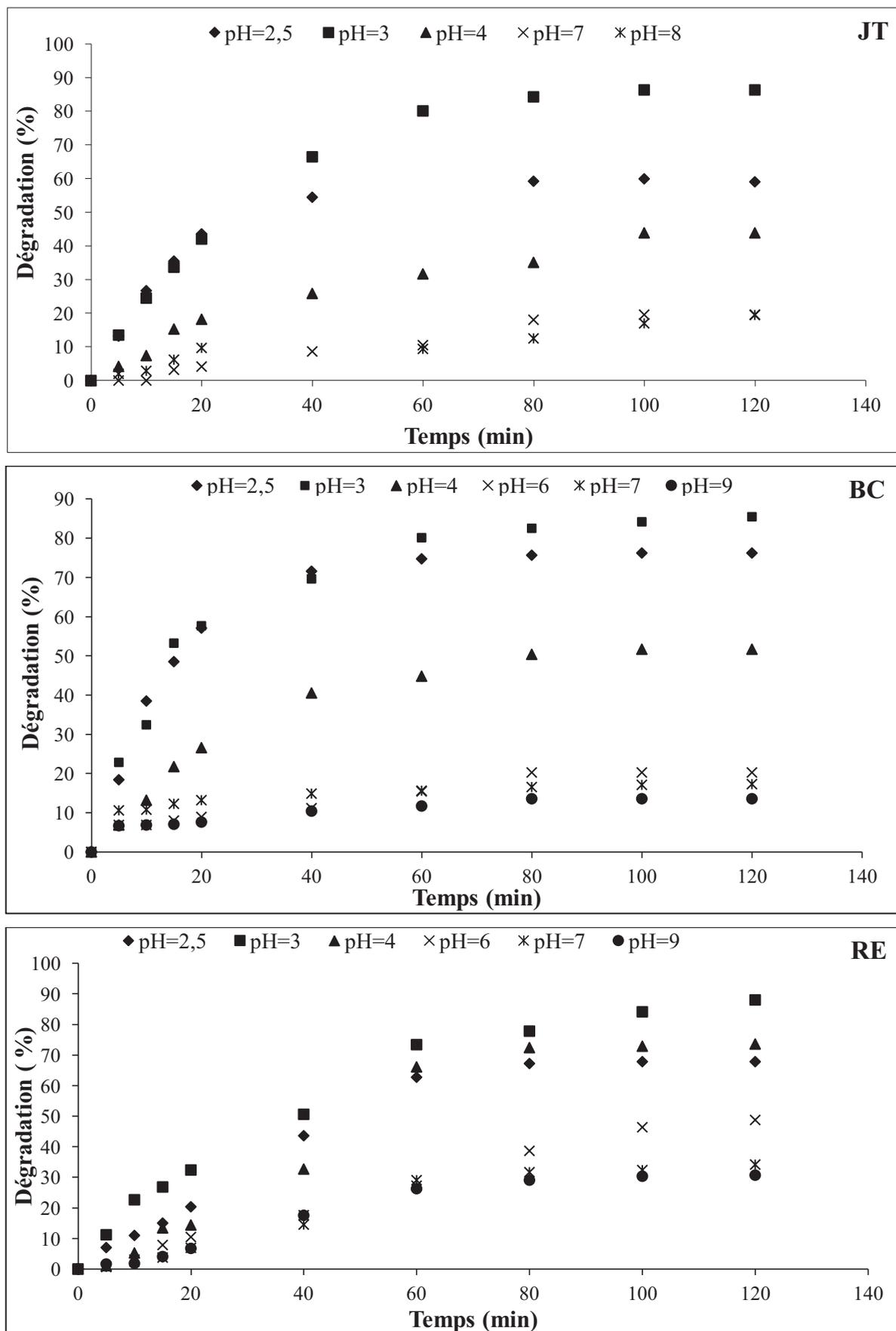


Figure 5.4 : Effet du pH initial sur la dégradation de trois colorants ($I=0,2A$, $C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$).

Globalement, il est clair d'après ces résultats (Figure 5.4) que le traitement se déroulerait d'une manière différente en variant le pH initial de la solution. L'efficacité est nettement importante et atteint son maximum de dégradation dans la gamme du pH acide. Cependant, quand le milieu est légèrement acide ou basique, la dégradation est relevée moyennement faible.

En effet, ces résultats nous ont permis de constater que :

- A pH = 3 : le taux de dégradation atteint approximativement 80% (au bout de 60 min) pour les trois colorants ;
- A pH = 2,5 : le taux de dégradation est compris entre 60 et 70% (au bout de 60 min) ;
- A pH = 4 : il est moins important par rapport aux valeurs précédentes (<50 % pour les JT et BC et >60% pour le RE);
- A pH > 6 : une efficacité faible du traitement a été enregistrée après 60 min d'électrolyse (20-30% pour le BC et le RE, et <20% pour le JT).

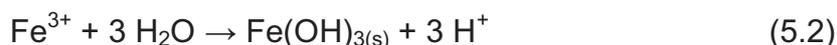
Nous justifions ces résultats comme suit :

- A pH < 3 : En solution aqueuse, la forme la plus dominante du fer est Fe^{2+} . D'après Pignatello et Baehr [97], à ce pH la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyle est optimale. Cependant, dans un milieu très acide (pH < 2), il a été démontré que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) devient très instable suite à la formation d'un ion oxonium (H_3O_2^+) par solvatation d'un proton. Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène électrophile réduit fortement sa réactivité avec le catalyseur [137].
- A pH = 3 : les formes dominantes du fer dans la solution sont les complexes Fe^{3+} -hydroxy tels que $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ qui catalysent mieux la décomposition de H_2O_2 d'après Gallard *et al.* [96]. Pignatello *et al.* [217] ont trouvé que la forme Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ sont responsables de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et se trouvent dans leur forte concentration à pH 3.
- A pH > 4 : les ions Fe^{3+} se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$) dont sa réactivité avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est très faible. De plus, selon Chue *et al.* [218], à partir de cette valeur du pH, le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose en oxygène et molécule d'eau tout en perdant ses capacités d'oxydations.

- A $6 < \text{pH} < 8$: le fer ferreux (Fe^{2+}) se présente principalement sous forme de complexe aqueux $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en équilibre avec sa forme conjuguée $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$. Lorsque le pH dépasse la valeur 7, il passe sous les formes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ puis il se précipite en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_{(s)}$ quand le pH dépasse la valeur 8. En effet, toutes ces formes ne favorisent pas la réaction Fenton [96].
- A $\text{pH} = 9$: Fang *et al.* [98], dans leur étude de la dégradation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène à pH alcalin, ont observé que le peroxyde d'hydrogène se décompose en produisant de l'eau et de l'anion hydroperoxyde HOO^- qui est très réactif : il réagit spontanément avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène selon la réaction (5.1) suivante :



Parallèlement, nous pouvons conclure que la concentration des colorants décroît, à des pH supérieurs à 5, par adsorption suite à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$:

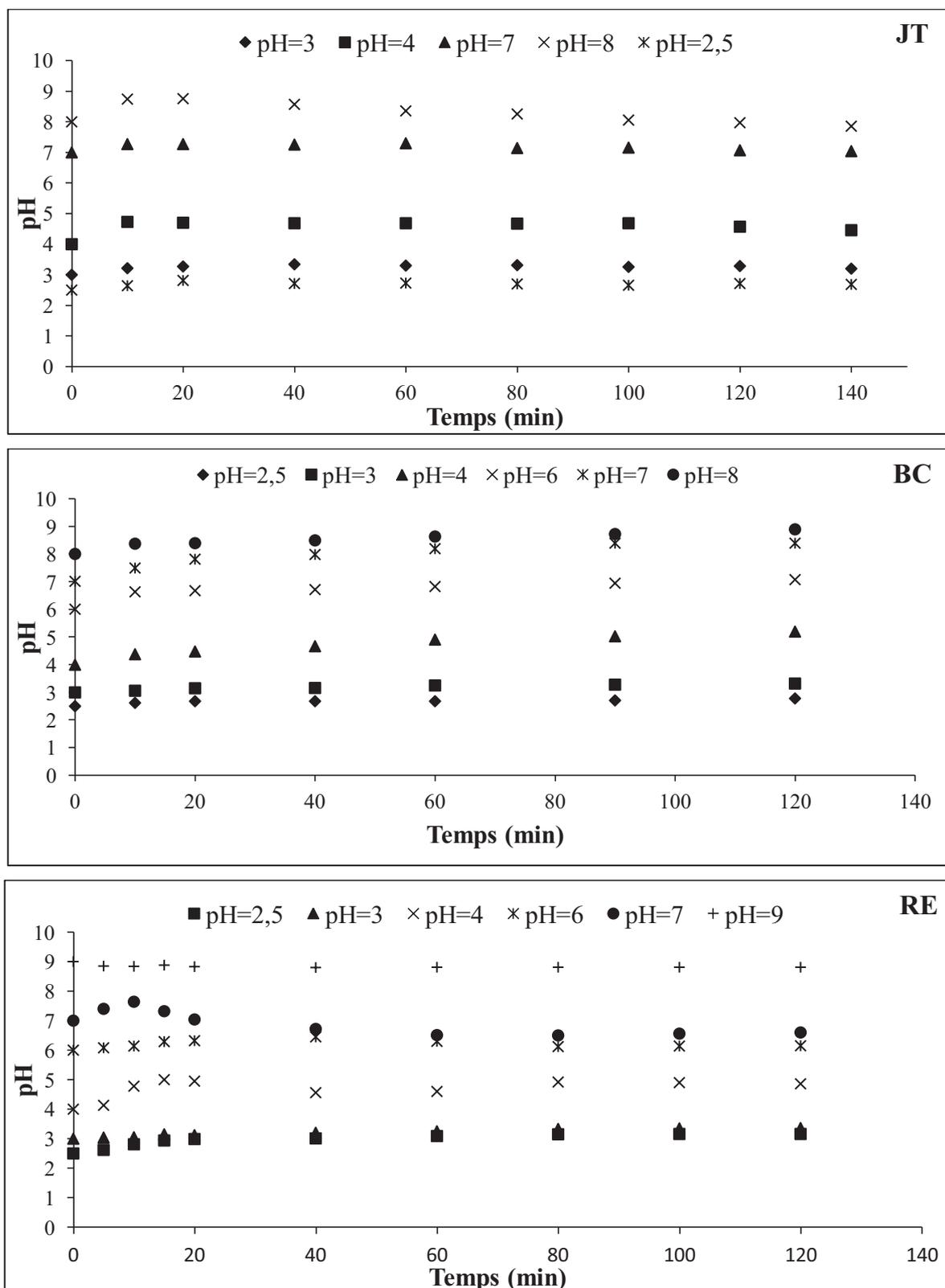


Les molécules des colorants tendent à s'agréger pour former un précipité avec $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ suivi d'une flottation vers la surface de la solution par la fixation sur des bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode.

Comme signalés par plusieurs auteurs, Zhang *et al.* [219], dans leur étude sur le traitement de lixiviat de décharge par la réaction Fenton, ont indiqué que le pH optimal se situe dans l'intervalle variant de 2 à 4 d'où le rendement est atteint plus de 80%. Kurt *et al.* [91] ont prouvé également que le réactif Fenton dans un système électrochimique pouvait être appliqué pour traiter les eaux usées avec de meilleures taux d'éliminations (réduction plus de 70% de COD à pH 3 et moins de 60% à pH 7). Le travail de Flox *et al.* [103] a mis en évidence l'influence du pH sur le traitement des solutions contenant 220 mg L^{-1} de Carmin Indigo. Les résultats obtenus montrent que l'élimination de ce polluant était semblable en termes de COT pour un pH allant de 2 à 4, et était beaucoup plus rapide que celle à pH 6.

- Evolution du pH

Il est intéressant de signaler qu'au cours du traitement par le procédé EF-Fer, nous avons noté une évolution du pH, celle-ci est présentée dans la figure 5.5.



Figures 5.5 : Évolution du pH lors de l'électrolyse par EF-Fer ($I=0,2$ A, $C=50$ mg L⁻¹, $[H_2O_2]=0,5$ g L⁻¹).

D'une manière générale, la figure 5.5 montre que le processus d'EF est accompagné simultanément d'une faible augmentation du pH qui est favorable à son efficacité, enregistrée à pH 2,5 et pH 3 pour les trois colorants. Les faibles augmentations de pH sont atteintes pendant 120 min d'électrolyse à 2,69 et 3,20 pour JT, à 2,78 et 3,32 pour BC et à 2,86 et 3,36 pour le RE, respectivement.

Tandis que l'évolution était plus importante vers un pH basique pour les autres cas du pH. Cette évolution est due principalement aux réactions électrochimiques qui se dérouleraient aux électrodes telles que le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode. D'après Feng *et al.* [220], une autre possibilité qui peut contribuer à l'augmentation du pH est la formation des intermédiaires qui ont un caractère basique.

5.1.3.3. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène est le réactif clef de la réaction Fenton (source des radicaux hydroxyles). En effet, plusieurs travaux ont étudié et estimé la concentration de H_2O_2 et son influence sur le mécanisme réactionnel. De ce fait, il est intéressant de déterminer la quantité nécessaire pour l'obtention d'une meilleure efficacité du traitement et comprendre les différentes réactions mises en jeu. Pour cela, les solutions des colorants ont été préparées à différentes teneurs de H_2O_2 comprises entre 0 et 2 g L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.6.

Les courbes présentées dans la figure 5.6 montrent que la dégradation des colorants est rapide pour des concentrations de 0,25, 0,5 et 1 g L^{-1} de H_2O_2 . Cette amélioration du taux de dégradation est justifiée par la formation supplémentaire des radicaux d'hydroxyle en présence du catalyseur d'une façon continue. Ces radicaux d'hydroxyle attaquent, de manière préférentielle, le polluant. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans les travaux précités [137, 221, 141]. Cependant, à des concentrations supérieures ($>2 \text{ g L}^{-1}$) ne semblerait pas aller en faveur d'une augmentation du taux de dégradation des trois colorants. En absence de peroxyde d'hydrogène l'efficacité ne dépasse pas 45% (60 min de traitement) pour le BC et le RE, alors que pour le JT le taux est arrivé à moins de 10% de dégradation.

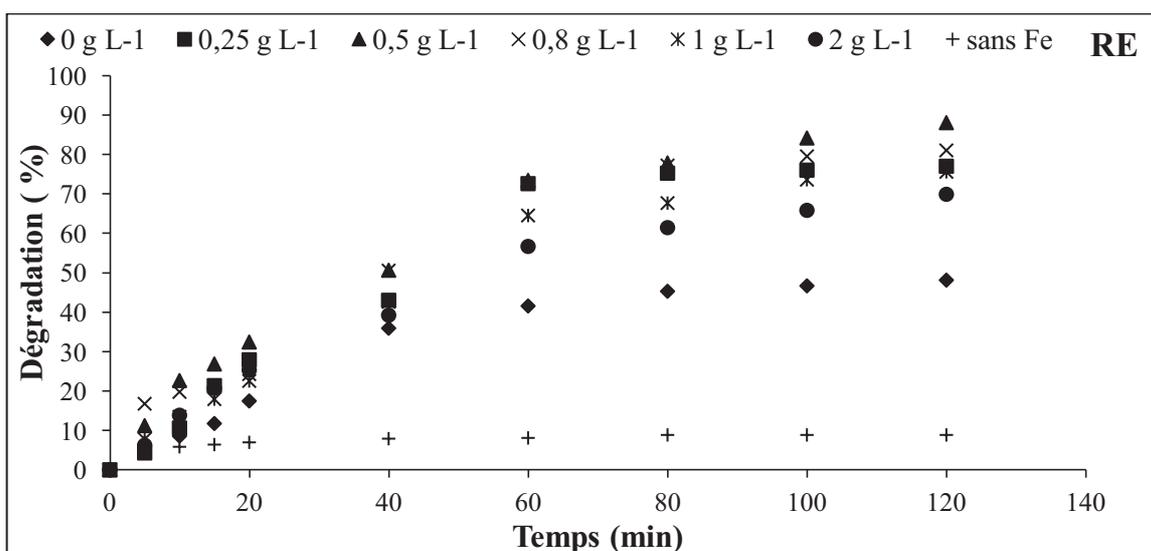
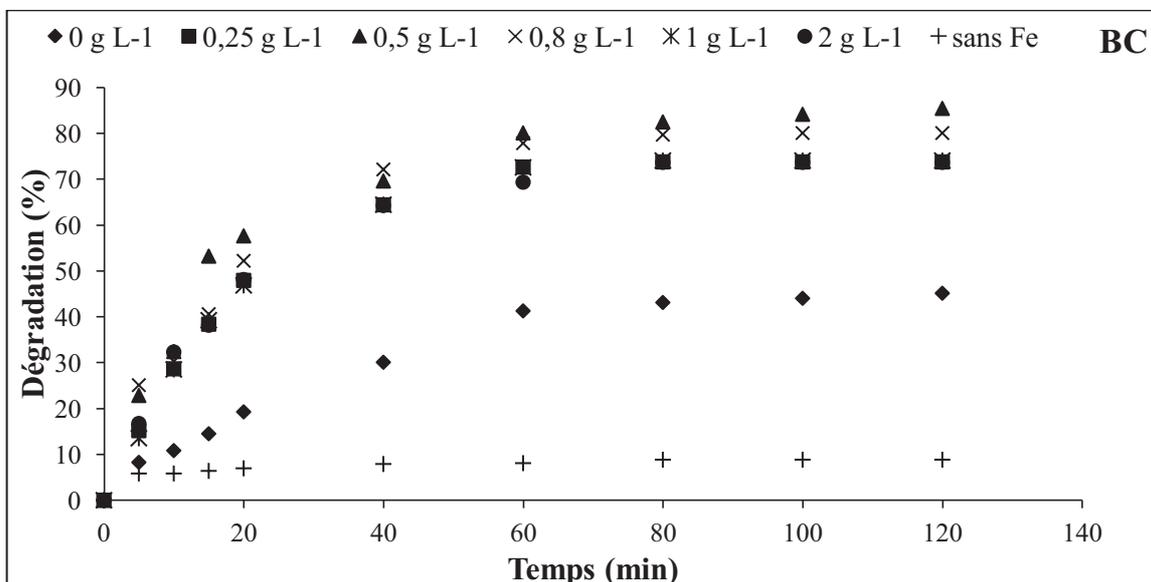
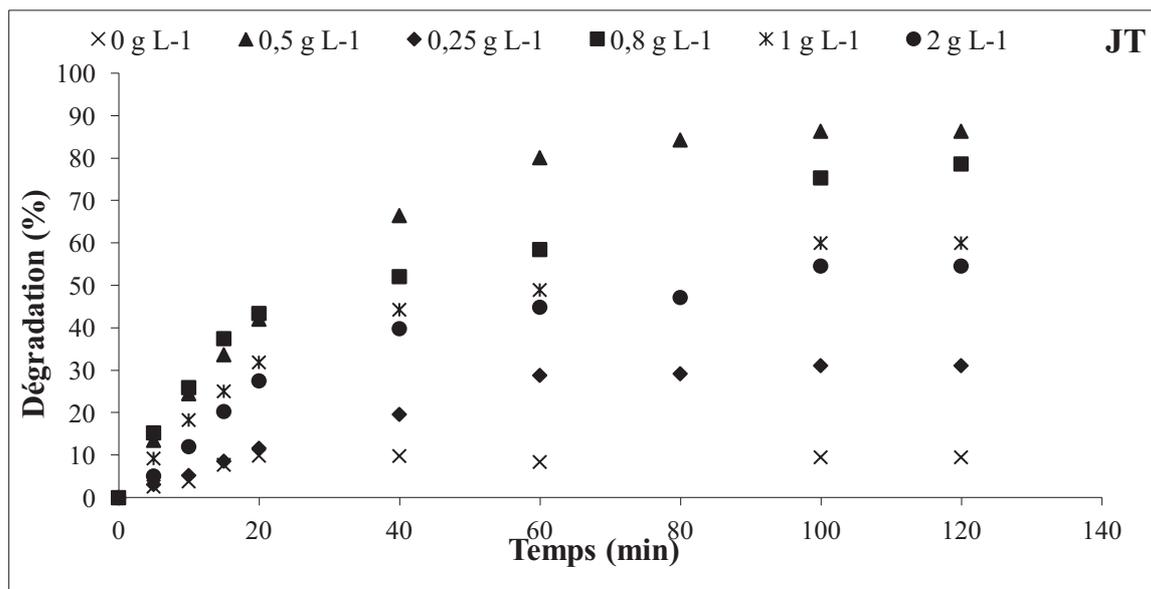


Figure 5.6 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation des colorants ($I=0,2$ A, $pH= 3$, $C=50$ mg L^{-1}).

Nous avons pu justifier nos résultats comparativement avec d'autres études antérieures. Dans ce contexte, certains travaux [83, 140, 222] ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène a une valeur optimale. A titre d'exemple, Wang *et al.* [223] ont remarqué que le taux de destruction de l'acide humique (AH) augmente en augmentant la concentration de H₂O₂ jusqu'à 0,01% puis au-delà de cette valeur, il a commencé à diminuer. Des résultats similaires rapportés par Ku *et al.* [222] lors de l'étude de l'élimination des AH par la photo-décomposition de H₂O₂ en produisant des radicaux hydroxyles. Cependant, l'excès de H₂O₂ a également réagi avec ces radicaux en empêchant, par conséquent, l'oxydation de la matière organique. Egalement, Roques cité par Boye *et al.* [120] a montré que, pour un faible rapport de [H₂O₂]/[Fe²⁺] à pH 3,5, la réaction Fenton était la plus dominante d'une part, l'augmentation de ce rapport favorise la consommation des radicaux d'hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène, d'autre part, selon la réaction suivante :



Par contre, d'autres auteurs ont obtenu des résultats différents [224, 225, 226]. Gulkaya *et al.* [137] ont prouvé que la concentration de H₂O₂ a un effet considérable sur la décomposition des colorants contenus dans une eau usée synthétique. L'élimination de la DCO est directement proportionnelle à la concentration initiale de H₂O₂.

5.1.3.4. Effet de l'intensité du courant

L'intensité du courant a un impact significatif sur le processus d'EF. Certains chercheurs ont montré qu'une intensité de courant élevée permet d'accroître le pouvoir de ce procédé *vis-à-vis* de la dégradation des polluants organiques. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 5.7.

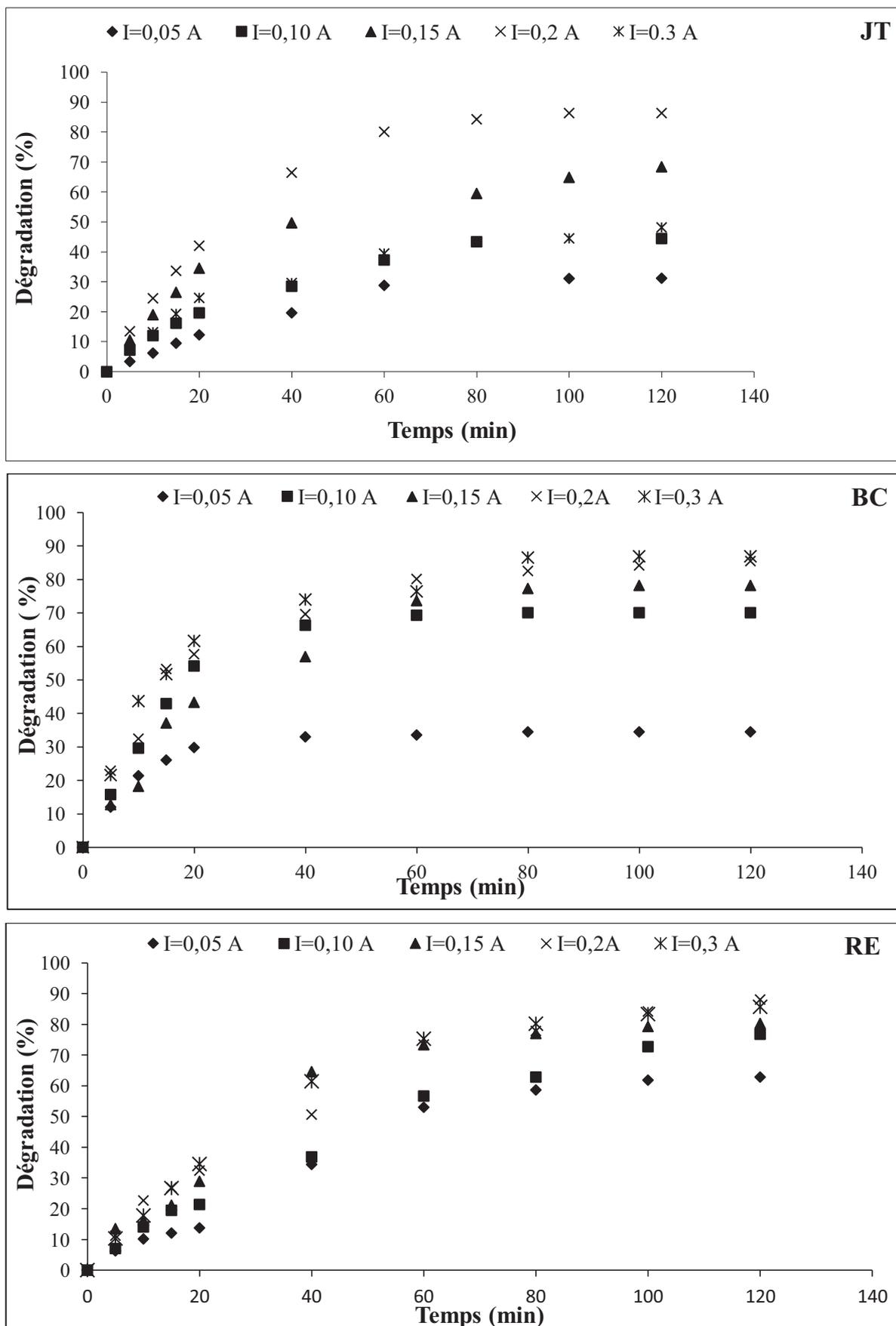


Figure 5.7 : Effet de l'intensité du courant sur la dégradation des colorants ($[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $C=50 \text{ mg L}^{-1}$).

Généralement, il ressort des ces courbes que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant pour les trois colorants étudiés. En variant l'intensité du courant de 0.05 à 0,3A, nous avons constaté que le taux de dégradation passe de 30 à 80 % pour le BC et de 50 jusqu'à 80% pour le colorant RE (60 min d'électrolyse). Alors que pour le JT, les mêmes constatations d'augmentation du rendement ont été enregistrées pour des valeurs de 0,05 à 0,2A. A l'exception à 0,3 A, une diminution de la dégradation a été notée (40% de dégradation).

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

$$v = \frac{I}{n F} \quad (5.1)$$

Soit :

$$m = \frac{M I t}{z F} \quad (5.2)$$

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

D'après l'étude faite par Panniz et Cerizola [227], le rendement d'élimination de la DCO ainsi que sa cinétique sont accrus à forte densité du courant et conduit même à une amélioration de la régénération de Fe^{2+} à la cathode [83]. Contrairement dans d'autres travaux, ce paramètre a une limite, tout surcroît de courant devient inutile et la surconsommation de l'énergie électrique aura lieu.

5.1.3.5. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration du polluant organique est un paramètre limitant dans le traitement des eaux usées. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.8.

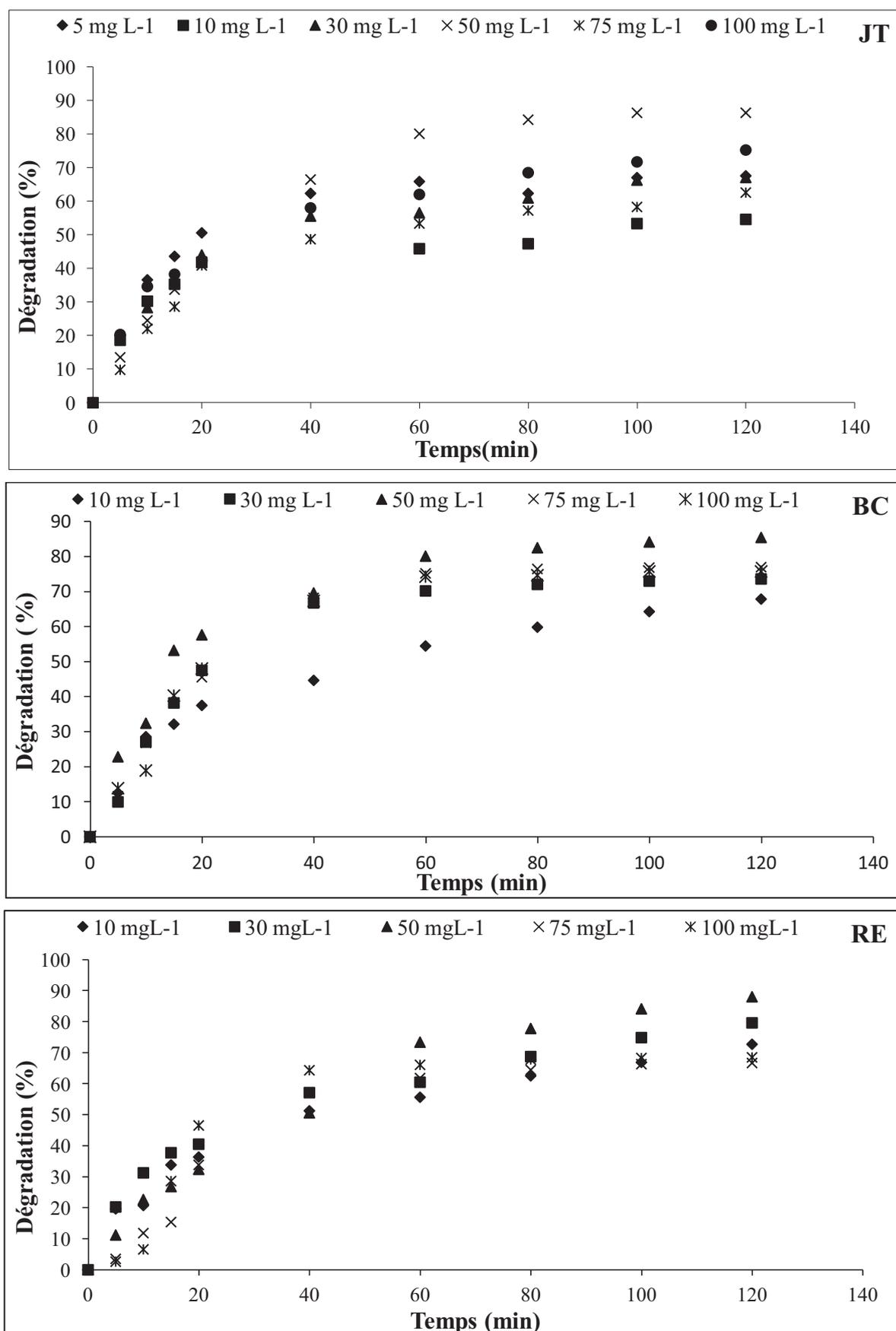


Figure 5.8. Effet de la concentration initiale des colorants sur leur dégradation ($I=0,2$ A, $[H_2O_2]=0,5$ g L⁻¹, pH= 3).

D'après ces résultats, nous constatons que le taux de dégradation des colorants est lié proportionnellement à la concentration initiale qui varie entre 10 et 50 mg L⁻¹. Après 60 min du traitement, le taux de dégradation passe de 50 à 80% quand la concentration augmente du 10 à 50 mg L⁻¹ pour les trois colorants. Alors qu'à des concentrations supérieures à 50 mg L⁻¹, nous avons remarqué une diminution de l'efficacité du traitement. Cette diminution est comprise entre 5 et 10%, 20 et 30% et entre 10 et 20% pour les colorants BC, JT et RE respectivement.

Cette amélioration de la dégradation des colorants en augmentant leur concentration de 10 à 50 mg L⁻¹ peut être expliquée du fait que la concentration élevée a soulevé la probabilité des molécules de colorants de concurrencer les ions ferriques (Fe²⁺) et d'autres espèces d'être attaquées par les radicaux hydroxyles ([•]OH). Jin *et al.* [228] sont arrivés à des résultats similaires lors de l'étude de l'élimination d'aniline par le procédé Fenton et Electro-Fenton. Ils ont trouvé que plus la concentration d'aniline est élevée plus le taux de dégradation atteint son maximum. Ceci est du, d'après ces auteurs, au pouvoir de l'aniline de concurrencer les ions Fe²⁺ de consommer les radicaux hydroxyles. La diminution de l'efficacité pour des concentrations supérieures à 50 mg L⁻¹ peut être justifiée par la limite de ce procédé à ces conditions expérimentales d'une part, l'insuffisance de nombres des radicaux hydroxyles pour un nombre important des molécules des colorants d'autre part.

5.1.3.6. Effet de la concentration du support électrolytique

Le support électrolytique(Na₂SO₄), ajouté en solution afin d'augmenter la conductivité et la concentration ionique du milieu à traiter, facilite le passage du courant électrique et diminue simultanément la chute ohmique et la perte d'énergie. Pour se faire, nous avons suivi le taux de dégradation des colorants en faisant varier la concentration initiale du sulfate de sodium.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 5.9.

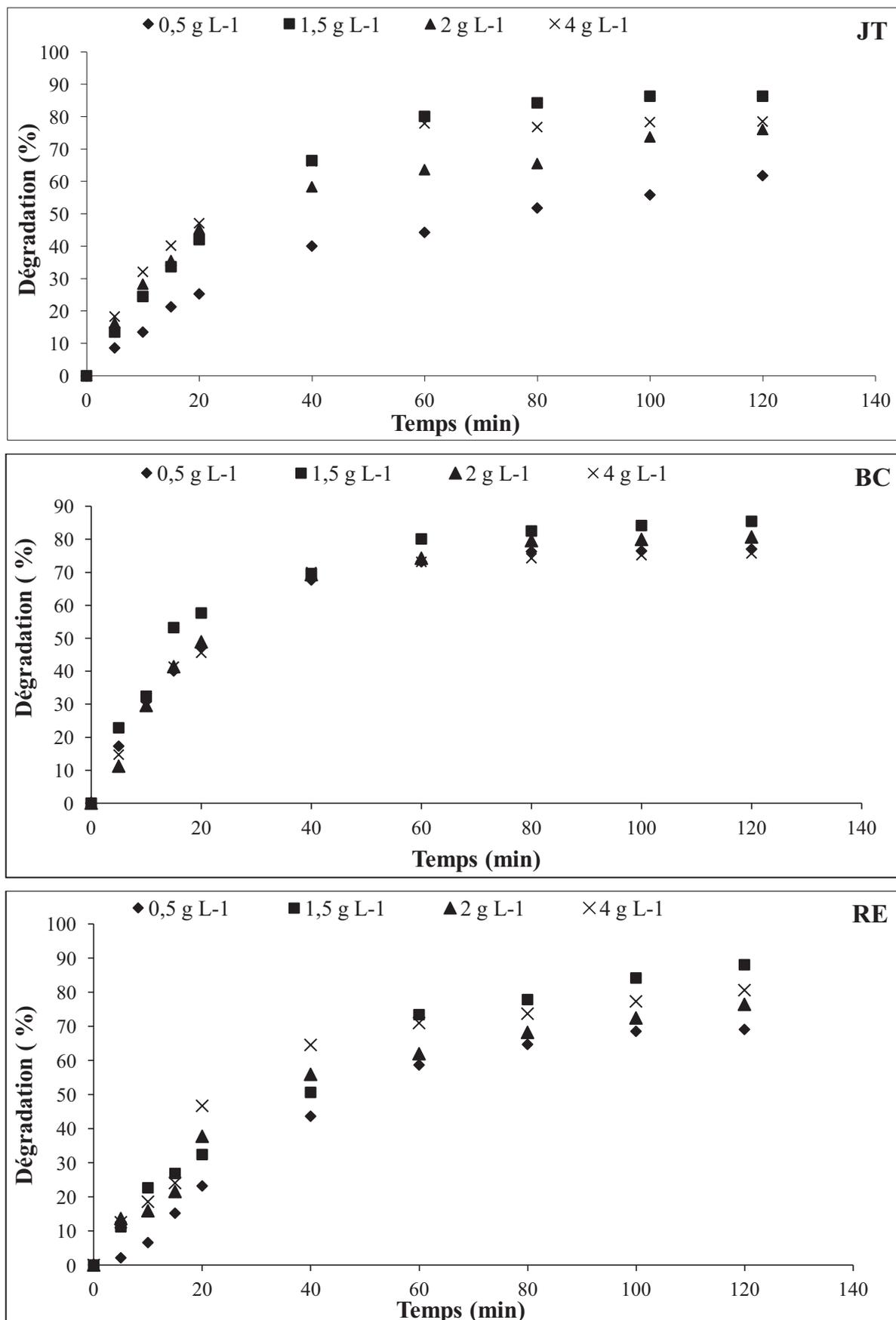


Figure 5.9 : Effet de la concentration initiale du support électrolytique sur la dégradation des colorants ($I=0,2$ A, $[H_2O_2]=0,5$ g L⁻¹, pH = 3, C=50 mg L⁻¹).

Il ressort d'après la figure 5.9 que le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration du sulfate de sodium (0,5 et 1,5 g L⁻¹), puis il diminue légèrement pour les autres concentrations (2 et 4 g L⁻¹).

La diminution selon Wang *et al.* [229] peut être justifiée par la concentration élevée du support électrolytique dans la solution engendrant une conductivité et un voltage élevés dans une intensité du courant constante. Dans ces conditions, les réactions de la production d'hydrogène et d'oxygène peuvent avoir lieu, ce qui diminue l'efficacité du courant dans le traitement des polluants.

Par ailleurs, d'après Zhou *et al.* [92], le taux de dégradation du colorant rouge de méthyle diminue lorsque la concentration de Na₂SO₄ augmente. Ceci est dû à la possibilité de la consommation des radicaux hydroxyles par des ions SO₄²⁻ selon la réaction (5.4) suivante :

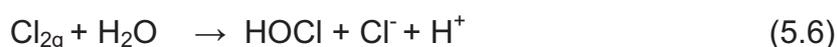


5.1.3.7. Effet de la nature du support électrolytique

Quatre types de support électrolytique tels que NaCl, KCl, Na₂SO₄ et Na₂CO₃ ont été étudiés. Les résultats sont présentés dans la figure 5.10.

Quand le NaCl et le KCl sont employés, en tant que supports électrolytiques, l'efficacité est plus élevée par rapport aux autres sels pour les trois colorants (NaCl : 95, 92 et 88%, KCl : 90, 90 et 71% après 120 min d'électrolyse pour le JT, BC et RE, respectivement). Cependant, dans les mêmes conditions, les taux de dégradations obtenus sont moins importants avec Na₂CO₃ (78, 79 et 77% pour le JT, BC et RE, respectivement).

A un moindre degré, la formation de l'acide hypochloreux (HOCl) en présence d'ions Cl⁻, selon des réactions (5.5) et (5.6), peut améliorer la dégradation obtenue par oxydation des composés organiques. En fait, des conclusions similaires ont été rapportées par Ghoneim *et al.* [136].



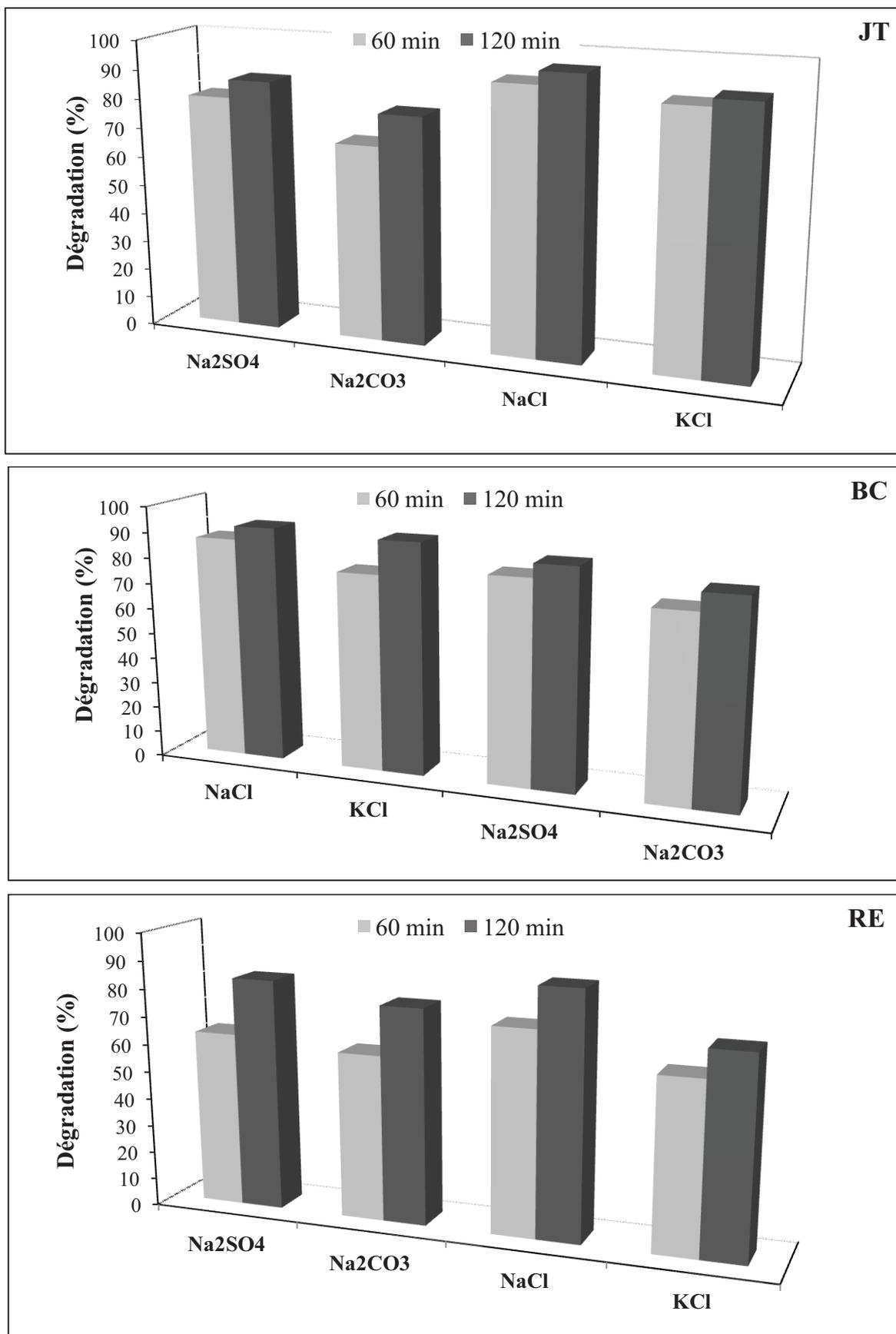


Figure 5.10 : Effet de la nature du support électrolytique sur la dégradation des colorants ($I=0,2$ A, $[H_2O_2]=0,5$ g L⁻¹, pH=3, C=50 mg L⁻¹).

Par ailleurs, les chlorures (Cl^-) peuvent gêner la couche de passivation formée sur l'électrode et augmenter la dissolution anodique du métal [230, 56, 231] qui mènent à la génération importante des catalyseurs, et par conséquent, une production importante de radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

En outre, Fan *et al.* [232] ont prouvé que le taux de dégradation de rhodamine B (RhB) par EF atteint 93,8% avec Na_2SO_4 . Néanmoins, sa dégradation est très faible (20,6%) avec l'utilisation du bicarbonate de sodium. Ceci semble être attribué à la consommation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par Na_2CO_3 , en les rendant des anions hydroxyles (OH^-).

5.1.3.8. Effet de la nature des matériaux utilisés

La performance du couple d'électrodes platine/feutre de carbone a été testée dans le procédé d'EF. Cette performance sera analysée comparativement en fonction d'autres paramètres expérimentaux tels que le pH, l'intensité du courant appliquée et la concentration du catalyseur (Fe^{2+}).

- pH

La figure 5.11 montre la performance de l'anode utilisée dans l'électrolyse des solutions à 50 mg L^{-1} par les différents colorants. Dans tous les cas, nous avons obtenus une dégradation importante à pH 3 qu'aux autres valeurs. Des résultats similaires ont été rapportés par différents auteurs [57, 136], rappelant que pour un pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous forme d'ion Fe^{2+} libre. Alors qu'à pH 7, les formes $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ deviennent non négligeables. Ainsi que la régénération des ions ferriques en ions ferreux est inhibée à cause de leur précipitation en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

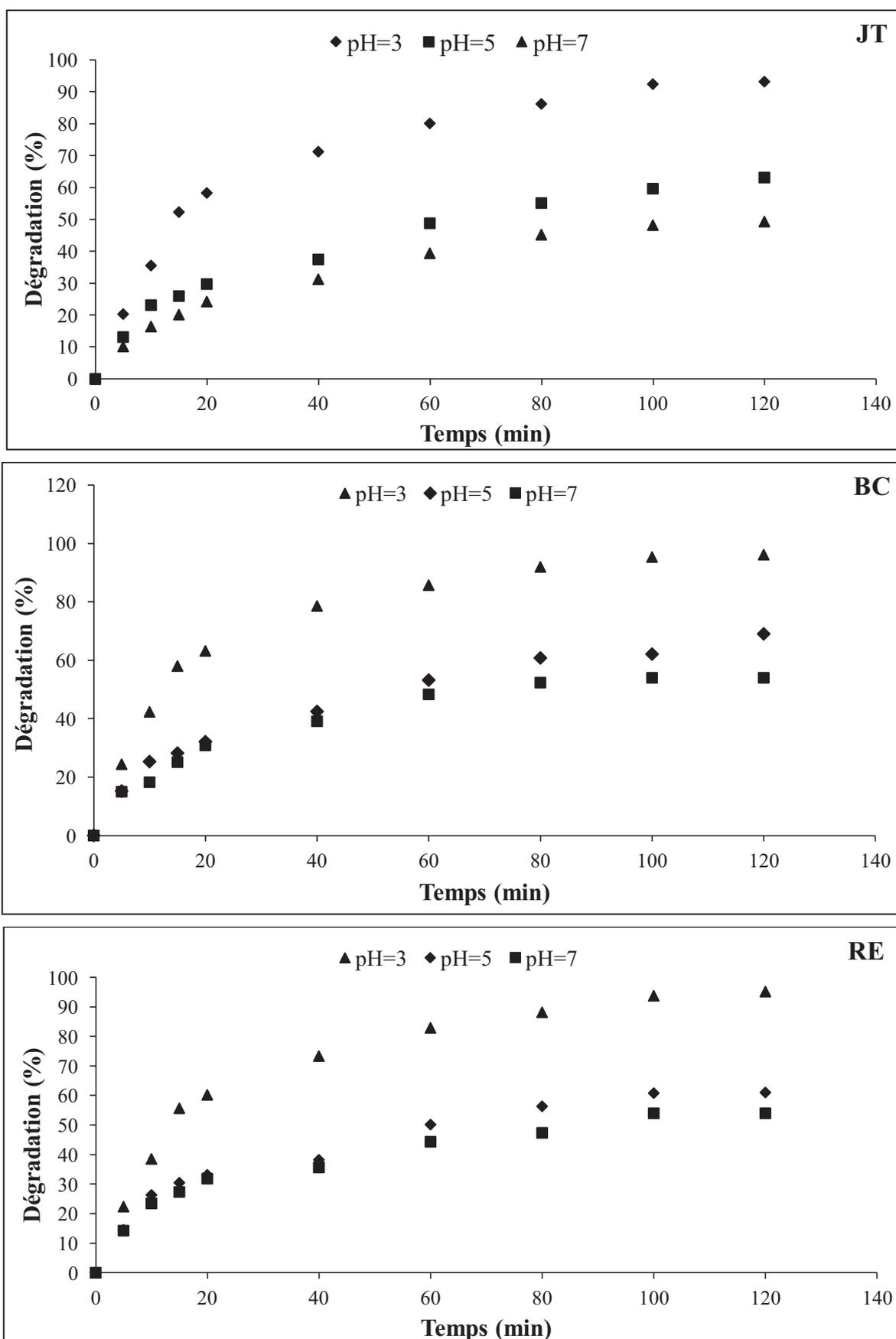


Figure 5.11: Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrode platine/feutre de carbone à différents pH ($I=0,3$ A, $[Fe^{2+}]/[Colorant]=0,2$).

• Concentration du Fe^{2+}

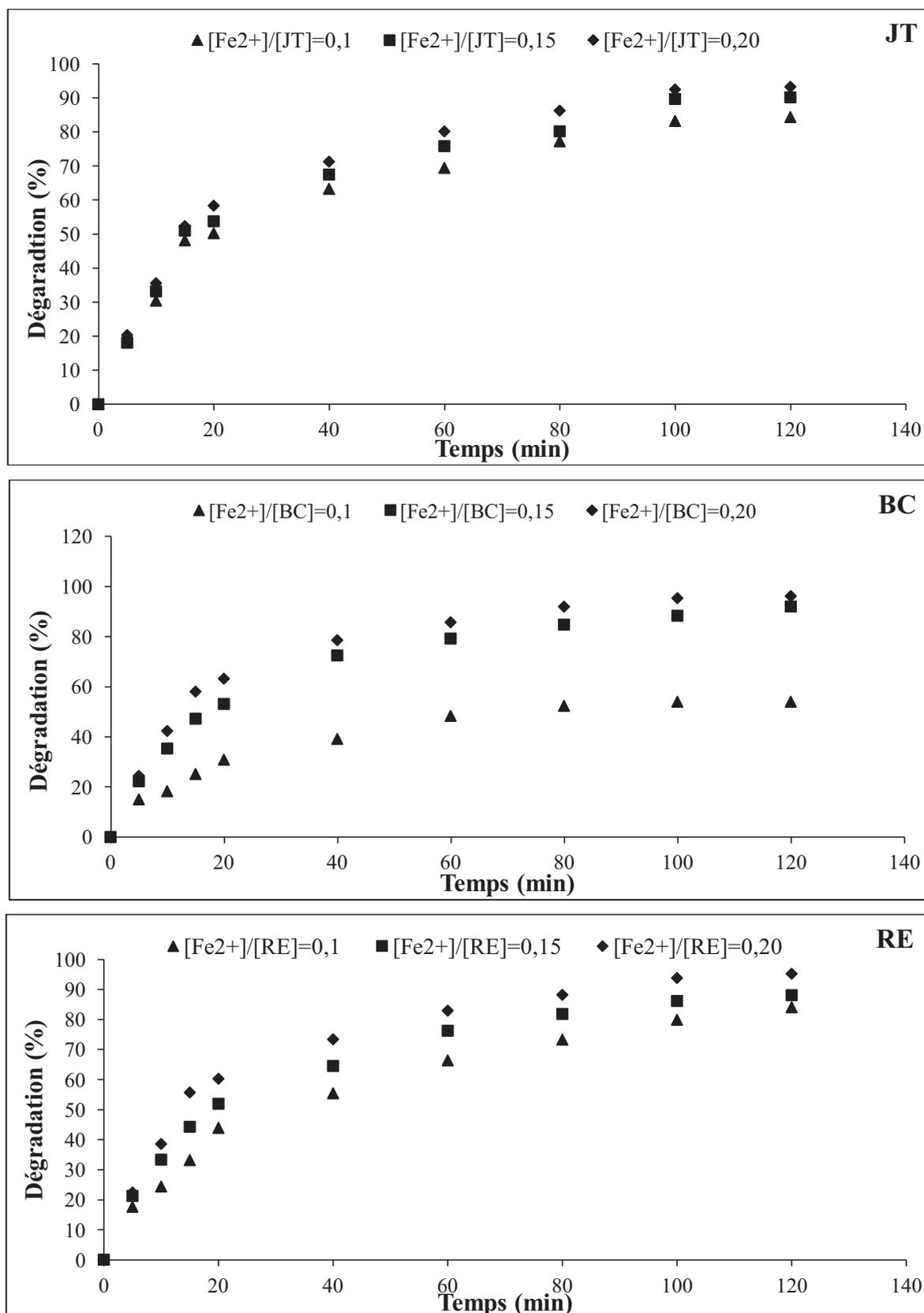
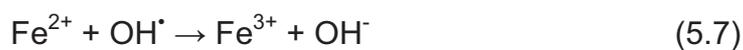


Figure 5.12: Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrodes platine/feutre de carbone à différents rapports $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{colorant}]$ ($I=0,3$ A, $\text{pH}=3$).

Les solutions des colorants ont été électrolysées en milieu acide (pH= 3) en présence de sel ferreux avec un rapport $[Fe^{2+}]/[Colorant]$ variant de 0,1 à 0,2. L'intensité du courant est maintenue constante (0,3 A) au cours de toutes les expériences en assurant une production constante de H_2O_2 suite à la réduction de l'oxygène.

La figure 5.12 révèle que le rendement et la cinétique de la dégradation des colorants sont proportionnels aux concentrations testées en Fe^{2+} ($0,1 \leq [Fe^{2+}]/[colorant] \leq 0,2$). Pour cette gamme de concentrations, le catalyseur est devenu favorable pour de meilleurs rendements de dégradation des colorants. En effet, la quantité d'ion ferreux ajoutée permet d'augmenter la production des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton.

Par contre, dans certaines études, l'influence d'une forte concentration de fer diminue l'efficacité qui est due à la réaction parasite entre $\cdot OH$ et Fe^{2+} selon la réaction (5.7) suivante [233] :



- Intensité du courant

Les solutions de différents colorants sont électrolysées sous deux intensités du courant 0,15 et 0,3 A. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.13

D'après la Figure 5.13, nous remarquons une légère amélioration de la dégradation des colorants lorsque l'intensité du courant appliqué croît de 0,15 à 0,3A au cours du temps. Ceci est dû probablement à la production supplémentaire du réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}). Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs [126, 234].

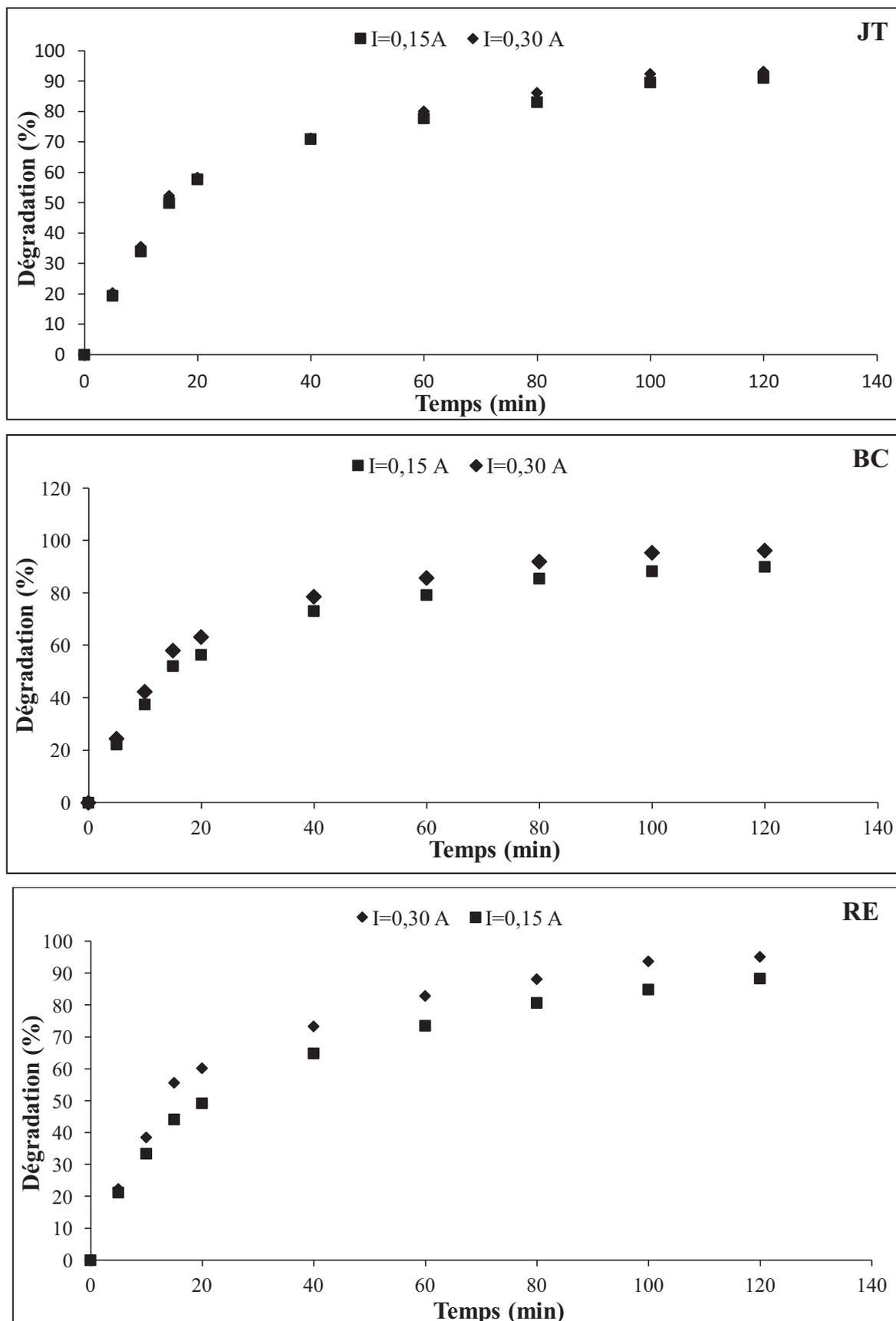


Figure 5.13 : Dégradation des colorants par le procédé EF en utilisant le couple d'électrode platine/ feutre de carbone à différents intensité du courant (pH=3, C=50 mg L⁻¹).

Les résultats de comparaisons entre les deux couples d'électrodes sont donnés dans la figure 5.14

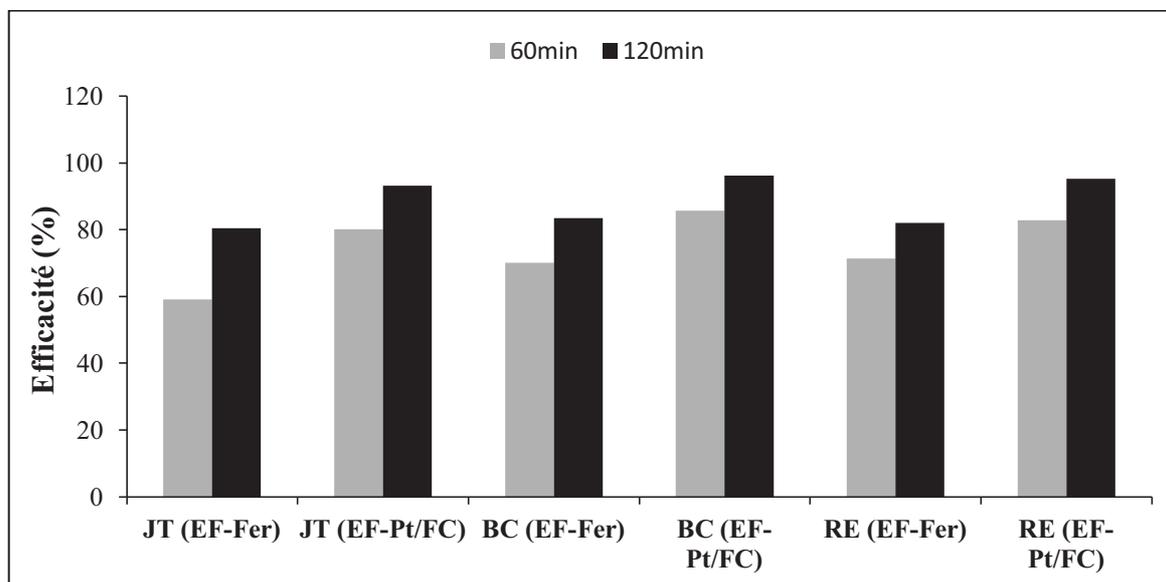


Figure 5.14 Comparaison de la dégradation des colorants par EF–Fer et par EF–Pt/feutre de carbone.

Selon cette figure, nous pouvons comparer la performance des matériaux (le couples : Acier/acier inoxydable et Pt/feutre de carbone) utilisés dans le procédé EF.

Les résultats ont montré que la dégradation des trois colorants ainsi que leur cinétique sont plus importantes dans le cas du couple Pt/feutre du carbone. Pendant 60 min d'électrolyse (0,300A), le taux de dégradation est arrivé à plus de 80% pour les trois colorants étudiés en utilisant le couple Pt/ feutre du carbone. Alors que pour la même durée d'électrolyse, le taux de dégradation atteint 59, 75 et 73% pour JT, BC et RE, respectivement dans le cas du couple acier/acier inoxydable.

Ce phénomène est dû probablement à la stabilité chimique du Pt d'une part et, le pouvoir du feutre du carbone à réduire l'oxygène en peroxyde d'hydrogène avec un rendement important permettant la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), d'autre part. Ainsi que l'utilisation de ce type d'anode dans le procédé EF permet aussi la production d'une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyles s'ajoutant à ceux produits par la réaction de Fenton.

5.1.4. Etude de la cinétique de dégradation des colorants par EF-Fer

5.1.4.1. Analyse par HPLC

Les chromatogrammes obtenus au cours de traitement des colorants faisant l'objet de cette étude par les procédés EF-Fer sont présentés sur la Figure 5.15.

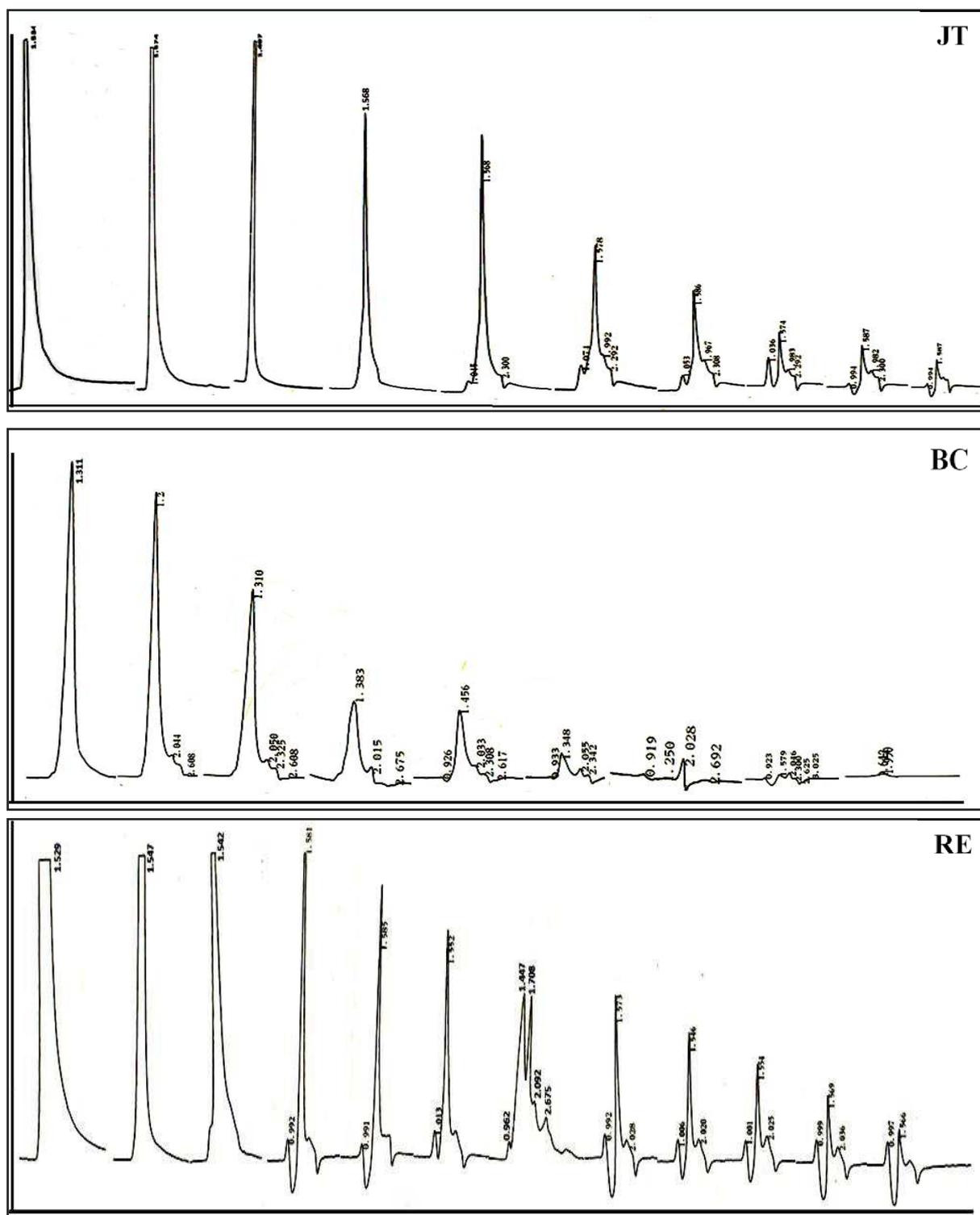


Figure 5.15. Chromatogrammes de la dégradation des colorants ($C = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$).

D'une manière générale, il ressort d'après la figure 5.15 que les mêmes principaux pics qui caractérisent les colorants traités « JT9, BC et RE » se répètent dans les chromatogrammes mais leurs intensités et leurs surfaces diminuent en fonction du temps, ce qui prouve leur dégradation.

- Initialement, le JT présente un pic caractéristique à un temps de rétention de 1,654 min. L'intensité de ce pic diminue et sa surface réduit au profit de l'apparition progressive des nouveaux pics qui ne sont pas bien séparés et sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 5.1).
- Par ailleurs, suivant les chromatogrammes de la figure 5.15 (BC), le BC présente un pic à un temps de rétention de 1,556 min. Ce pic se réduit dès le début de traitement avec une apparition de quelques pics très adjacents et ces derniers perdent en intensité et en surface au fil du traitement.
- Les chromatogrammes présentés dans la figure 5.15 (RE) montrent la diminution de l'intensité du pic caractéristique du colorant RE et sa surface avec l'apparition toujours d'autres pics de faibles intensités et de surface.

Nous pouvons déduire que les trois colorants ont subi une dégradation progressive lors du traitement par EF-Fer, ainsi que les pics apparus peuvent correspondre aux produits intermédiaires.

Tableau 5.1 : Temps de rétention des différents pics.

	JT	BC	RE
t_{1R}	1,568 (PC)	1,310 (PC)	1,542 (PC)
t_{2R}	1,048	2,015	0,992
t_{3R}	1,992	2,325	1,708
t_{4R}	2,293	2,692	2,020
t_{5R}	/	3,023	2,670

PC : pic caractéristique

5.1.4.2. Evaluation de la constante cinétique de la dégradation de colorants

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques et, par conséquence, sont non

accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils ont une très courte durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes [235].

Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'oxydation des composés organiques par les $\cdot\text{OH}$ peuvent être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

La cinétique de dégradation des colorants (JT, BC et RE) par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) a été étudiée pour vérifier le pseudo-ordre de la réaction d'oxydation à différentes intensités du courant et à différentes concentrations de H_2O_2 . La vitesse de dégradation du colorant est donnée par l'équation (5.3),

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_{\text{app}} t \quad (5.3)$$

Avec :

$$k_{\text{app}} = k_{\text{abs}} [\cdot\text{OH}] \quad (5.4)$$

d'où : k_{app} est la constante cinétique apparente, C_0 et C_t sont les concentrations initiale et celle à l'instant t , respectivement.

Cette équation (5.3) est obtenue à partir de l'équation générale (5.5) suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = k C \quad (5.5)$$

Les valeurs de constantes cinétiques apparentes et leurs coefficients de corrélations correspondant à différentes intensités du courant et des concentrations en H_2O_2 sont donnés dans le tableau 5.2.

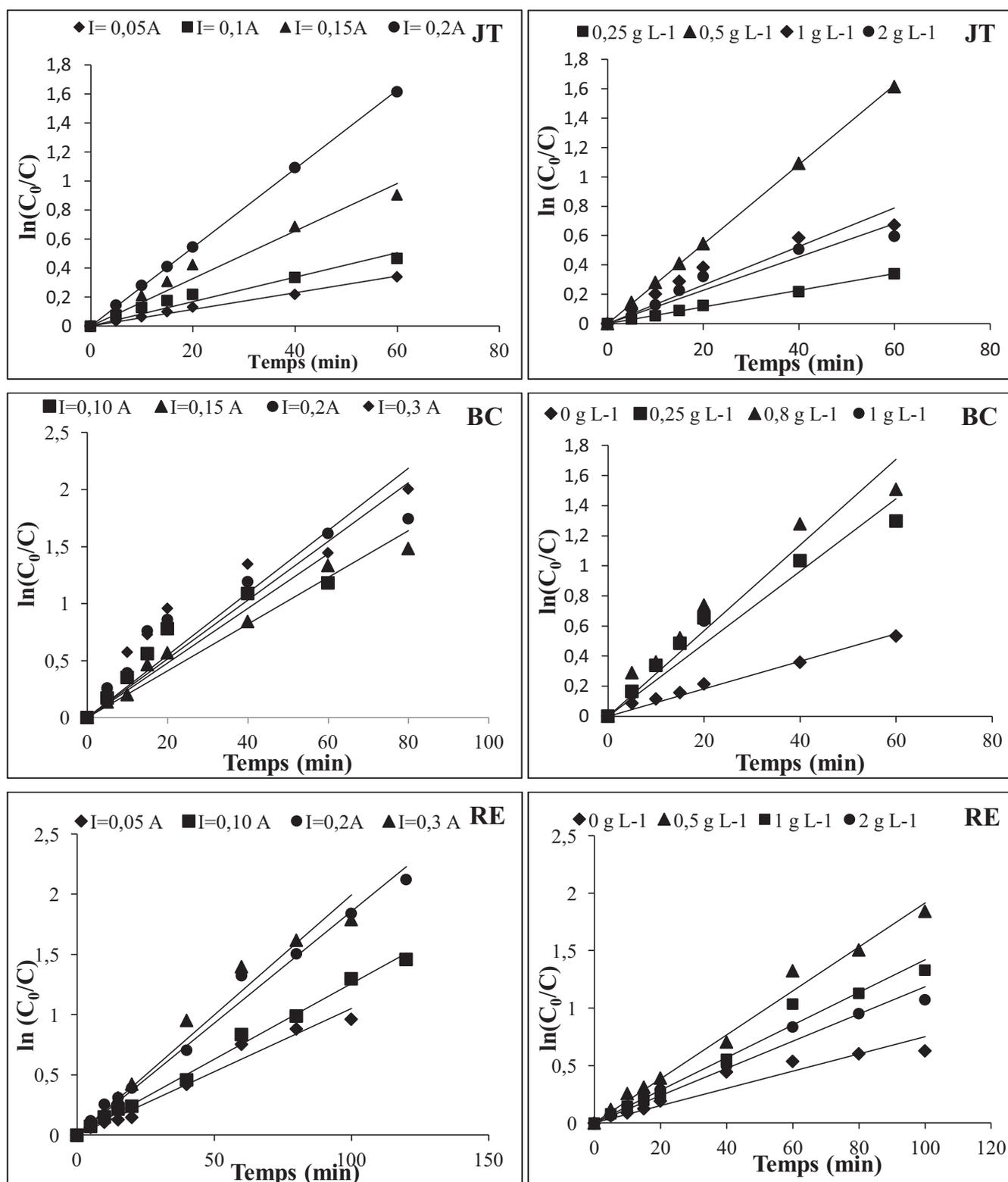


Figure 5.16 : Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation des colorants.

Tableau 5.2 : Constante cinétique du pseudo- premier ordre de la dégradation des colorants.

	k_{app} (min ⁻¹)			R^2		
	JT	BC	RE	JT	BC	RE
0,25 g L⁻¹	0,0057	0,0092	0,0075	0,9974	0,980	0,909
0,5 g L⁻¹	0,0271	0,0284	0,0191	0,9998	0,939	0,987
1 g L⁻¹	0,0131	0,0284	0,0142	0,8741	0,930	0,972
2 g L⁻¹	0,0113	0,0241	0,0118	0,9264	0,930	0,979
0,005A	0,0057	0,0205	0,0105	0,9919	0,959	0,972
0,1A	0,0084	0,0240	0,0126	0,9369	0,813	0,994
0,15A	0,0164	0,0257	0,0186	0,9623	0,847	0,988
0,2A	0,0271	0,0274	0,0200	0,9998	0,832	0,972

Les résultats obtenus révèlent que la diminution de la concentration des colorants pendant le traitement par EF suit un pseudo-premier ordre et que les courbes de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'électrolyse présentent une bonne linéarité dans la plupart des cas (coefficients de corrélation $R^2 > 0,93$).

Nous avons également observé que la dégradation de trois colorants a été fortement accélérée et améliorée avec l'intensité du courant à cause des catalyseurs générés et la production des radicaux libres ($\cdot\text{OH}$) en quantités importantes.

Par conséquent, une amélioration significative de k_{app} a été enregistrée, et elle est passée de 0,0057 à 0,0271 min⁻¹, de 0,0205 à 0,0274 min⁻¹ et 0,105 à 0,200 min⁻¹ avec l'augmentation de l'intensité du courant de 0,05 à 0,2A pour le JT, le BC et le RE, respectivement.

En outre, d'une manière générale, les vitesses de dégradation du JT, BC et RE, ont toutefois été notées et ont subi une accélération lorsque la concentration de H_2O_2 est passée de 0,25 à 0,5 g L⁻¹ qui se traduit par l'amélioration de la constante de vitesse de 0,0057, 0,0092 et 0,0075 min⁻¹ à 0,0271, 0,0284 et 0,0191 min⁻¹ pour le JT, le BC et le RE, respectivement. Puis une décélération au delà de cette valeur (entre 0,5 et 2 g L⁻¹). Ceci peut être attribué à des réactions secondaires des radicaux hydroxyles avec le peroxyde d'hydrogène et d'autres éléments présents dans la solution.

5.1.5. Etude de la minéralisation des colorants par EF (Fer et Pt/feutre de carbone)

La minéralisation des colorants est la partie ultime de l'électrolyse c'est-à-dire la dégradation de composé du départ et ses intermédiaires aromatiques et aliphatiques jusqu'à la formation de l'eau et du dioxyde de carbone.

Cette étude a été réalisée en suivant l'évolution du carbone organique totale (COT) en fonction du temps d'électrolyse en utilisant les deux couples d'électrodes (acier/acier inoxydable et Pt/feutre de carbone).

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sous les conditions les plus favorables (pH=3) et sous deux intensités du courant (0,15 et 0,3A). L'évolution du COT durant la minéralisation de trois colorants est représentée sur les figures 5.17 et 5.18.

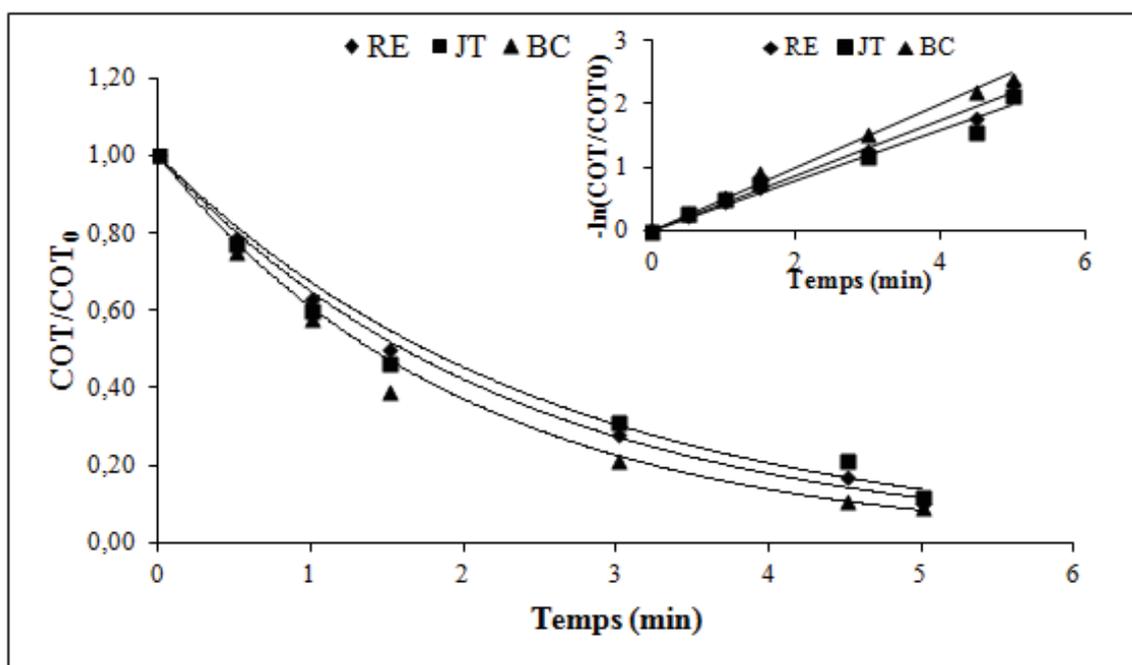


Figure 5.17 : Evolution du COT lors de la dégradation des colorants par EF-Pt/feutre de carbone (I= 0.3 A).

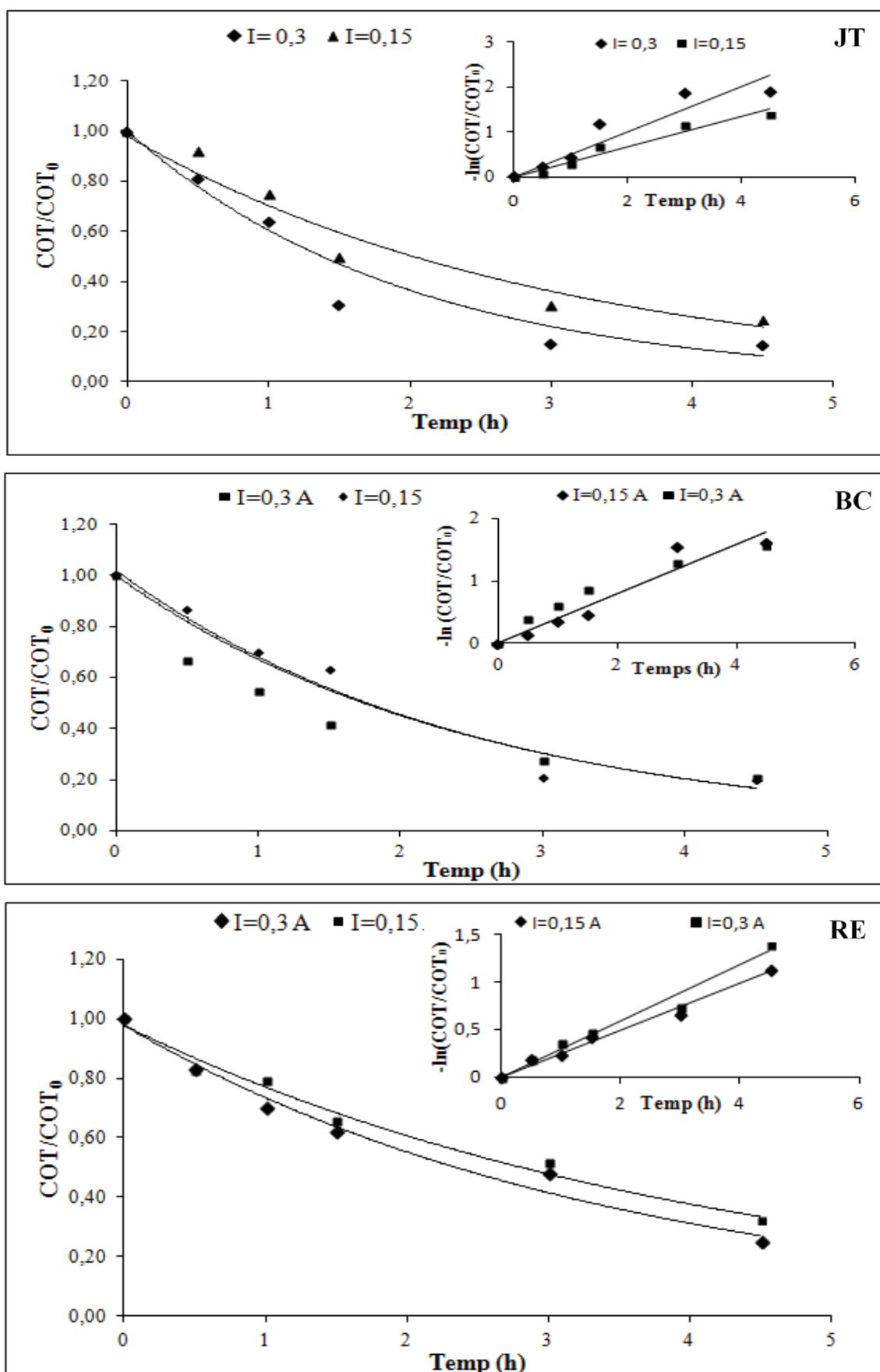


Figure 5.18 : Evolution du COT lors de la dégradation des colorants par EF-Fer (pH= 3, C= 50 mg L⁻¹).

Nous remarquons à partir de ces courbes (Figure 5.17) que le COT de la solution diminue d'une façon rapide à des intensités du courant allant de 0,15 à 0,3A pour les trois colorants.

Cependant, la minéralisation est rapide pour le BC, moyenne pour le JT et faible pour le RE durant les trois premières heures du traitement (approximativement 80% d'abattement du COT).

A cet effet, après 4,5 h d'électrolyse à 0,3A, plus de 80, 85 et 75% du carbone organique initialement présent dans la solution est minéralisé pour le JT, le BC et le RE, respectivement.

Par ailleurs, à partir de cette figure 5.18, nous pouvons remarquer clairement que la minéralisation de trois colorants est plus efficace en utilisant le couple d'électrode Pt/feutre du carbone. En effet, plus de 90% de la minéralisation des colorants étudiés (50 mg L^{-1}) est obtenue après seulement 5 h d'électrolyse sous une intensité du courant de 0.3 A.

La minéralisation diffère pour les trois colorants et peut-être justifié par le degré de complexité de ces derniers. A ce stade du traitement, les valeurs du COT enregistrées sont liées aux acides carboxyliques restant qui possèdent une réactivité faible contre les radicaux hydroxyles.

Dans tous les cas, l'abattement du COT après 3 h d'électrolyse est quasiment lent. Ceci est dû à la formation de composés difficilement oxydables tels que les acides carboxyliques à courtes chaînes carbonées possédant une réactivité faible contre les radicaux hydroxyles. Ainsi qu'ils sont biodégradables et non toxiques. Ceci a été démontré par Oturan *et al.* [87] et par Brillas *et al.* [236] en étudiant la dégradation de plusieurs pesticides par des procédés d'oxydation avancée.

5.1.6. Identification des produits intermédiaires

- Sous-produits aromatiques

Nous avons détecté par LC-MS la formation de quelques sous-produits intermédiaires ayant des temps de rétention (t_R) différents au cours de l'application du procédé EF-Fer à la dégradation des colorants.

Les différents spectres MS des intermédiaires produits par EF-Fer sont représentés dans la figure 5.19 ci-dessous.

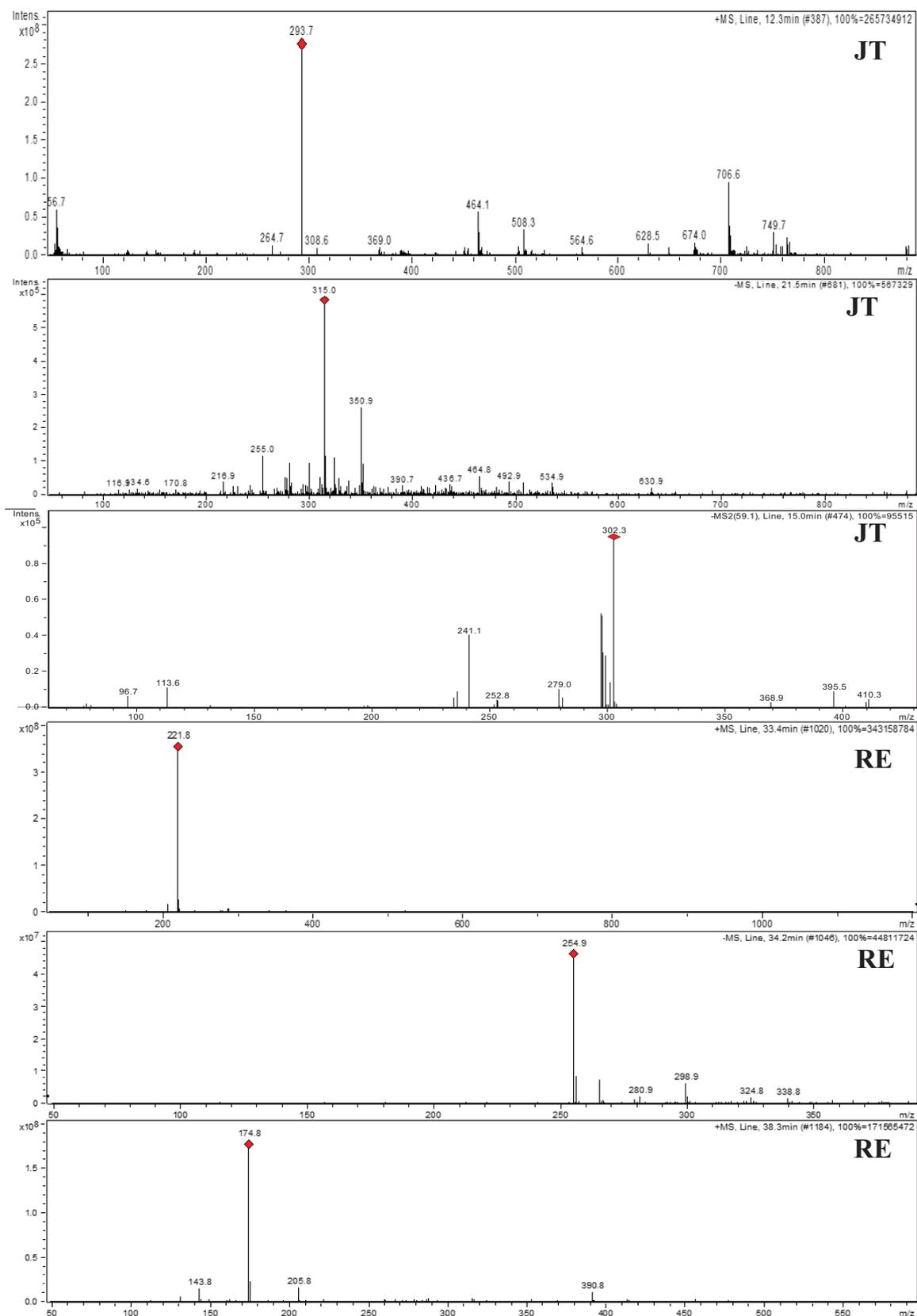
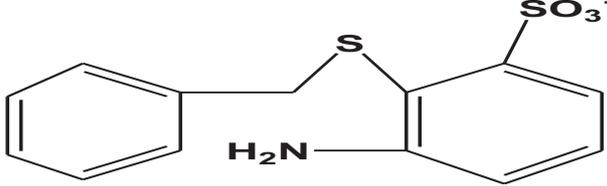
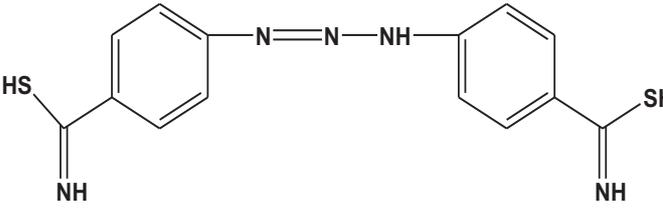
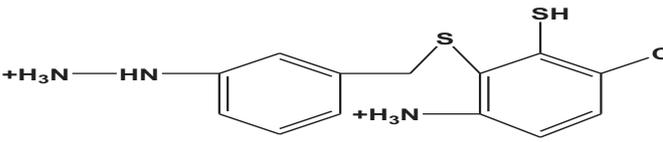
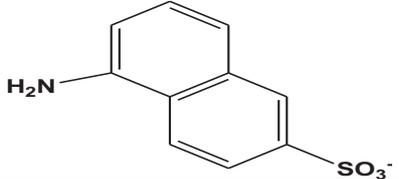
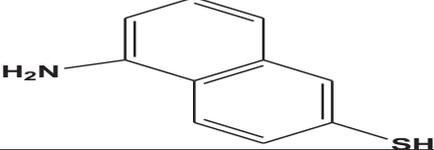
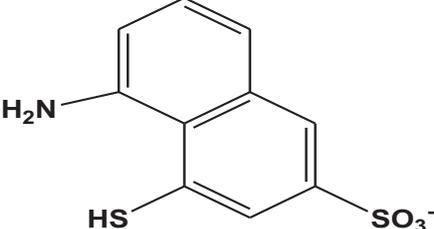


Figure 5.19 : Analyse LC-MS des échantillons des solutions colorées (RE et JT) traitées par EF.

Tableau 5.3 : Structures moléculaires probables des produits aromatiques générés lors de l'électrolyse de JT et de RE par le procédé EF.

Colorant	Echant	Temps de rétention (min)	M/Z	Structure probable
JT	30 min	12.3(JT1) 12.7(JT2)	293,7	
		21.5(JT1) 21.6(JT2)	315,0	
		15.0 (JT1) 8.00 (JT2)	302,3	
RE	30 mon	33.4(RE1) 30.0(RE2)	221,8	
		38.3(RE1) 32.3(RE2)	174,8	
		34.2	254	

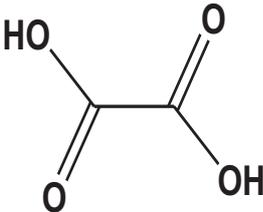
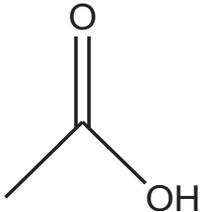
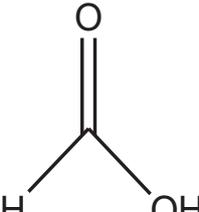
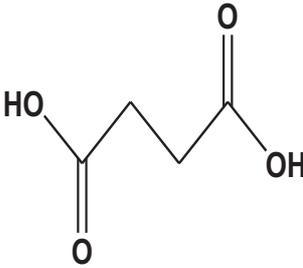
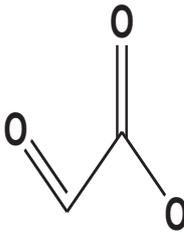
- Acides carboxyliques

L'oxydation successive des molécules aromatiques fragilise le noyau par addition de groupements hydroxyles et leur oxydation en forme quinone conduit ensuite à leur rupture oxydative. Le milieu étant fortement oxydant, les groupes fonctionnels alcools sont oxydés en aldéhydes, eux-mêmes convertis en acides

carboxyliques. Par conséquent, nous avons essayé d'identifier qualitativement ces derniers qui se forment lors de la minéralisation des colorants.

Les acides carboxyliques à courte-chaîne formés lors de l'oxydation des colorants par le procédé EF-Fer sont regroupés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Acides carboxyliques identifiés au cours de traitement par EF.

Colorants	Type des acides carboxyliques	Temps de rétention t_R (min)	Durée du traitement (min)	
JT	Acide oxalique	5,96	60 ; 90 ; 150	
	Acide acétique	14,93	60 ; 90 ; 150	
	Acide formique	13,99	180	
	Acide glyoxylique	7,35	120 ; 180	
	Acide succinique	8,32	120,180	
	ND	6,66 ; 17,38	/	
BC	Acide oxalique	5,93	120 ; 180	
	Acide glyoxylique	7,35	120 ; 180	
	Acide succinique	8,31	180	
	ND	22,09 ; 17,45	/	
	Acide oxalique	5,94	60 ; 120 ; 180	
RE	Acide succinique	8,35	60 ; 120	
	ND	17,43	/	
	Acide oxalique	Acide acétique	Acide formique	Acide succinique
				

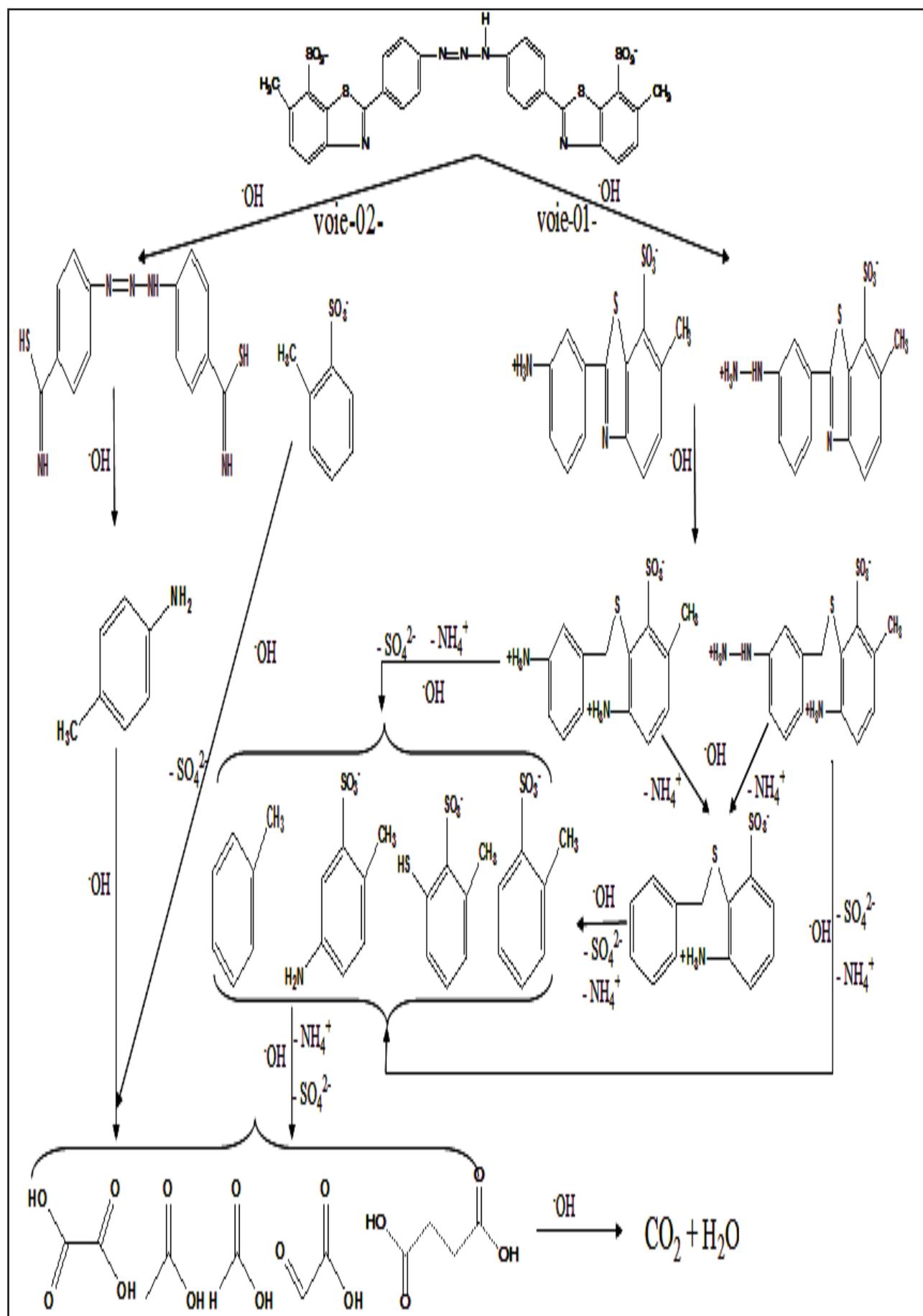
L'acide oxalique et l'acide succinique ont été identifiés dans les trois cas de colorants. L'acide glyoxylique a été identifié pour le JT et le BC et l'acide acétique a été identifié uniquement pour le JT sachant que les trois acides se forment presque en même temps.

L'acide oxalique est formé à partir de l'ouverture oxydante du cycle aromatique du composé traité comme démontré par de nombreux travaux [236, 237]. De même, Oturan *et al.* [238] ont montré que l'acide oxalique provient de la décomposition de

l'acide glyoxylique. Ainsi que Diagne *et al.* [99] ont rapporté la persistance de l'acide oxalique dans les solutions traitées à cause de la formation des complexes oxalato-ferriques difficilement minéralisables par le procédé électro-Fenton.

Le fait de ne pas détecter l'acide acétique durant la dégradation du BC et du RE par EF-Fer peut être attribué à sa transformation rapide en acide oxalique et/ou formique. Par ailleurs, l'acide glyoxylique n'a pas été identifié durant la dégradation du RE, ceci peut être justifié par sa transformation en d'autre acide carboxylique comme l'acide oxalique. Leitner et doré [239] ont montré que l'acide oxalique représente le produit principal provenant de la dégradation de l'acide glyoxylique.

Nous avons proposé un mécanisme général de la dégradation de JT et RE par le procédé EF, (Figure 5.20) sur la base des résultats précédents (quelques intermédiaires aromatiques et acides carboxyliques) ainsi que l'éventuelle existence de l'azote ammoniacal analysé qualitativement par la méthode de bleu d'indophénol [215], à différents temps d'électrolyse de JT et RE.



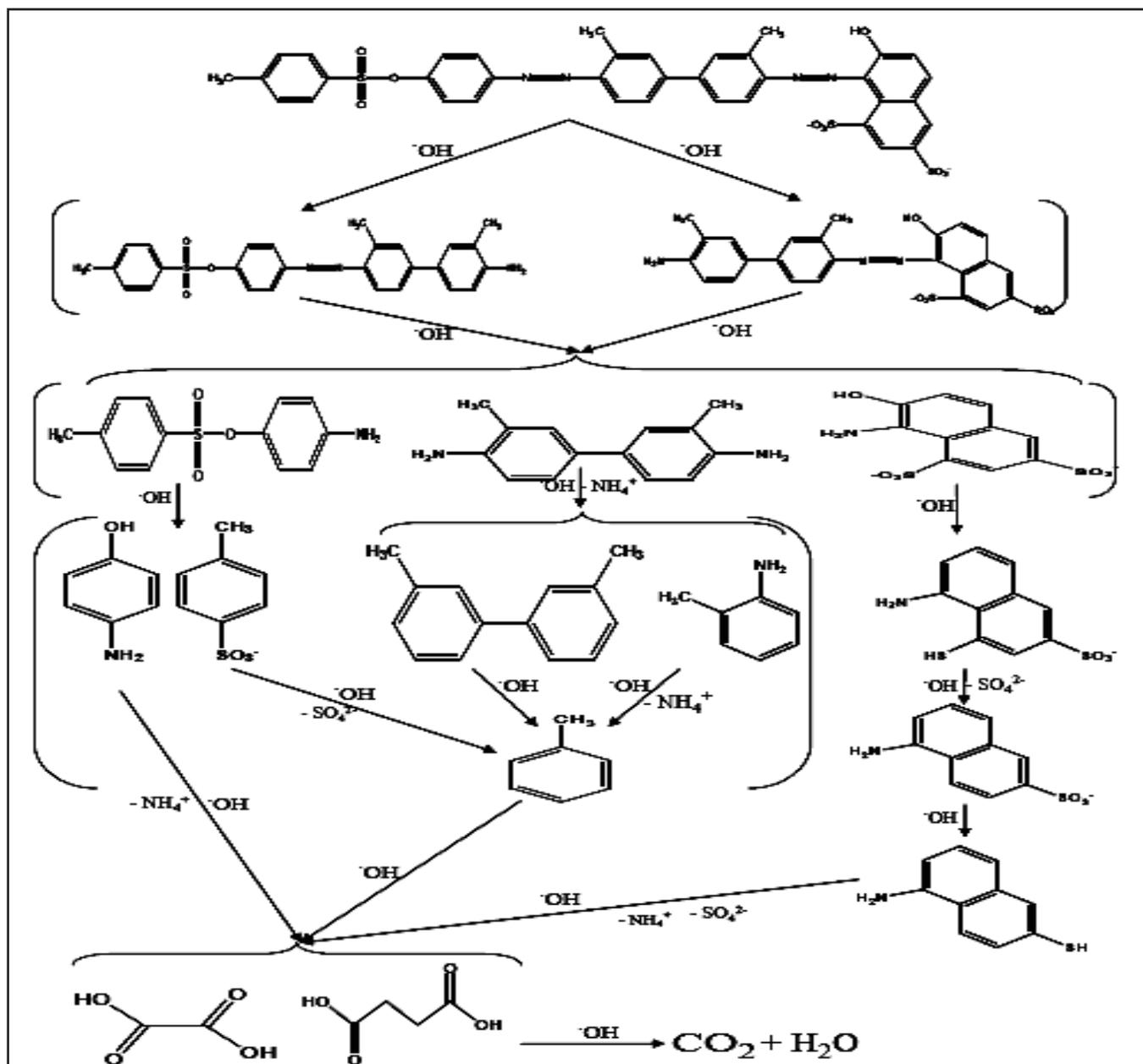


Figure 5.20 : Proposition des mécanismes généraux de dégradation de JT et RE par le procédé EF.

5.1.7. Etude de la consommation énergétique par EF-Fer

La dégradation des colorants par le procédé EF est généralement accompagnée par une consommation importante de l'énergie électrique qui est dû parfois aux conditions auxquelles se déroule le traitement électrochimique. Afin de savoir l'évolution de cette consommation de l'énergie au cours du traitement, nous avons suivi l'énergie consommée en fonction de quelques paramètres importants tels que le pH, la concentration de H_2O_2 et l'intensité du courant. Les résultats sont représentés dans la figure 5.21.

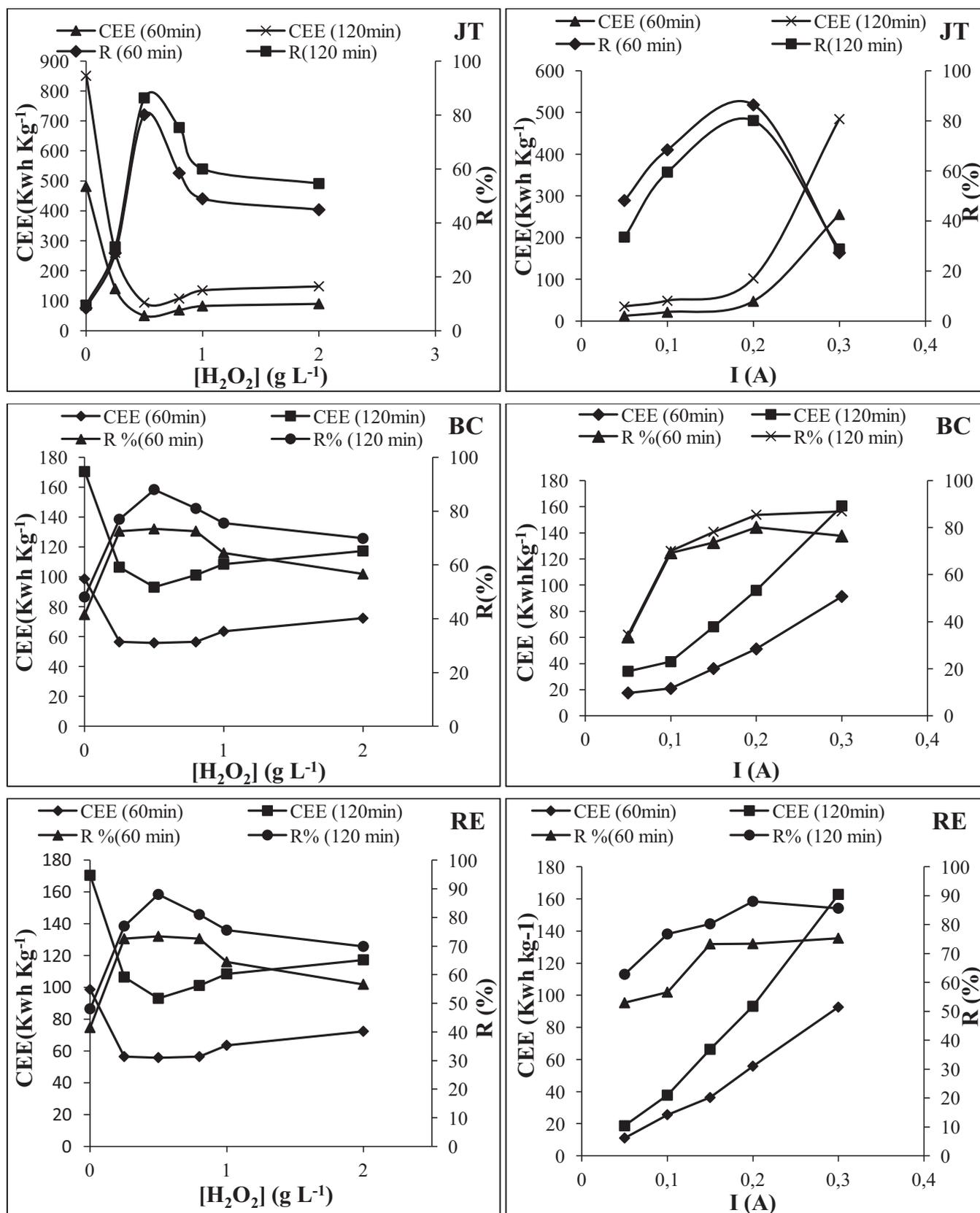


Figure 5.21 : Evolution de la consommation de l'énergie électrique en fonction des paramètres expérimentaux.

Les courbes de la figure 5.21 révèlent bien que la consommation énergétique est inversement proportionnelle à la concentration de H_2O_2 dont cette dernière est inférieure ou égale à $0,5 \text{ g L}^{-1}$, puis elle reste pratiquement constante au delà de cette concentration, cela a été constaté pour les trois colorants étudiés.

De ce fait, l'énergie minimale est consommée (moins de 100 Kwh Kg^{-1} du colorant) avec des concentrations importantes de H_2O_2 ($0,8, 1$ et 2 g L^{-1}) d'où le taux de dégradation est le plus élevé. Nous pouvons déduire que cette consommation dépend essentiellement du taux de dégradation des colorants. Cette dernière est liée à la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Ainsi que la figure 5.21 fait apparaître une proportionnalité positive en fonction de l'intensité du courant. Cette augmentation de la consommation énergétique est faible lorsque l'intensité du courant varie entre $0,05$ et $0,2 \text{ A}$ dans le cas du JT. L'énergie consommée dépend essentiellement de l'intensité électrique ainsi que la tension entre les électrodes, ce qui explique son augmentation avec une faible amélioration de la dégradation de trois colorants.

Partie II :

5.2. Elimination des colorants par le procédé d'Electrocoagulation (EC)

5.2.1. Introduction

L'électrocoagulation (EC) est considérée parmi les procédés électrochimiques les plus efficaces et sont destinés pour une large gamme de polluants organiques et de métaux lourds contenus dans les eaux de surface, les eaux souterraines et, en particulier, les effluents industriels. Dans ce procédé, les coagulants sont générés par oxydation d'une anode sacrificielle en réduisant ainsi l'addition de réactifs chimiques au minimum [240].

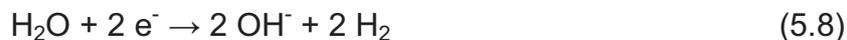
Le but essentiel de cette partie de travail est d'étudier l'efficacité de ce procédé d'EC en examinant :

- L'influence des différents paramètres, à savoir, le pH initial de la solution du colorant, l'intensité du courant appliqué, la concentration initiale des colorants.
- La cinétique d'adsorption sur l'hydroxyle d'aluminium.
- La caractérisation des floes formés au cours du traitement.
- La consommation énergétique par ce procédé.

5.2.2. Mise en évidence de l'élimination des colorants par EC

Il est à noter qu'au cours des essais d'EC, nous avons constaté ce qui suit :

- le dégagement des bulles de gaz d'hydrogène (H_2) au niveau de la cathode traduit par la réaction (5.8) suivante :



- le dégagement des bulles de gaz d'oxygène (O_2) à la surface de l'anode traduit par la réaction (5.9) suivante:



- Simultanément, les ions Al^{3+} sont générés par oxydation de l'anode :



- Les floccs formés sont entraînés par les bulles de gaz afin de s'accumuler à la surface de la solution sous forme d'une couche de mousse comme le montre les photos dans les figures 5.22 et 5.23. Les molécules des colorants vont s'adsorber sur les hydroxydes d'aluminium formés à des conditions de pH bien déterminées en formant des floccs ; ces derniers sont relativement volumineux et de faibles densités [241, 242].

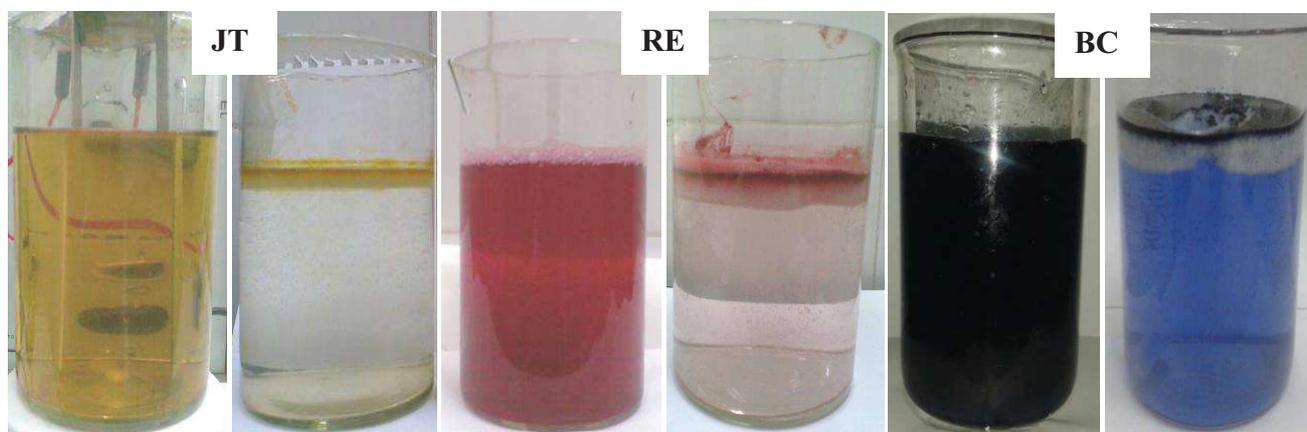


Figure 5.22 : Visualisation de l'élimination des colorants JT, BC et RE par EC

La figure 5.23 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse (50 mg L^{-1}) des différents colorants (JT, BC et RE), lors de leur élimination par EC.

Nous constatons que ce processus d'élimination est lié à la réduction progressive des bandes d'absorption qui indique la diminution des bandes caractérisant les transitions au niveau des cycles aromatiques et des groupes chromophores des colorants étudiés.

La décoloration de la solution, accompagnée de la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible du JT, BC et RE, confirme leur élimination.

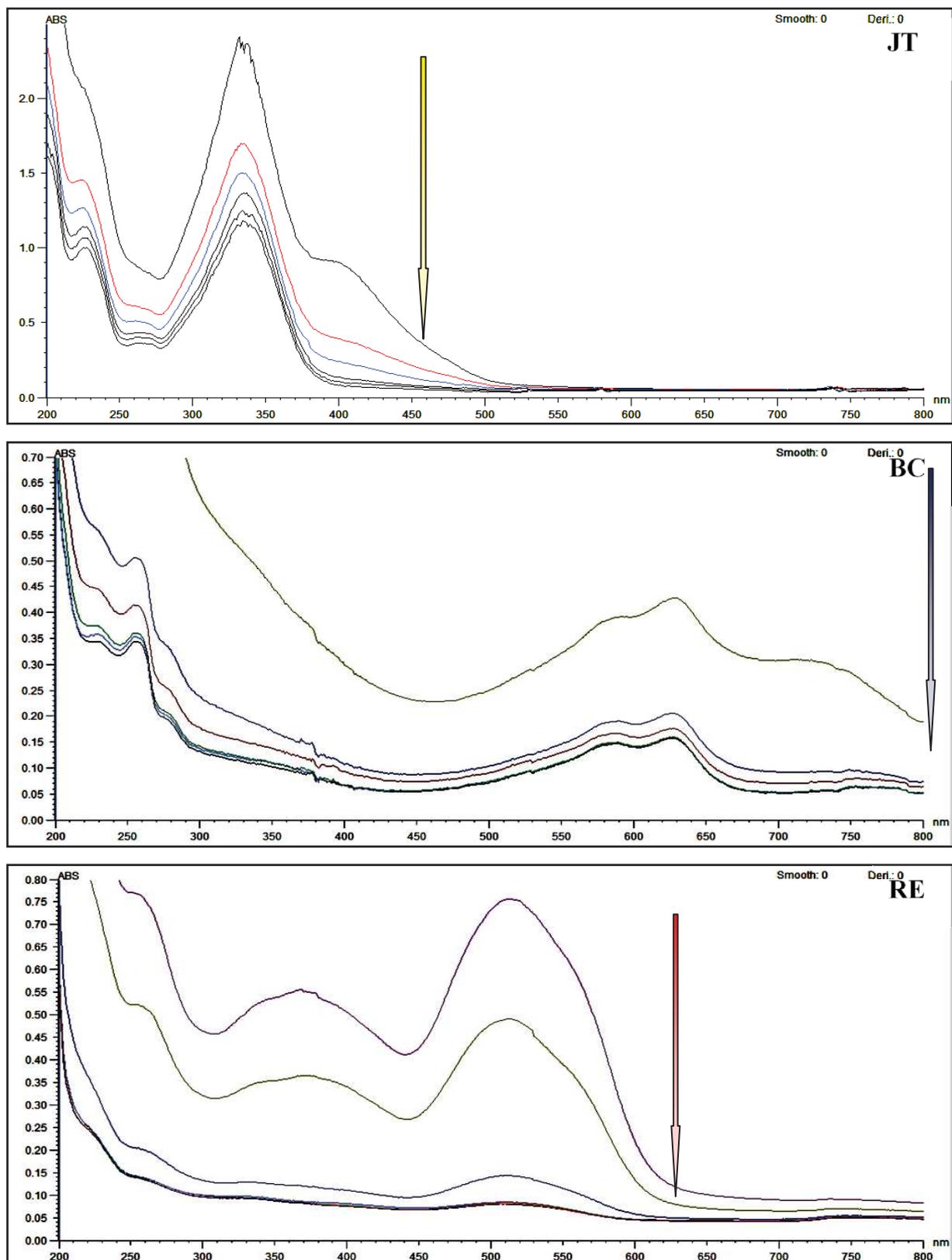


Figure 5.23 : Evolution des spectres d'absorption UV-vis des solutions aqueuses de trois colorants ($C= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $I= 0,15\text{A}$, $\text{pH}=6$).

5.2.3. Influence des paramètres expérimentaux sur l'élimination des colorants par EC

5.2.3.1. Effet de pH

Le pH est un facteur opératoire important puisque il influence la performance des procédés électrochimiques tels que l'EC comme il a été montré par plusieurs auteurs [142, 243, 244,]. En effet, la formation et la stabilité des hydroxydes d'aluminium (qui jouent un rôle intéressant dans l'élimination des polluants organiques), au cours de l'électrolyse, sont liées essentiellement au pH initial, ainsi qu'à leur produit de solubilité.

De ce fait, des solutions de JT, BC et RE à 50 mg L^{-1} , préparées à différentes valeurs du pH comprises entre 3 et 9, sont électrolysées sous une intensité du courant de 0,15A.

Les résultats sont illustrés dans la figure 5.24.

D'après ces essais (Figure 5.24), il ressort que le pH a un effet significatif sur l'élimination des colorants dont le pH optimal, traduisant le rendement d'élimination le plus élevé (approximativement 90-95%), se situe dans la gamme de pH variant entre 5 et 7.

L'efficacité faible du traitement a été observée aux pH 3, 8 et 9 d'où le taux de réduction atteint moins de 70% d'élimination après 20 min d'électrolyse pour les trois colorants. En comparaison avec les travaux de Bayramoglu *et al.* [245], l'EC s'est avéré la plus efficace à un pH compris entre 6 et 8. De même, d'autres auteurs [144] ont rapporté que la meilleure efficacité d'élimination est au voisinage d'un pH neutre. Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit :

L'élimination des molécules du colorant se fait par neutralisation de charge et/ou adsorption. Ces phénomènes, dépendent essentiellement de la spéciation de l'aluminium dans le milieu et peuvent expliquer les différents taux de d'élimination des colorants à différents pH :

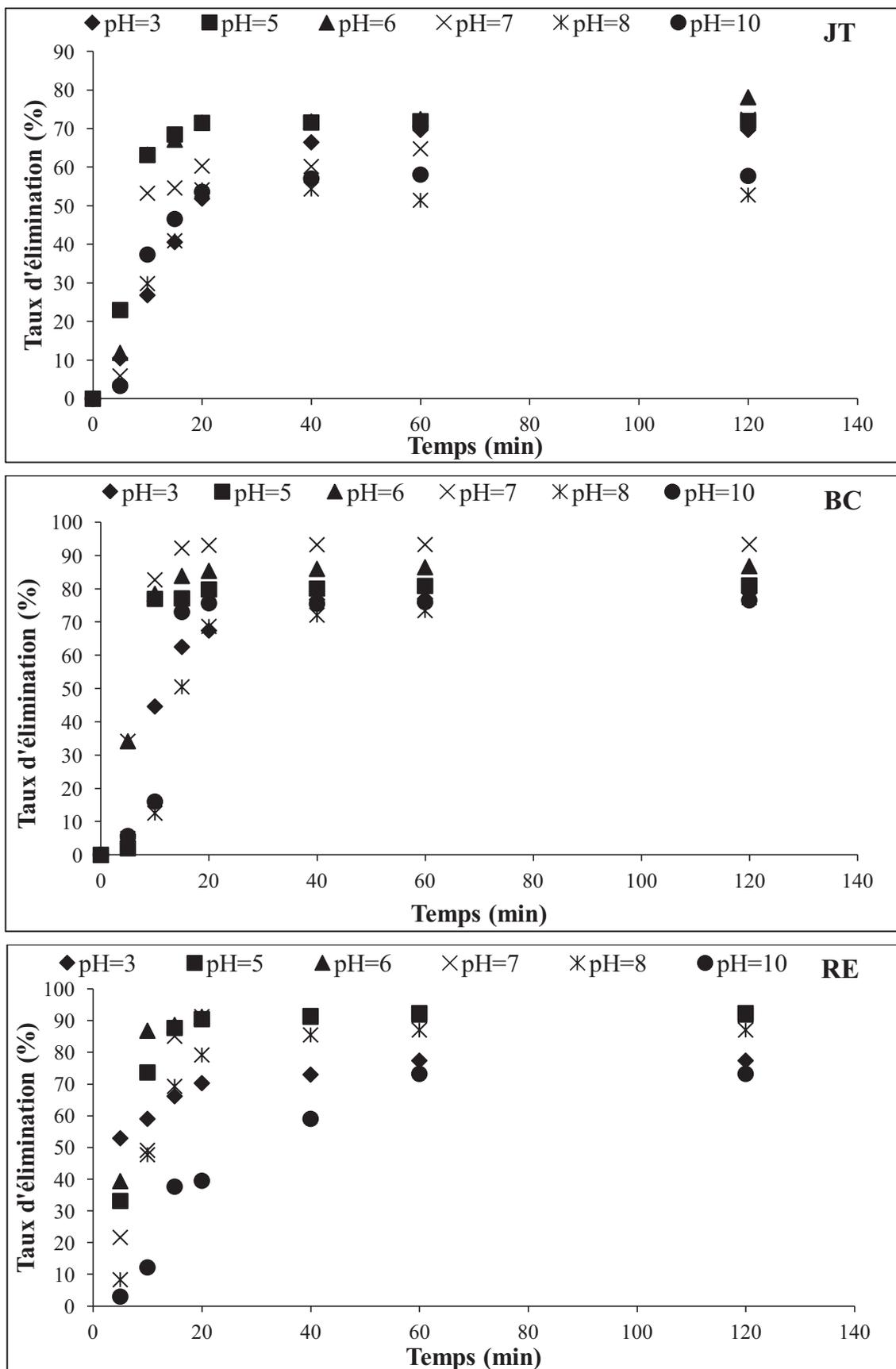
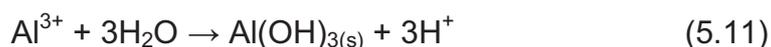


Figure 5.24 : Effet du pH initial sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 0,15$

A).

- A $3 < \text{pH} < 5$: les formes d'aluminium les plus dominantes sont les ions Al^{3+} et les espèces d'aluminium, possédant une valence élevée telles que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, servent à déstabiliser les molécules colorantes en neutralisant leurs charges négatives par complexation en favorisant ainsi l'agrégation des floccs.
- A $5 < \text{pH} < 7$: l'efficacité du traitement la plus importante se traduit par le mécanisme d'adsorption qui est prédominant en raison de la formation des hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ selon la réaction (5.11) :



Plusieurs auteurs [246, 160] ont montré que l'espèce prédominante est $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ pour des pH variant entre 5 et 8. L'augmentation de la concentration d'hydroxyde d'aluminium conduit à une forte capacité d'adsorption et conduit par voie de conséquence à un taux d'élimination plus élevé. Le changement de l'état de surface des colorants va favoriser leur précipitation sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ par le mécanisme « *sweep coagulation* » [247].

5.2.3.2. Effet de l'intensité du courant

Plusieurs auteurs [248, 160] ont étudié les paramètres influençant le processus d'EC. Ils ont conclu que l'intensité du courant appliqué a un impact significatif en déterminant la dose du coagulant qui passe en solution et même la durée de vie des électrodes.

Pour étudier l'effet de ces deux paramètres sur l'élimination des colorants, une série d'expériences a été effectuée à différentes valeurs d'intensités du courant sur des solutions de colorants préparées à 50 mg L^{-1} .

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.25.

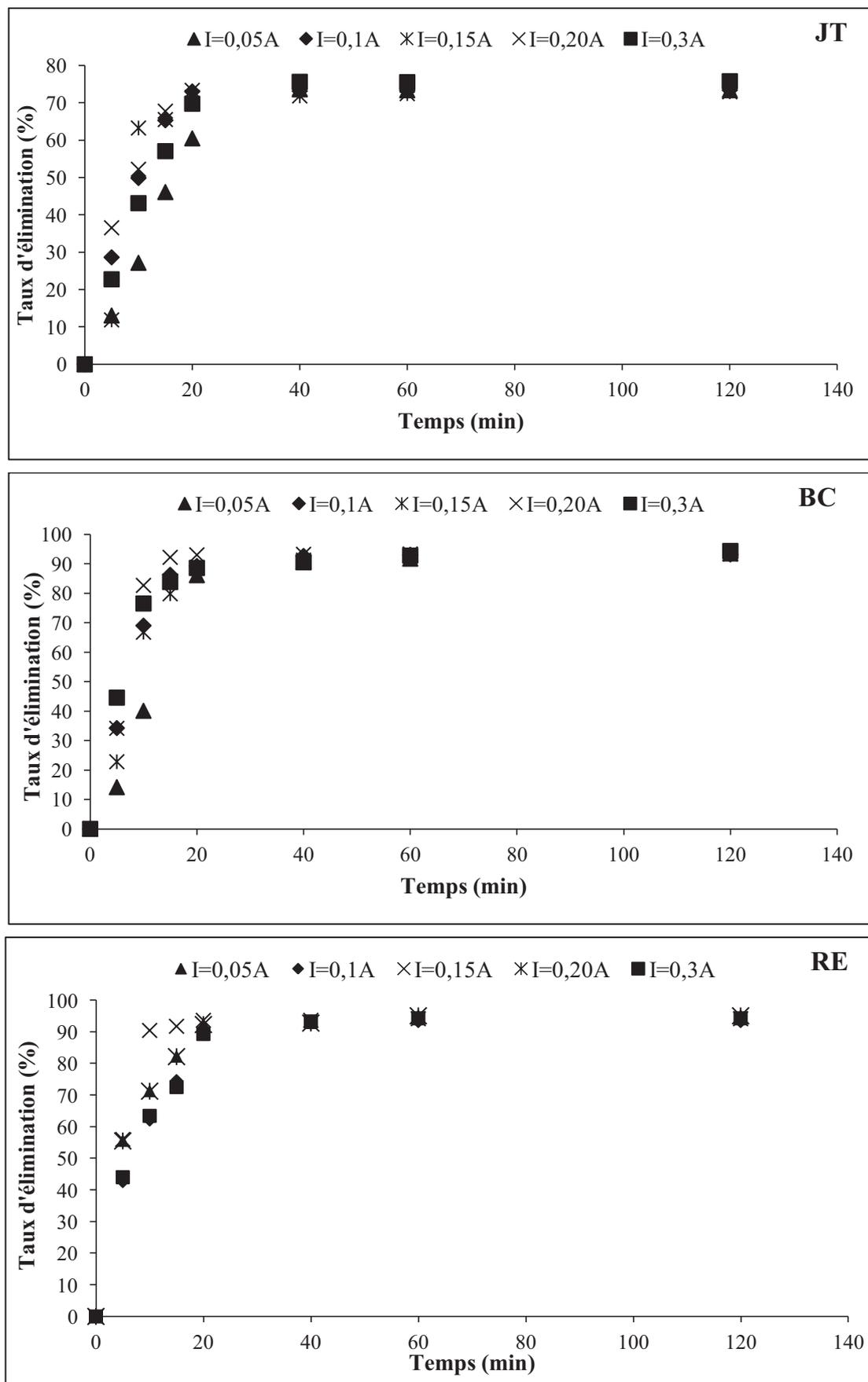


Figure 5.25 : Effet de l'intensité du courant sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$).

Nous constatons que le taux d'élimination n'augmente que légèrement avec l'augmentation de l'intensité du courant. Les deux efficacités se stabilisent à une valeur d'environ 75, 91 et 93 % d'élimination (au bout de 20 min) pour le JT, le BC et le RE, respectivement.

À des intensités de courants élevées, selon Kobya *et al.* [160] et Ihan *et al.* [248], la dissolution de l'anode, en générant des ions Al^{3+} , est proportionnelle à l'intensité du courant ; ce qui conduit également à la formation des quantités importantes d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$). En plus, d'autres auteurs [144, 249] ont montré que la diminution de la taille des bulles de gaz se produit avec l'augmentation de la densité de courant : les bulles de petite taille fournissent une grande surface pour la fixation des particules ayant donc pour résultat une meilleure séparation par électroflotation.

5.2.3.3. Effet de la concentration du colorant

Des solutions synthétiques à différentes concentrations de JT, BC et RE ont subi un traitement par EC et où les autres paramètres opératoires ont été maintenues constants ($I=0.15A$ et $pH=6$).

Les résultats sont représentés dans la figure 5.26.

D'une manière générale, la figure 5.26 montre que le taux maximum d'élimination est d'autant plus important à forte concentration qu'à faible concentration pour les trois colorants. En effet, le taux d'élimination de BC atteint 30% après 60 min du traitement pour une concentration de 10 mg L^{-1} ; alors que pour la même durée d'électrolyse, le taux est de l'ordre de 70% pour une concentration de 100 mg L^{-1} .

De même, le taux d'élimination du JT et RE atteint 60 et 65%, respectivement après 60 min du traitement pour une concentration de 10 mg L^{-1} ; alors que pour la même durée d'électrolyse, il peut atteindre plus de 90% (JT et RE) pour une concentration de 100 mg L^{-1} .

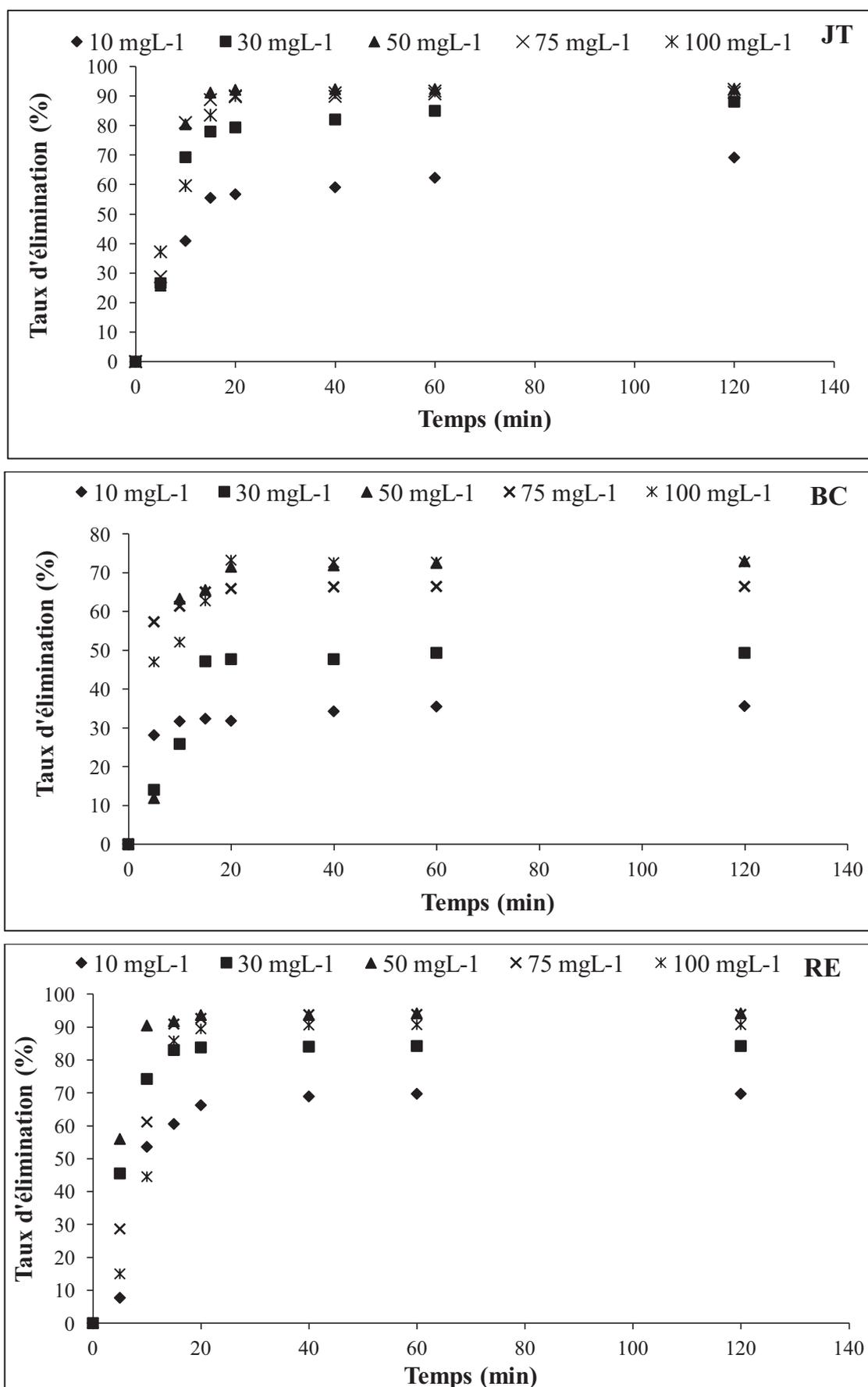


Figure 5.26 : Effet de la concentration initiale du colorant sur le taux d'élimination ($I=0,15$ A, $pH=6$).

Ces résultats peuvent être justifiés par l'augmentation de la probabilité de contact entre les molécules du colorant avec l'hydroxyde d'aluminium en formant des floccs de tailles importantes ; ce qui facilite ainsi leur séparation par l'attachement des bulles de gaz sur ces floccs. Donc, plus la solution est riche en suspensions (floccs), plus la probabilité de collision bulle-particule est grande.

5.2.3.4. Effet de la concentration et la nature du support électrolytique

La conductivité du milieu joue un rôle important dans le passage du courant dans un système électrochimique et par conséquent affecte le rendement du traitement. A cet effet, plusieurs concentrations et différents types de supports électrolytiques ont été appliqués afin de savoir l'influence de ceux-ci sur le taux d'élimination des colorants (Figure 5.27).

D'après les résultats montrés dans la figure 5.27, aucune amélioration significative du taux d'élimination n'a été enregistrée en faisant augmenter la concentration du support électrolytique. Nous pouvons conclure que la présence d'un minimum de sel dans le milieu réactionnel est suffisante pour assurer une bonne élimination des colorants.

Par contre, la nature du support électrolytique influence l'efficacité du traitement par EC. Les résultats (Figure 5.28) ont révélé que le taux d'élimination des colorants est plus significatif avec l'utilisation du NaCl et KCl comme support électrolytique en comparant avec les autres sels. La plus faible élimination est obtenue en présence des carbonates du sodium. Il est connu que les chlorures peuvent détruire la couche de passivation formée à la surface des électrodes et favorisent aussi la dissolution anodique. En plus, il a été signalé que les carbonates ont une grande affinité pour les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ils peuvent entrer en compétition avec les colorants pour une adsorption sur les complexes hydroxydes d'aluminium [250]. L'effet inhibiteur des carbonates peut être justifié par la passivation de l'anode sur lequel il peut empêcher sa dissolution [251, 252].

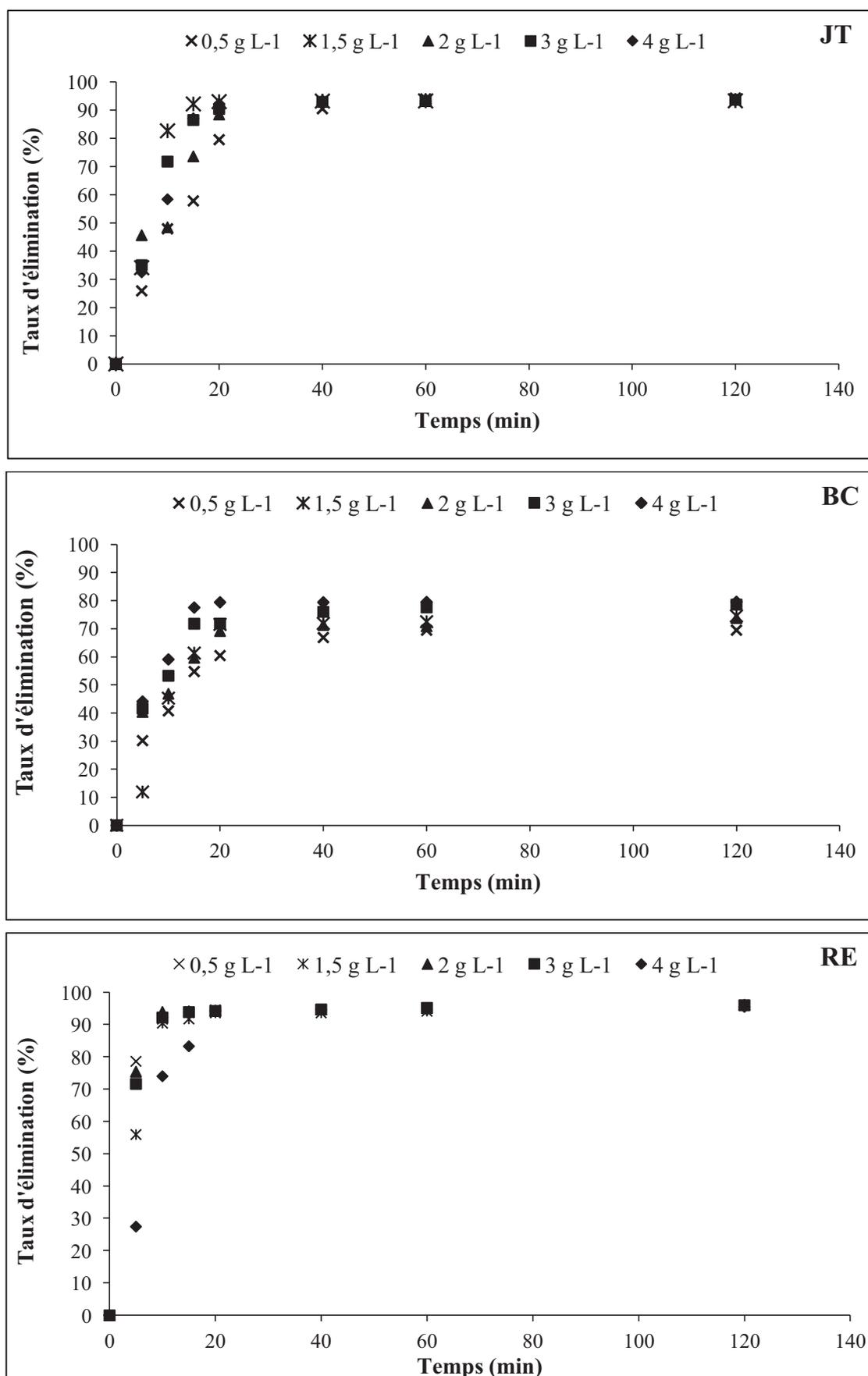


Figure 5.27 : Effet de la concentration initiale du support électrolytique sur l'élimination des colorants ($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $I=0,15 \text{ A}$).

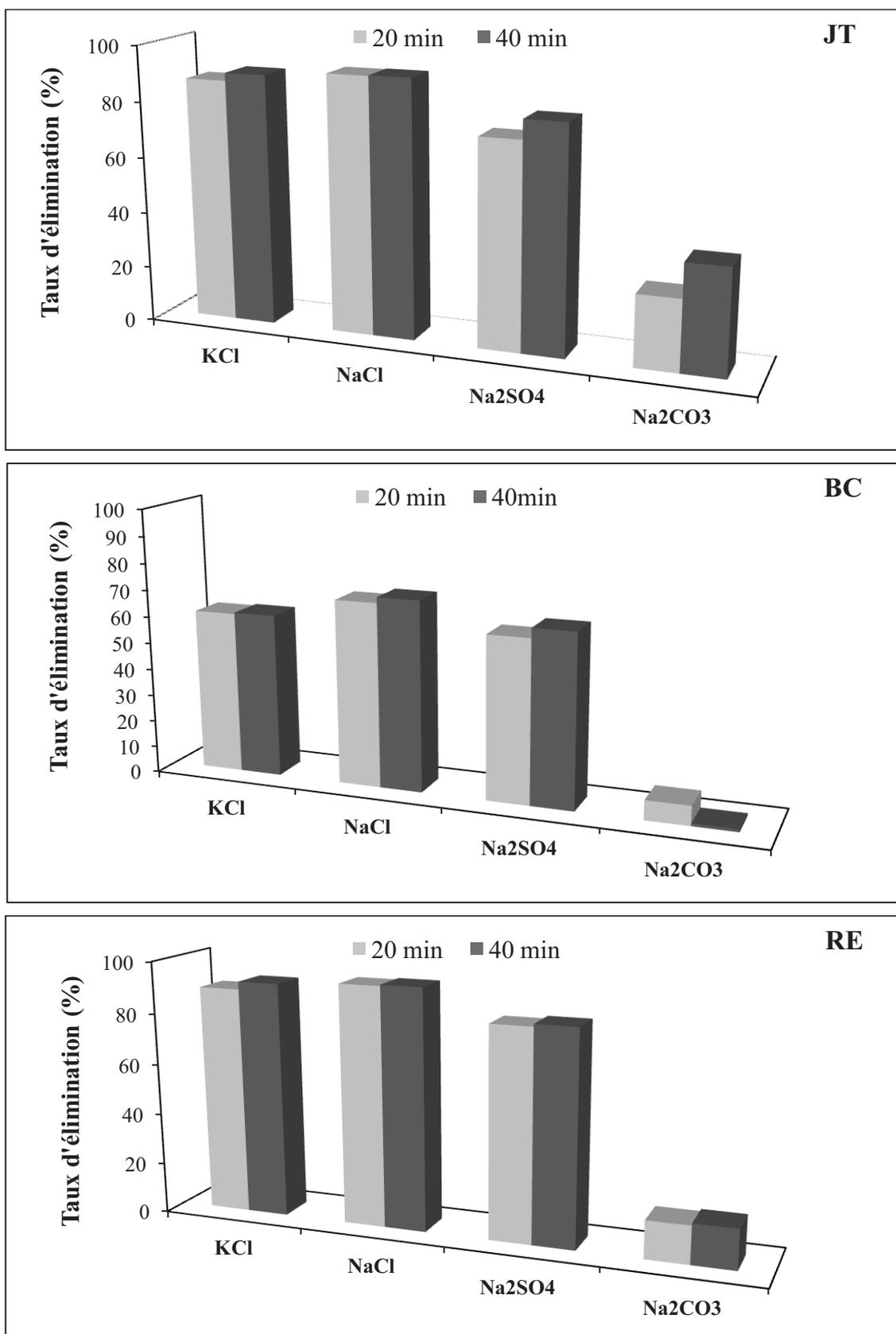


Figure 5.28 : Effet de la nature du support électrolytique sur l'élimination des colorants
($C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $I=0,15\text{A}$).

5.2.4. Etude de l'adsorption des colorants sur les complexes hydroxydes d'aluminium

5.2.4.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur l'hydroxyle d'aluminium

Les études cinétiques prédisent l'évolution de l'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium formés au cours du traitement par EC; cependant, la détermination du mécanisme d'adsorption est également importante à des fins de conception. Pour cela, nous avons suivi l'adsorption de différentes concentrations du colorant (JT, BC et RE) sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La figure 5.29 montre que l'absorption de JT, BC et RE augmente avec l'augmentation de leur concentration et la quantité adsorbée de différents colorants reste pratiquement constante après le temps d'équilibre (20 min). La détermination du temps d'équilibre pour chaque colorant permet l'établissement des isothermes d'adsorptions qui sont essentielles pour effectuer le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption.

La quantité de JT, BC et RE adsorbée (Q_e) augmente de 784 à 8513 mg g^{-1} , de 416 à 5708 mg g^{-1} et de 645 à 8263 mg g^{-1} , respectivement quand la concentration des ces derniers augmente de 10 à 100 mg L^{-1} . Les courbes de cette figure sont régulières et continues conduisant à une saturation, ce qui suggère la possible couverture monocouche de ces colorants sur la surface de l'adsorbant (hydroxyle d'aluminium).

Dans cette partie de l'étude, l'équation cinétique du pseudo premier et du pseudo second ordre ainsi que le modèle de Elovich ont été considérés pour décrire les données expérimentales à diverses concentrations allant de 10 à 100 mg L^{-1} (0,15 A) et les coefficients de corrélations correspondant ont aussi été déterminés.

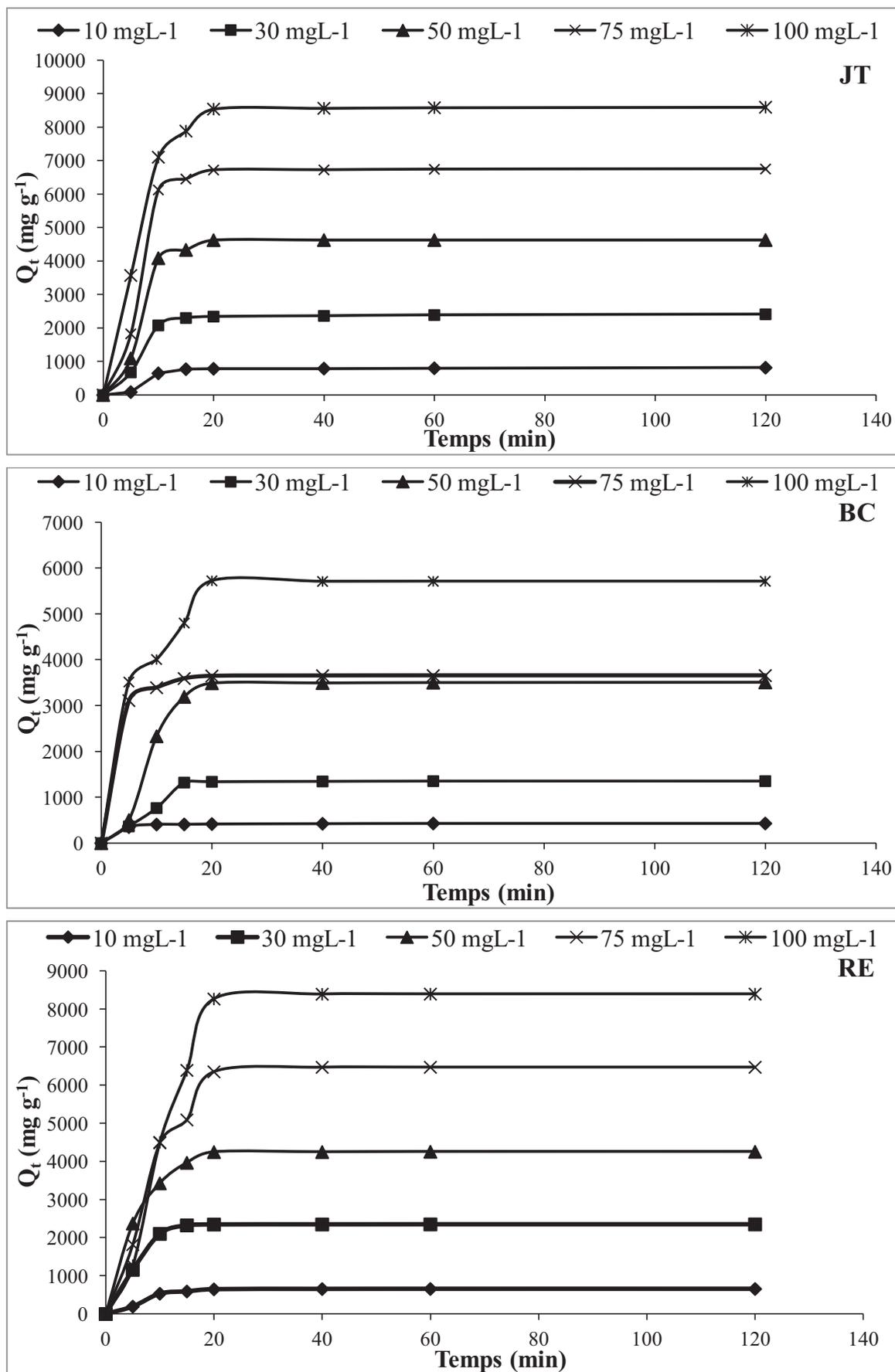


Figure 5.29 : Cinétique d'adsorption du JT, BC et RE sur les hydroxydes d'aluminium.

✓ Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre

Le passage des colorants, suite au phénomène d'adsorption, de la phase aqueuse vers la phase solide, est régi par les lois de transfert de masse entre phases [253]. La vitesse du transfert de matière peut être décrite, généralement, par une loi du pseudo premier ordre ou par une loi d'ordre supérieur.

Le modèle cinétique du premier ordre est généralement exprimé comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (5.6)$$

Où :

Q_e et Q_t (mg g^{-1}) les capacités d'adsorption à l'équilibre (e) et au temp (t), respectivement.

k_1 (min^{-1}): le constant d'adsorption de pseudo premier ordre.

La forme intégrée de l'équation ci-dessus avec les conditions aux limites ($t = 0$, $t = t$ et $Q_t=0$ et $Q_t = Q_t$) est réarrangée pour obtenir l'équation (5.7) suivante :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (5.7)$$

Les résultats de l'établissement de l'équation (5.7) sont représentés dans la figure 5.30.

Tableau 5.5 : Paramètres de la cinétique du pseudo premier ordre.

Concentration (mg L^{-1})	Cinétique de pseudo premier ordre								
	JT			BC			RE		
	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg g^{-1})	R^2	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg g^{-1})	R^2	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg g^{-1})	R^2
10	0,1117	1013,91	0,913	0,1593	244,90	0,856	0,1519	102,32	0,976
30	0,1549	2679,16	0,938	0,1584	1896,70	0,900	0,2231	2716,43	0,972
50	0,1616	5571,85	0,951	1,5614	5128,61	0,955	0,1925	5093,30	0,978
75	0,1745	7816,27	0,944	0,2291	2710,19	0,979	0,1301	8317,63	0,934
100	0,1800	10519,6	0,979	0,1699	6934,25	0,874	0,1063	11885,02	0,927

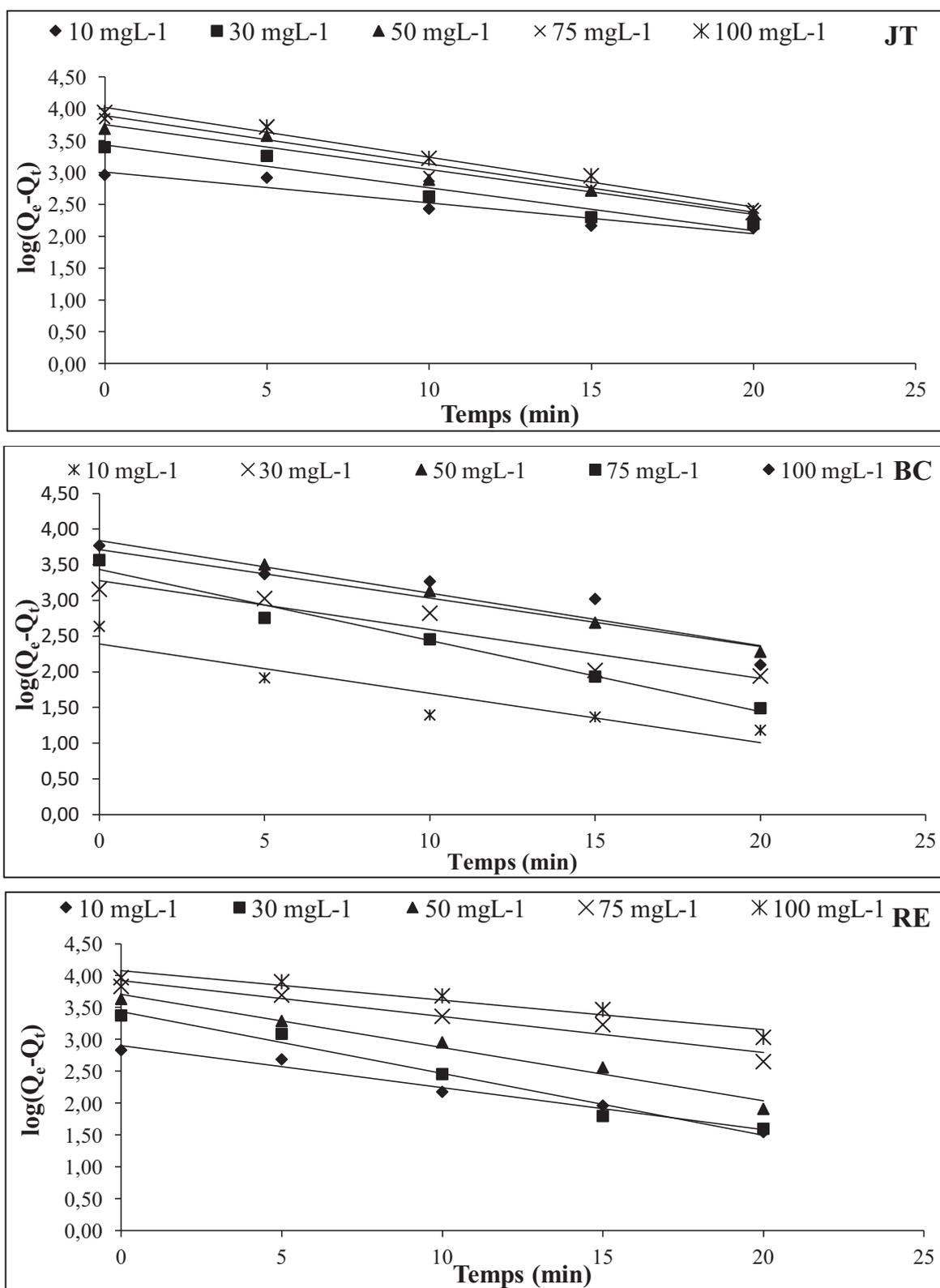


Figure 5.30 : Pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ces résultats (Figure 5.31 et Tableau 5.5) indiquent que le système d'adsorption est différent pour les trois colorants. À cet effet, la cinétique d'adsorption du colorant JT et BC, ne suit pas une réaction de pseudo premier ordre, expliquée par des valeurs du coefficient de corrélation moyennement faibles. Alors que les résultats d'adsorption du RE montrent une bonne corrélation avec l'établissement de la loi cinétique du pseudo premier ordre.

✓ Modèle cinétique d'adsorption du second ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre est considéré pour décrire les données expérimentales. Ce modèle est exprimé comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (5.8)$$

L'intégration de l'équation (5.8) ci-dessus avec les conditions aux limites ($t=0$ à $t=t$ et $Q_t=0$ à $Q_t=Q_t$) donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e + t k_2} \quad (5.9)$$

Ainsi que cette dernière (équation 5.9) peut être réarrangée et linéarisée comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5.10)$$

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.31.

Les coefficients de corrélation correspondants du modèle cinétique du second ordre sont donnés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6: Paramètres de la cinétique du pseudo second ordre.

Concentration (mg L ⁻¹)	Cinétique du pseudo second ordre								
	JT			BC			RE		
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²
10	9,84 10 ⁻⁵	918,27	0,870	3,555 10 ⁻³	431,59	0,999	4,198 10 ⁻⁴	681,19	0,99
30	1.11 10 ⁻⁴	2500,0	0,988	1,488 10 ⁻⁴	1426,5	0,985	3,021 10 ⁻⁴	2386,6	0,998
50	5,076 10 ⁻⁵	4854,3	0,981	6,787 10 ⁻⁴	3676,4	0,999	1,486 10 ⁻⁴	4329,0	0,998
75	4,305 10 ⁻⁵	6993,0	0,987	6,787 10 ⁻⁴	3676,4	0,999	3,201 10 ⁻⁵	6802,7	0,988
100	5,086 10 ⁻⁵	8771,9	0,996	8,307 10 ⁻⁵	5847,9	0,998	1,128 10 ⁻⁵	9345,7	0,942

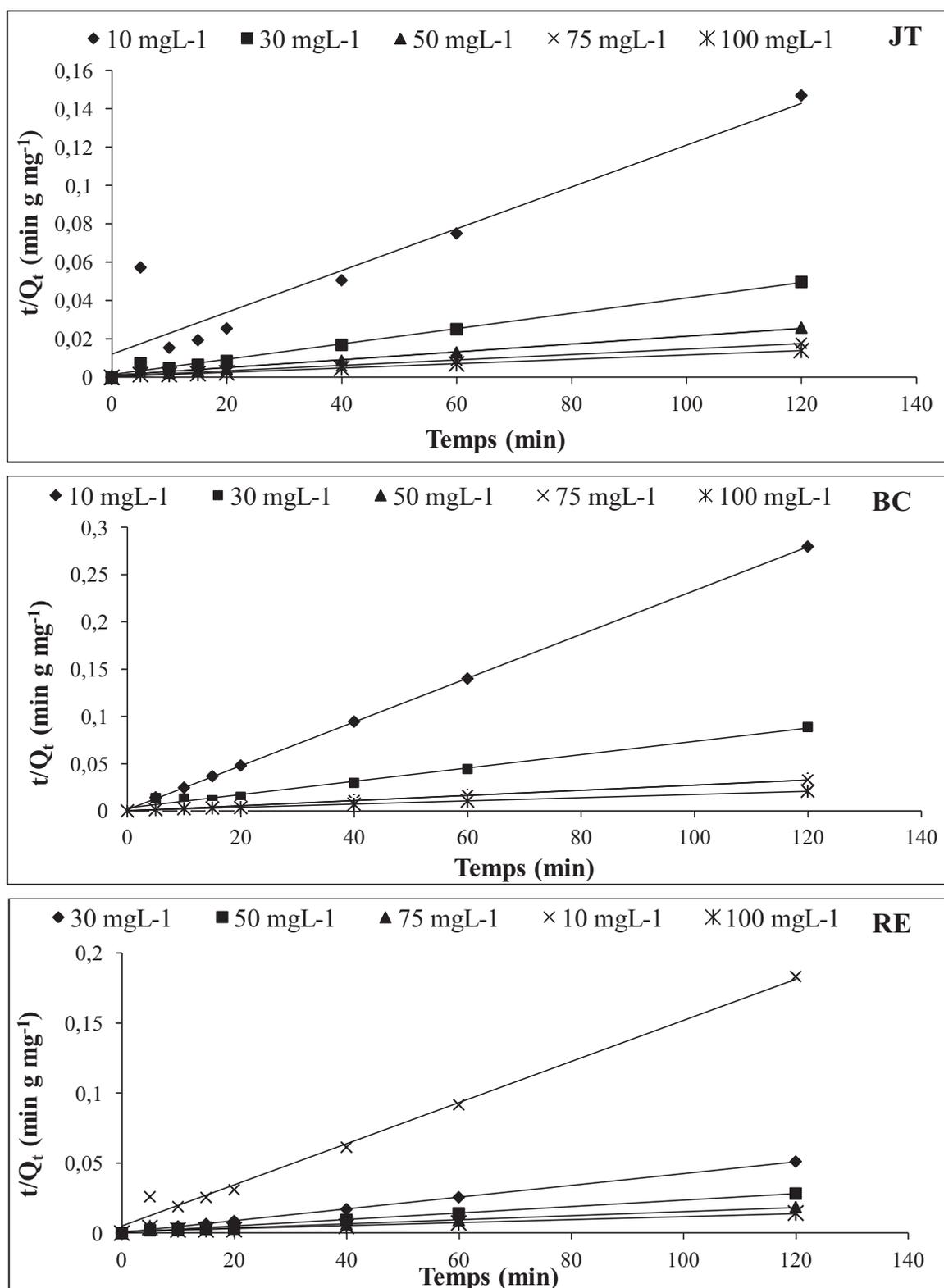


Figure 5.31 : Seconde ordre de la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La figure 5.31 montre que les courbes de t/Q_t en fonction du temps sont avérées linéaires. En outre, comme montré dans le tableau 5.6, tous les paramètres étudiés concernant les coefficients de corrélations pour le pseudo second ordre sont

relativement plus forts *vis-à-vis* de ceux obtenus par le modèle cinétique du premier ordre.

Ces résultats affirment que le modèle cinétique du pseudo second ordre peut être appliqué convenablement à prédire le processus d'adsorption des colorants JT, BC et RE sur les hydroxydes d'aluminium. Le modèle cinétique précédent décrit uniquement la diffusion dans la couche limite et non pas la diffusion intra particulaire.

✓ Modèle cinétique d'adsorption « Elovich »

L'équation de Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [254].

Le modèle de Elovich est exprimé généralement comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5.11)$$

La forme linéaire de cette équation (5.11) est décrite selon l'équation suivante

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5.12)$$

L'équation dépend de α et β , qui sont les coefficients de Elovich et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) et la constante de désorption (g.mg^{-1}). La figure 5.32 montre la représentation linéaire du modèle de Elovich pour la cinétique d'adsorption du colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3\text{s}}$.

Tableau 5.7: Paramètres de la cinétique du modèle de Elovich.

Cinétique - Modèle de Elovich-									
Concentration (mg L^{-1})	BC			JT			RE		
	α	β	R^2	α	β	R^2	α	β	R^2
10	10,41	$9,86 \cdot 10^{-2}$	0,917	50,28	$1,98 \cdot 10^{-2}$	0,592	44,14	$2,26 \cdot 10^{-2}$	0,609
30	199,13	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,392	105,38	$9,48 \cdot 10^{-3}$	0,653	69,90	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,649
50	428,03	$2,78 \cdot 10^{-3}$	0,510	190,24	$5,25 \cdot 10^{-3}$	0,598	264,04	$3,78 \cdot 10^{-3}$	0,542
75	81,77	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,508	212,45	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,614	757,87	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,421
100	713,44	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,587	508,41	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,604	1357,70	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,641
Q_e (mg g^{-1})									
10	407,44			898,07			3032,01		
30	3240,86			2804,74			3847,04		
50	1323,46			5203,24			5420,00		
75	3669,27			7599,43			8835,69		
100	5975,44			10886,0			13090,1		

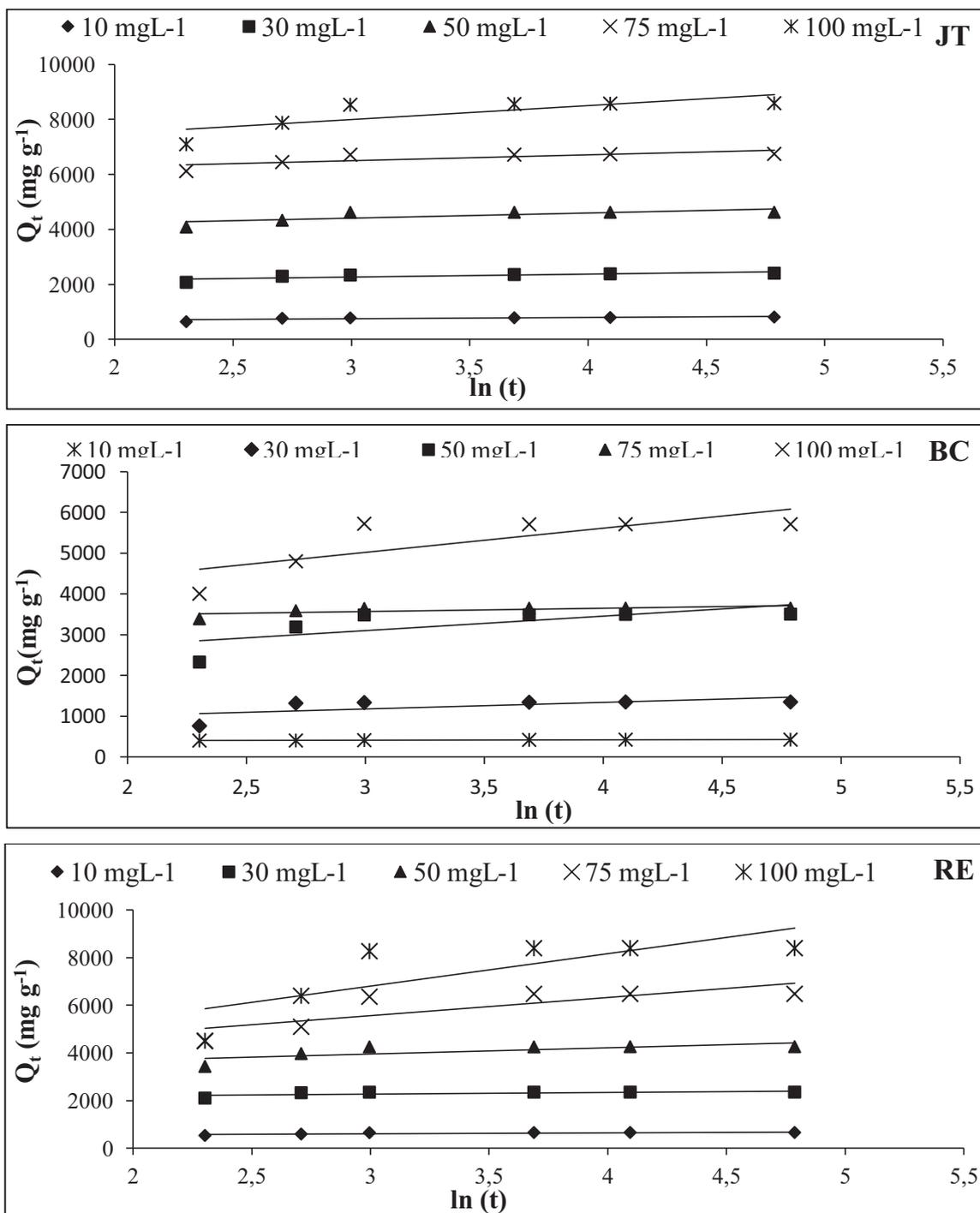


Figure 5.32 : Représentation linéaire du modèle de Elovich pour la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Les coefficients de Elovich ont été calculés à partir des graphes de Q_t en fonction de $\ln(t)$ (Tableau 5.7).

La validité des modèles cinétiques, examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, est rapportée dans le tableau 5.7. Selon le modèle de Elovich, ces derniers ont été trouvés respectivement assez faibles pour les trois colorants, ce qui indique une mauvaise corrélation. Les valeurs estimées de Q_e (mg g^{-1}) par le modèle de Elovich (Tableau 5.7) donnent des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales.

En revanche, l'application de modèle du pseudo second ordre conduit à des coefficients de régressions bien meilleurs, ainsi que les valeurs calculées de Q_e sont très proches de celles obtenues expérimentalement.

La comparaison des résultats de trois modèles cinétiques indique que le modèle du pseudo second ordre fournit une meilleure régression pour tous les processus d'adsorption de JT, BC et de RE sur les hydroxydes d'aluminium.

5.2.4.2. Isothermes d'adsorption des colorants (JT, BC et RE) et simulations par les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R).

Ayant déterminé précédemment le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre qui se situe entre 20 et 30 min du traitement, nous avons fixé ce dernier à 40 min pour éviter toute obtention d'un pseudo équilibre. Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale des colorants sur la quantité adsorbée (mg g^{-1}) par les hydroxydes d'aluminium (Al(OH)_{3s}), a été étudié dans une gamme de concentrations initiales allant de 10 à 100 mg L^{-1} .

Les courbes d'isothermes obtenues avec chacun des colorants sont présentées sur la figure 5.33.

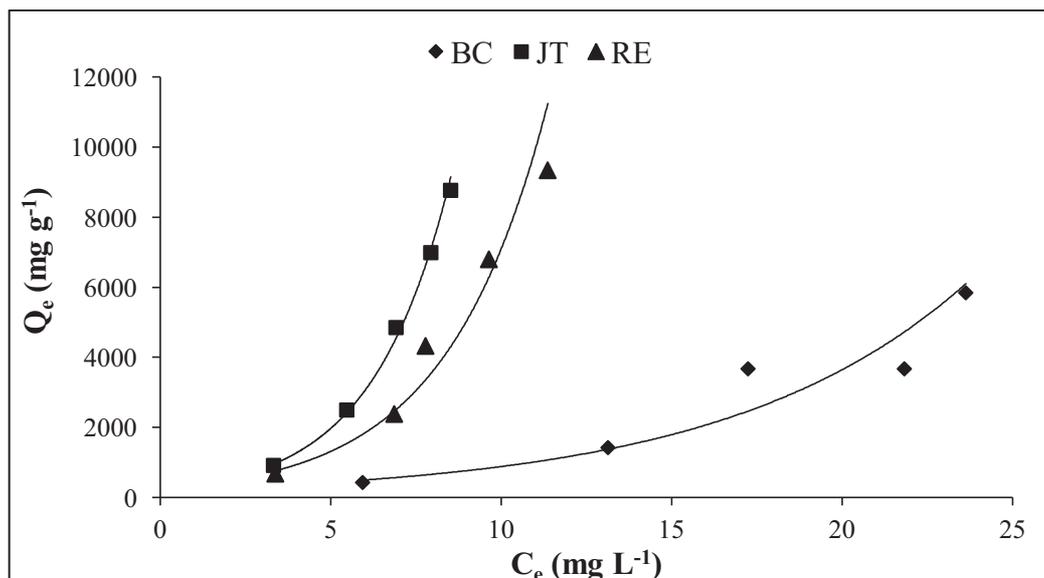


Figure 5.33 : Isotherme d'adsorption de différents colorants (JT, BC et RE) par les hydroxydes d'aluminium à température ambiante (23 °C).

D'après les résultats montrés dans la figure 5.33, nous constatons qu'à l'équilibre les isothermes présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les fortes concentrations des colorants JT et RE. Par contre pour le BC, l'adsorption est remarquable faible sur toute la gamme de concentrations étudiées. L'allure des isothermes ressemble à celle de type S d'après la classification de Gilles *et al.* [255] pour l'adsorption liquide-solide.

En effet, l'affinité de cet adsorbant *vis-à-vis* des colorants est variable. La capacité maximale d'adsorption, des hydroxydes d'aluminium, déduite pour le JT et RE est de l'ordre de 8771,20 mg g⁻¹ et 9345,8 mg g⁻¹, alors qu'elle ne dépasse pas 5900 mg g⁻¹ pour le BC.

Globalement, les isothermes de types S avec des valeurs de $n > 1$ (paramètre de Freundlich) indiquent que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

Au-fût et à mesure que l'adsorption s'intensifie l'adsorption devient progressivement plus facile. C'est ainsi que les premières molécules de l'adsorbat fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à travers l'attraction latérale en donnant une couche adsorbée [256].

- Le premier modèle de Freundlich est empirique [257], basé sur la relation (5.13) entre la concentration du composé adsorbé sur la phase solide (Q_e) et la

concentration du composé restant en solution (C_e). Cette équation (5.13) est aisément linéarisable (équation 5.14).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (5.13)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (5.14)$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}).

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté *vis-à-vis* de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg L^{-1}).

- Selon le modèle de Langmuir [257, 258], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (5.15)$$

avec

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

Cette équation (5.15) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5.16)$$

R_L utilisée pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable".

Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (5.17)$$

- L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus générale que l'isotherme de Langmuir car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption [257, 259]. L'équation de D-R est décrite comme suit :

$$Q_e = Q_s \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5.18)$$

Avec

$$\varepsilon = R T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.19)$$

D'où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), Q_s est la quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation, mg g^{-1}), β est une constante liée à l'énergie d'adsorption, C_e est la concentration d'équilibre en (mg L^{-1}) et ε est le potentiel de Polanyi. Alors l'énergie libre la plus probable de l'adsorption est :

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (5.20)$$

La figure 5.34 montre les différentes linéarisations des isothermes d'adsorption des colorants par les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_{3s}$). Les valeurs des constantes des trois modèles ainsi que les coefficients de régressions sont présentés dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Paramètres caractéristiques des isothermes d'adsorption des colorants.

Modèles d'isothermes			
Freundlich			
	BC	JT	RE
n	2,52	1,84	2,13
$k_F (\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1})$	35,51	46,06	14,58
R^2	0,994	0,964	0,984
Langmuir			
	BC	JT	RE
$Q_m (\text{mg g}^{-1})$	1666,67	2000,00	1666,67
$K_L (\text{L g}^{-1})$	0,033	0,077	0,102
R_L	0,230	0,115	0,089
R^2	0,939	0,885	0,943
Dubinin–Radushkevich (D-R)			
	BC	JT	RE
$Q_s (\text{mmol g}^{-1})$	35,47	51,57	30,64
$\beta (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	1,760	1,189	1,195
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	0,532	0,648	0,646
R^2	0,944	0,968	0,925

Paramètres

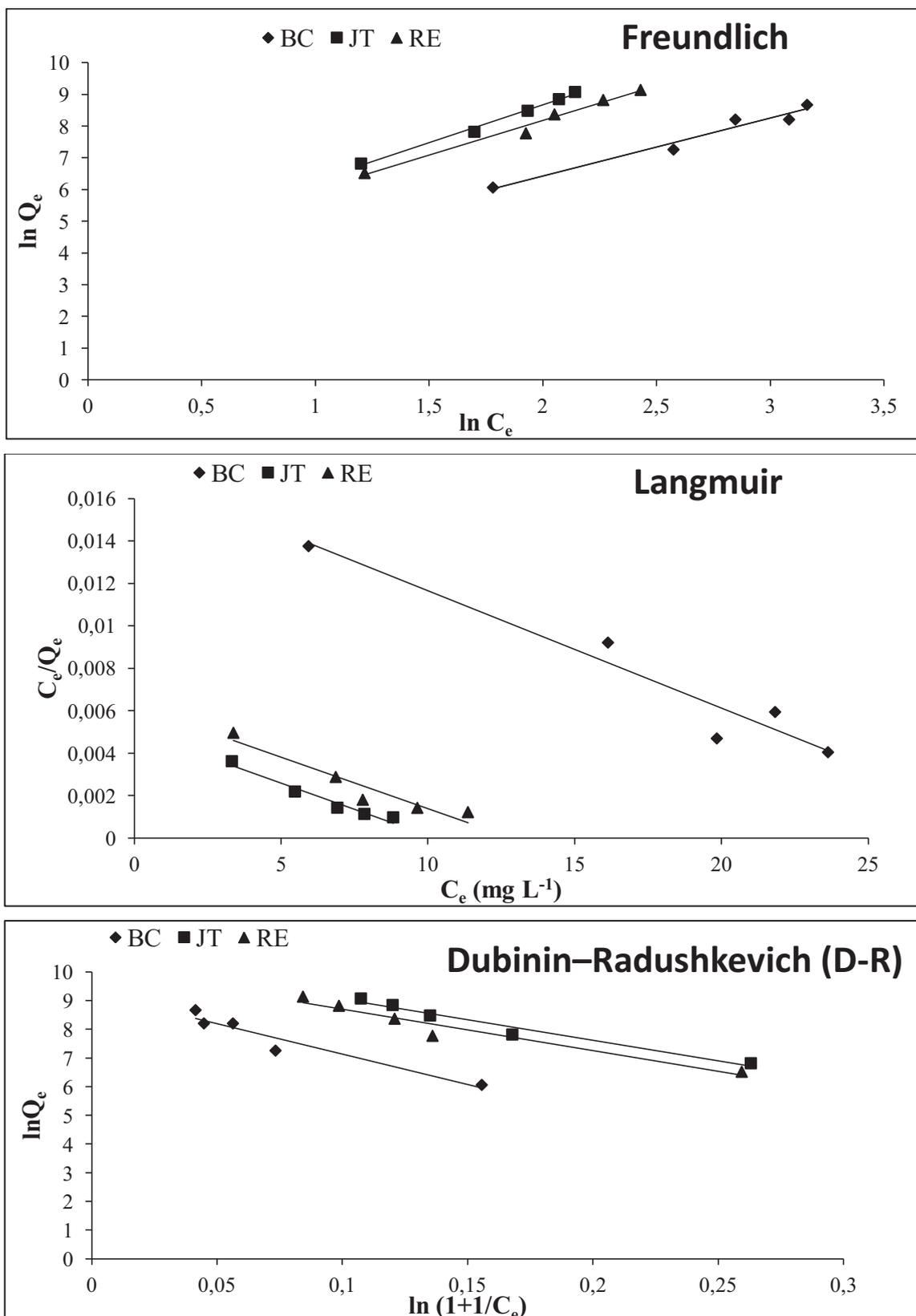


Figure 5.34 : Différents isothermes d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3s}$ (Freundlich, Langmuir et D-R).

Selon les résultats montrés au tableau 5.8, le paramètre n du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 1.87 à 2.52 [260], lorsque :

- $n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- $n>1$, la capacité de l'adsorption diminue où le phénomène de l'adsorption physique est le plus dominant,
- $n<1$, le phénomène de l'adsorption est devenu très favorable (Adsorption chimique).

En effet, les valeurs de n déterminées à partir du modèle de Freundlich sont inclus dans une gamme supérieure à 1, et même les valeurs K_F sont relativement élevées. Ces résultats confirment que l'adsorption physique est le phénomène la plus éminent dans la solution.

Au regard des résultats obtenus (figure 5.34b et Tableau 5.8), il est à noter que le modèle d'adsorption de Langmuir reproduit les isothermes d'adsorptions des colorants sur l'hydroxyle d'aluminium. Les coefficients de corrélations du modèle de Langmuir sont supérieurs à 0,90 pour les colorants RE et BC indiquant que ce modèle reproduit bien les données expérimentales. En outre, ces valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption des trois colorants sur l'hydroxyle d'aluminium est favorable.

Cependant, les modèles d'adsorptions de D-R permettent aussi de reproduire l'isotherme de l'adsorption des colorants (JT, BC et RE).

Le modèle de D-R, représenté par les données expérimentales, est remarqué moins adapté que l'isotherme de Freundlich. Les valeurs de l'énergie (E) sont très faibles pour les trois colorants en indiquant le type d'adsorption le plus dominant qui est l'adsorption physique sur le coagulant ($Al(OH)_{3s}$).

Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) s'avèrent supérieurs à 0,9 pour toutes les isothermes, à l'exception, pour le modèle Langmuir, ce coefficient est remarqué faible concernant le colorant JT ($R^2 = 0,885$). Cependant, en se basant sur les valeurs R^2 , le modèle d'isotherme de Freundlich ($0,960 < R^2 < 0,995$) et de D-R ($0,940 < R^2 < 0,970$) ont fourni un meilleur ajustement comparativement à celui de Langmuir ($0,880 < R^2 < 0,945$). Nous confirmons que le modèle de Freundlich est plus adéquat

que celui de D-R et de Langmuir afin de décrire les résultats d'équilibre d'adsorption dans tous les domaines de concentrations étudiées. Ceci suggère que l'adsorption des colorants sur des hydroxydes d'aluminium est assurée apparemment par une couverture monocouche des molécules adsorbées.

5.2.4.3. Effet de la température sur l'adsorption

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants de concentrations égales à 50 mg L⁻¹. Les expériences ont été effectuées à différentes valeurs de température. Les résultats de la vitesse d'adsorption sont présentés dans la figure 5.35 et le tableau 5.9 ci-dessous.

Tableau 5.9 : Paramètres de la cinétique du pseudo second ordre (en fonction de la température).

Cinétique du pseudo second ordre									
Température (K)	JT			BC			RE		
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	R ²
298 K	0,000133	3773,58	0,996	0,000255	2	0,996	0,000385	6	0,999
308 K	0,000142	4048,58	0,997	0,000408	7	0,997	0,000274	4	0,999
318 K	0,000816	4901,96	0,999	0,000362	9	0,999	0,000253	1	0,999
328 K	0,000421	5025,12	0,999	0,000129	5	0,999	0,000289	4	0,999

A la lumière de ces résultats (Figure 5.35), il est clair que la température a un effet remarquable sur la cinétique d'adsorption des colorants sur l'hydroxyle d'aluminium. Généralement, nous constatons que l'augmentation de la température de 298 à 328 °K induit une amélioration dans la vitesse d'adsorption des trois colorants à savoir JT, BC et RE qui suit le pseudo second ordre ($R > 0,996$) traduisant par l'accroissement des valeurs des constantes cinétiques (tableau 5.9). Ainsi que, les valeurs calculées de Q_e obtenues sont conformes aux valeurs expérimentales. Cette élévation de la température a pour incidence de renforcer les forces physiques mises en jeu. Par conséquent, les floes formés tendent à s'agglomérer à une température plus élevée, du fait de l'agitation thermique.

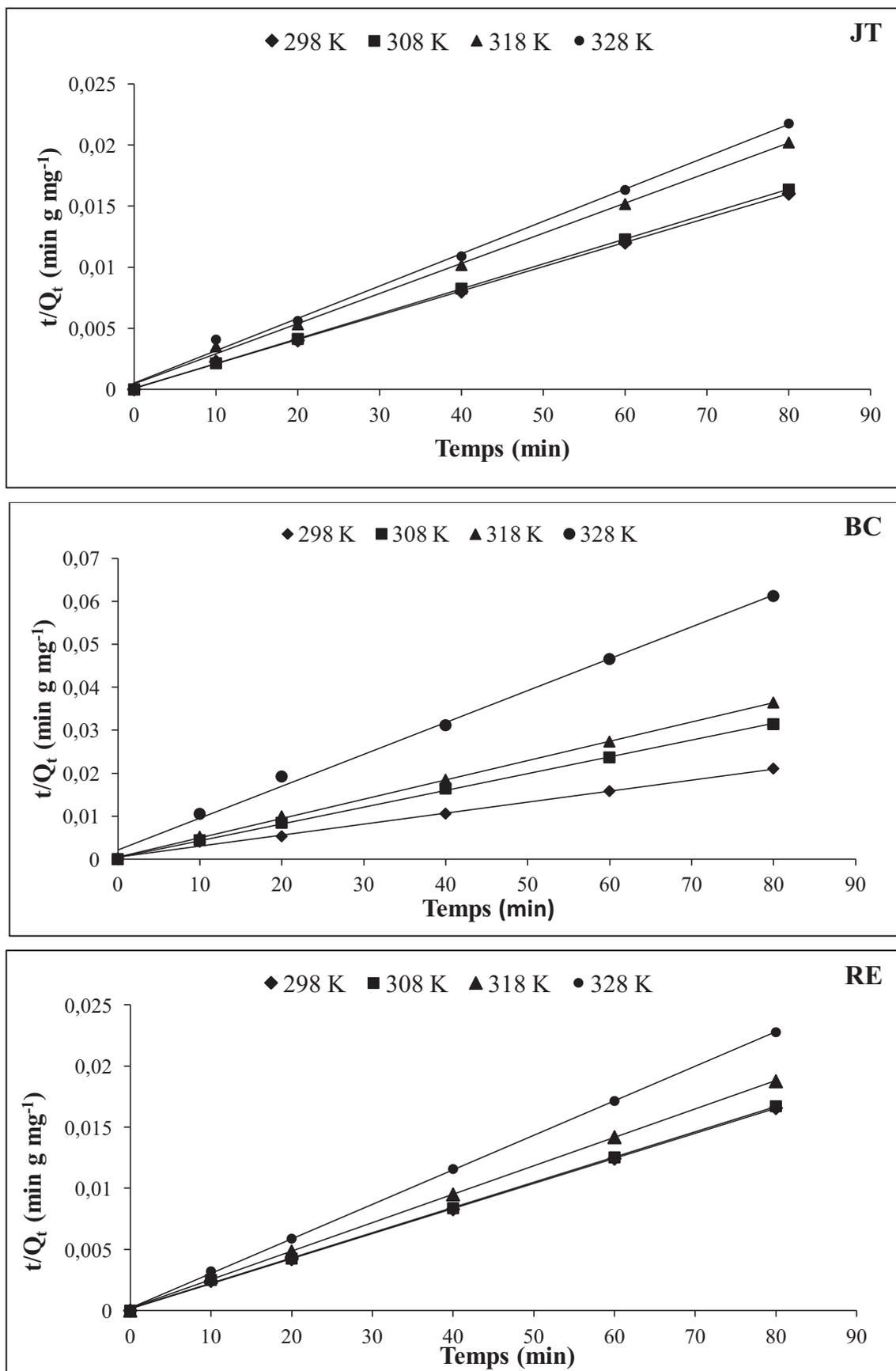


Figure 5.35 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxyles d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pour comprendre l'effet de la température sur le processus d'adsorption, des paramètres thermodynamiques devraient être déterminés aux différentes températures.

- L'énergie d'activation de l'adsorption des colorants peut être déterminée par la constante de vitesse du second ordre qui est exprimée par l'équation d'Arrhenius [261].

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (5.21)$$

D'où k_0 est une constante de l'équation ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), E est l'énergie d'activation (J mol^{-1}), R est la constante de gaz ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T sont la température (K).

L'énergie d'activation a été trouvée plus importante dans le cas de l'adsorption de JT et BC (42 et 16 kJ mol^{-1}) que dans le cas de RE (7 kJ mol^{-1}). Ceci nous indique que la cinétique d'adsorption est plus influencée positivement par la température pour le JT et BC que pour le RE.

- La variation de l'énergie libre (Gibb's) du processus d'adsorption est liée à la constante d'équilibre par l'équation suivante [261]:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_d \quad (5.22)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (5.23)$$

Avec, K_d est la constante de distribution.

Les résultats de l'énergie libre de Gibb's donnés dans le tableau 5.10 sont négatives. En guise de ces derniers qui indiquent la spontanéité de l'adsorption des trois colorants étudiés sur l'hydroxyle d'aluminium. La diminution de la magnitude absolue de ΔG° avec des températures croissantes indique que le processus est moyennement favorable à des températures élevées.

- L'estimation de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) ont été déterminées pour évaluer la faisabilité et la nature d'adsorption. ΔH° et ΔS° ont été obtenues à partir de la pente et de l'intersection des courbes K_d en fonction de $1/T$ (Figure 5.37) établies à partir de l'équation (5.24) de Van't Hoff ci-dessous [257, 261] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5.24)$$

En combinant les deux équations (5.22 et 5.24) on obtient :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (5.25)$$

Les résultats d'enthalpies et d'entropies sont regroupés dans le tableau 5.10.

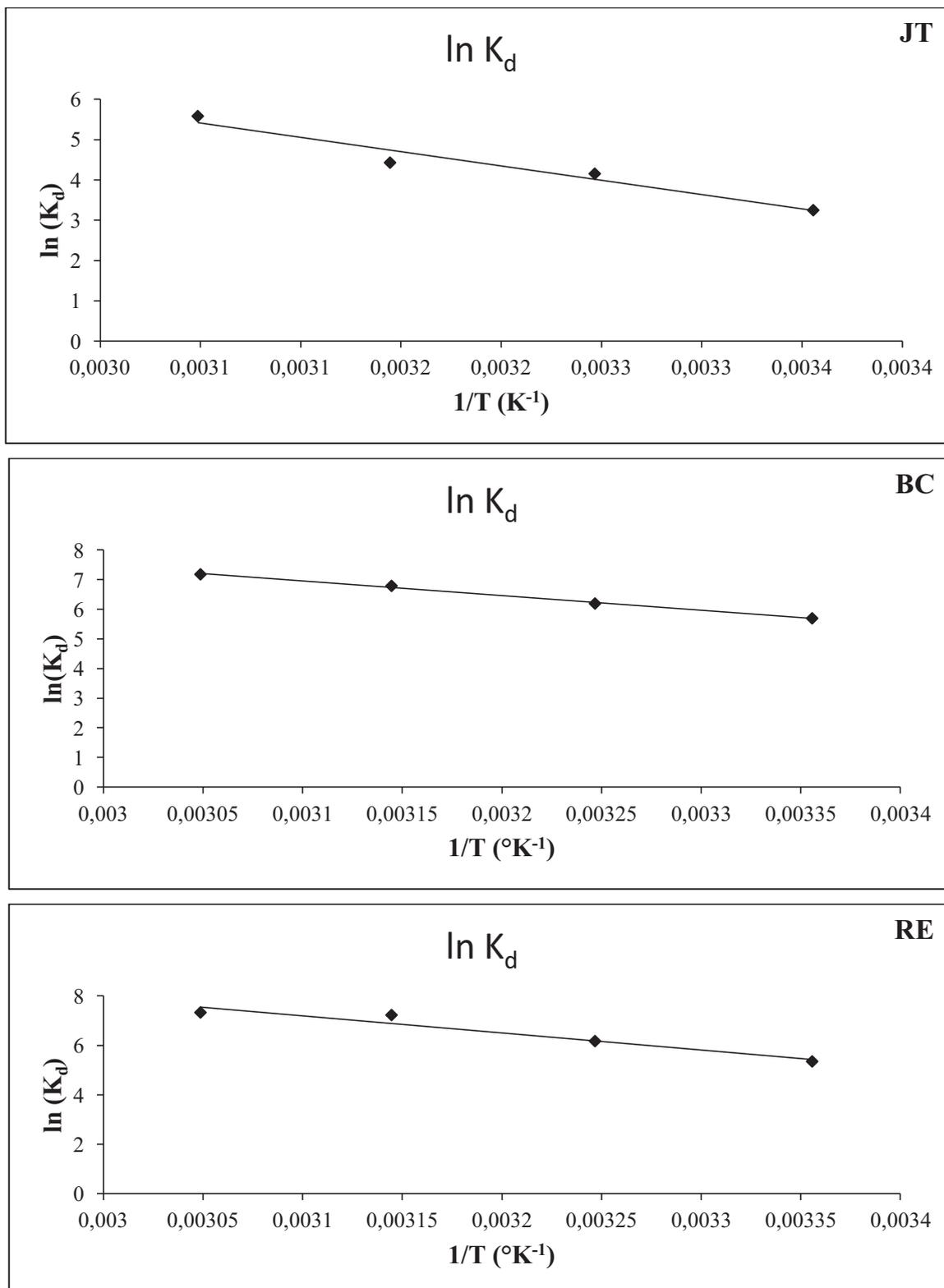


Figure 5.36 : Etude thermodynamique de l'adsorption des différents colorants sur l'hydroxyle d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_{3s}$).

Tableau 5.10 : Paramètres thermodynamiques de la cinétique d'adsorption.

Température (K)	Thermodynamique											
	JT				BC				RE			
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
						41,1		0,99		57,2		0,93
298 K	-15,23	58,98	224,88	0,948	-19,59	1	185,28	6	-18,20	3	237,12	5
308 K	-11,72	/	/	/	-17,96	/	/	/	-17,46	/	/	/
318 K	-10,65	/	/	/	-15,87	/	/	/	-15,02	/	/	/
328 K	-8,06	/	/	/	-14,11	/	/	/	-12,90	/	/	/
Ea (kJ mol⁻¹)	42.63				16,80				7.88			

Les valeurs positives de ΔH° (Tableau 5.10) suggèrent la nature endothermique de l'adsorption. Les valeurs positives de ΔS° dévoilent le caractère aléatoire augmentée à l'interface solide/solution pendant l'adsorption des colorants sur l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)_{3s}). Les molécules d'eau adsorbées, déplacées par les espèces adsorbat et le gain d'entropie de translation plus que ce qui est perdu par les ions adsorbat, permettent ainsi la prévalence du caractère aléatoire dans le système. L'amélioration de la capacité d'adsorption à des températures élevées peut être attribuée à l'élargissement de la taille et/ou l'activation de la surface d'adsorbant poreux [262].

Ces constatations sont en concordance avec des résultats obtenus par certains auteurs. Namasivayam *et al.* [263], dans leur étude de l'adsorption du chrome (VI) sur l'hydroxyle du fer (III) et du chrome (III) comme adsorbants et d'après les valeurs des paramètres thermodynamiques, ont pût conclure que l'adsorption était spontanée et endothermique. Mêmes conclusions ont été tirées lors de l'étude de l'adsorption des phosphates et du cadmium sur l'hydroxyle de fer (III) et du chrome (III) par les mêmes auteurs [262, 264]. D'autres travaux ont mis en évidence la capacité des hydroxyles de fer (Fe(OH)_{3s}) et d'aluminium (Al(OH)_{3s}), formés dans le système d'électrocoagulation, à adsorber les polyvinyles et le 4-chloro-2-methylphenoxyacetic et l'aspect thermodynamique du processus d'adsorption[265, 266].

5.2.5. Caractérisation des floccs formés dans le système d'EC

5.2.5.1. Analyse infrarouge (IFTR)

Afin de caractériser la boue obtenue (Figure 5.37) à la fin du traitement par EC et de comprendre la nature de l'élimination des colorants, les spectres FTIR du précipité formé au cours de l'électrocoagulation en absence et en présence des colorants BC, JT et RE ont été présentés dans les figures 5.38a et 5.38b,c,d.



Figure 5.37 : Floccs formés flottant à la surface de la cellule EC (Fin du traitement par EC).

Tableau 5.11 : Les principaux pics d'adsorption des spectres infrarouges

	Blan	Floccs (+JT)	Floccs (+BC)	Floccs (+RE)
Les bandes d'absorptions (cm ⁻¹)	957,42	1067,99	958,09	958,03
	1075,65	1220,09	1068,49	1069,13
	1160,89	1418,91	1161,64	1180,14
	1644,62	1472,07	1180,32	1221,32
	2091,58	1540,54	1356,16	1372,25
	3458,40	1643,76	1417,80	1425,35
	3850,92	2341,21	1634,65	1557,80
		2360,11	2358,87	1644,28
		3312,52	3444,74	2092,09
				3479,20

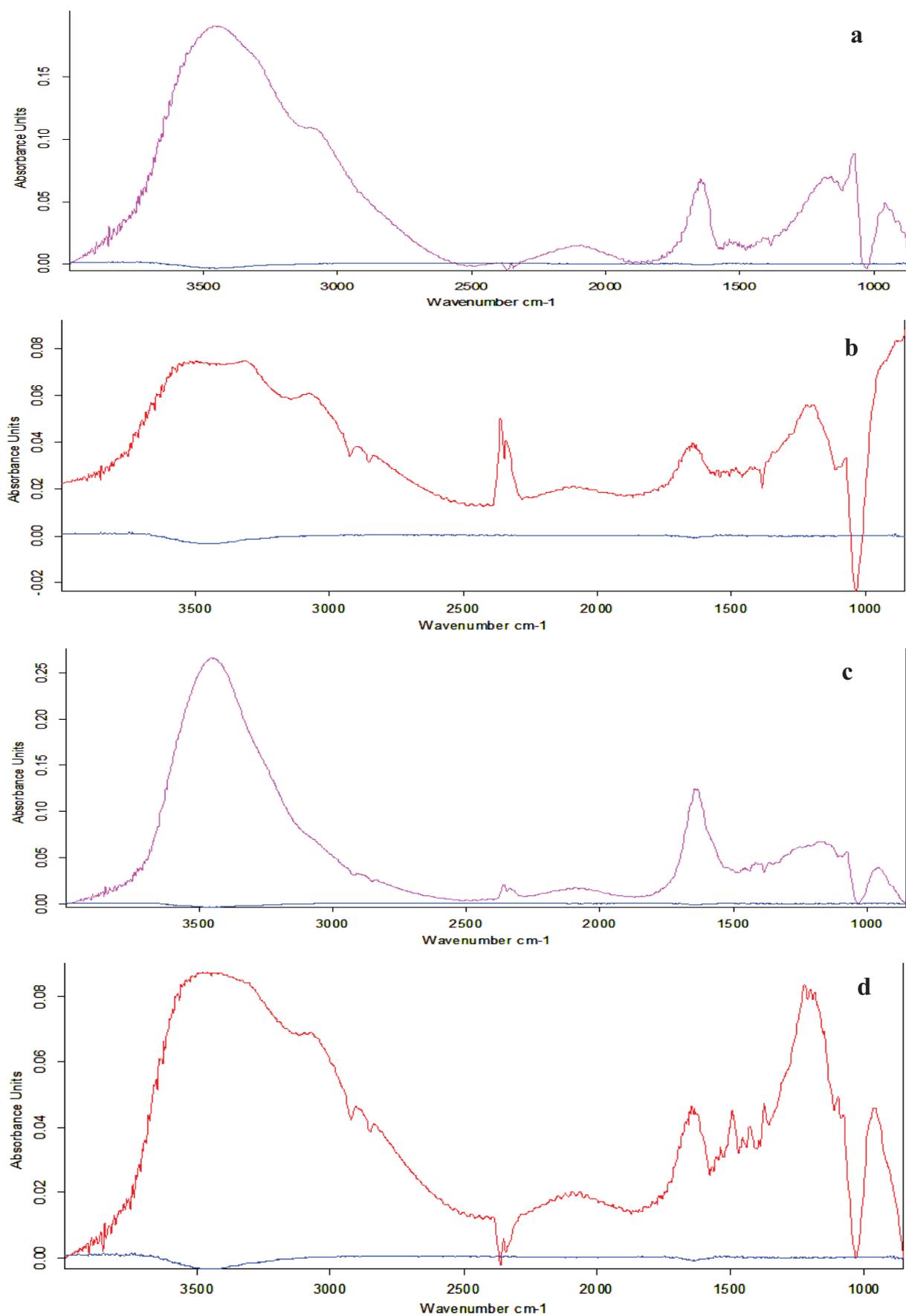


Figure 5.38 : Spectre FTIR des floes après l'EC : a) sans colorant, b) avec colorant JT, c) avec colorant BC , d) avec colorant RE.

Nous pouvons constater que les spectre FTIR (figure 5.38b,c,d) avec la présence des colorants montrent un changement significatif avec l'apparition de nouvelles bandes.

En fait, les spectres FTIR des colorants montrent :

- une bande large et intense à 3312,52, 3444,74 et 3479,20 cm^{-1} . Ceci pourrait être attribué à l'étirement des vibrations du groupe-OH [265] ainsi qu'au groupement $-\text{NH}_2$ selon Golder *et al.*[267].
- Les bandes observées aux 1644,62, 1643,76, 1643,65 et 1644,28 cm^{-1} dans les spectres IF précédents sont dues au mode de flexion (bending) des molécules d'eau [265].
- Les bandes observées à 1540,54 et 1418,91 cm^{-1} pour le colorant JT et celles observées à 1425,35 et 1557,80 cm^{-1} pour le colorant RE indiquent la présence d'une liaison C=C dans les aromatiques et d'un groupe azo ($-\text{N}=\text{N}-$), respectivement [268, 265, 267,].
- Les bandes intenses à 1220,09 (JT), 1221,32(RE), 1067,99(JT) et 1069,13 cm^{-1} (RE) peut être due à l'étirement sulfonâtes O=S de vibrations groupe (SO_3^-) [267, 268].

Les variations observées sont probablement dues à l'adsorption du colorant sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium [251, 269, 270].

5.2.5.2. Observation par le microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation par le MEB a été utilisée dans un seul but d'examiner la morphologie des différents floccs formés au cours du traitement des colorants par EC. Les photos de l'observation sont présentées dans la figure 5.39.

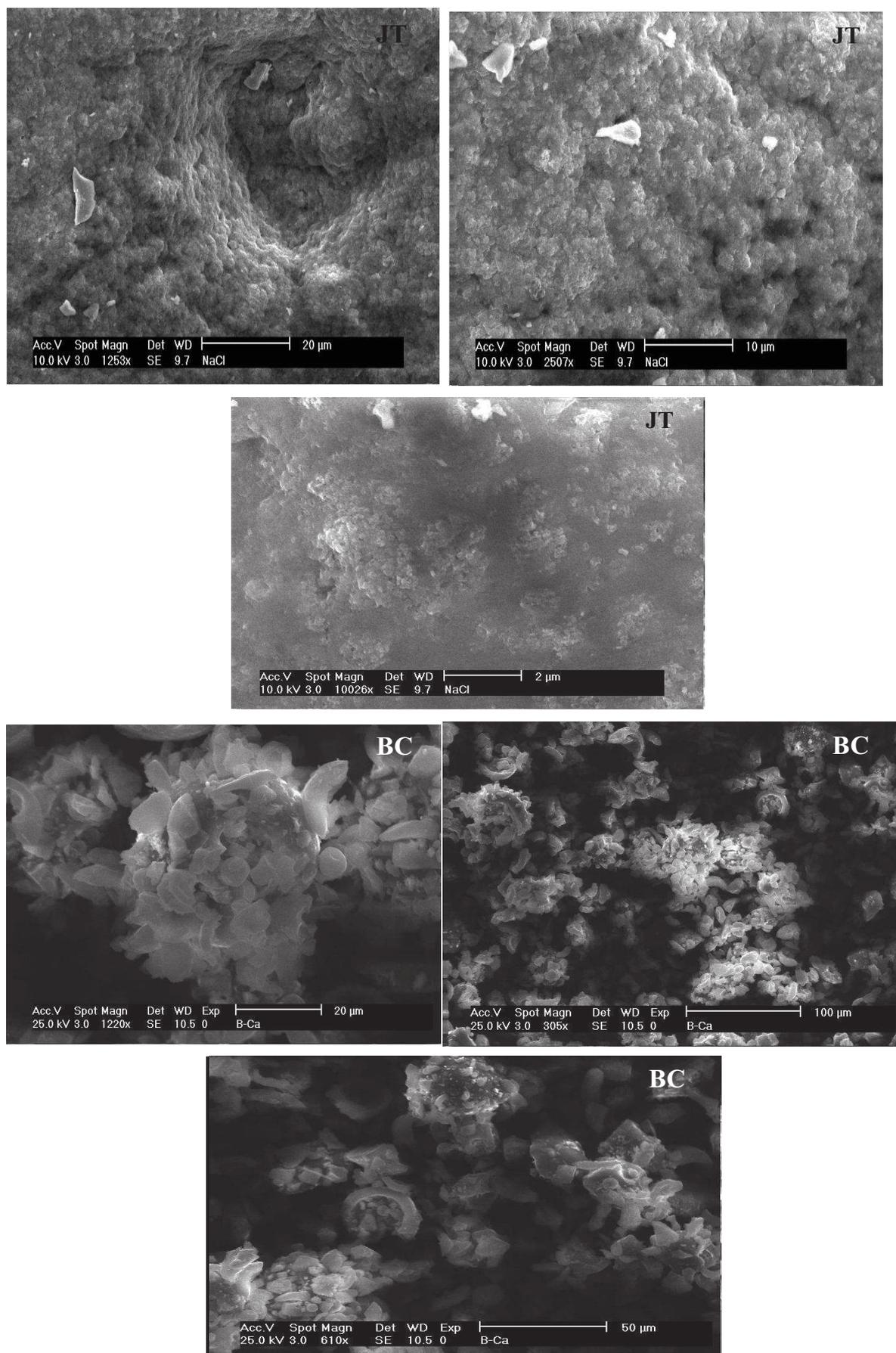


Figure 5.39 : Observation par le MEB des floes formés durant le traitement par EC.

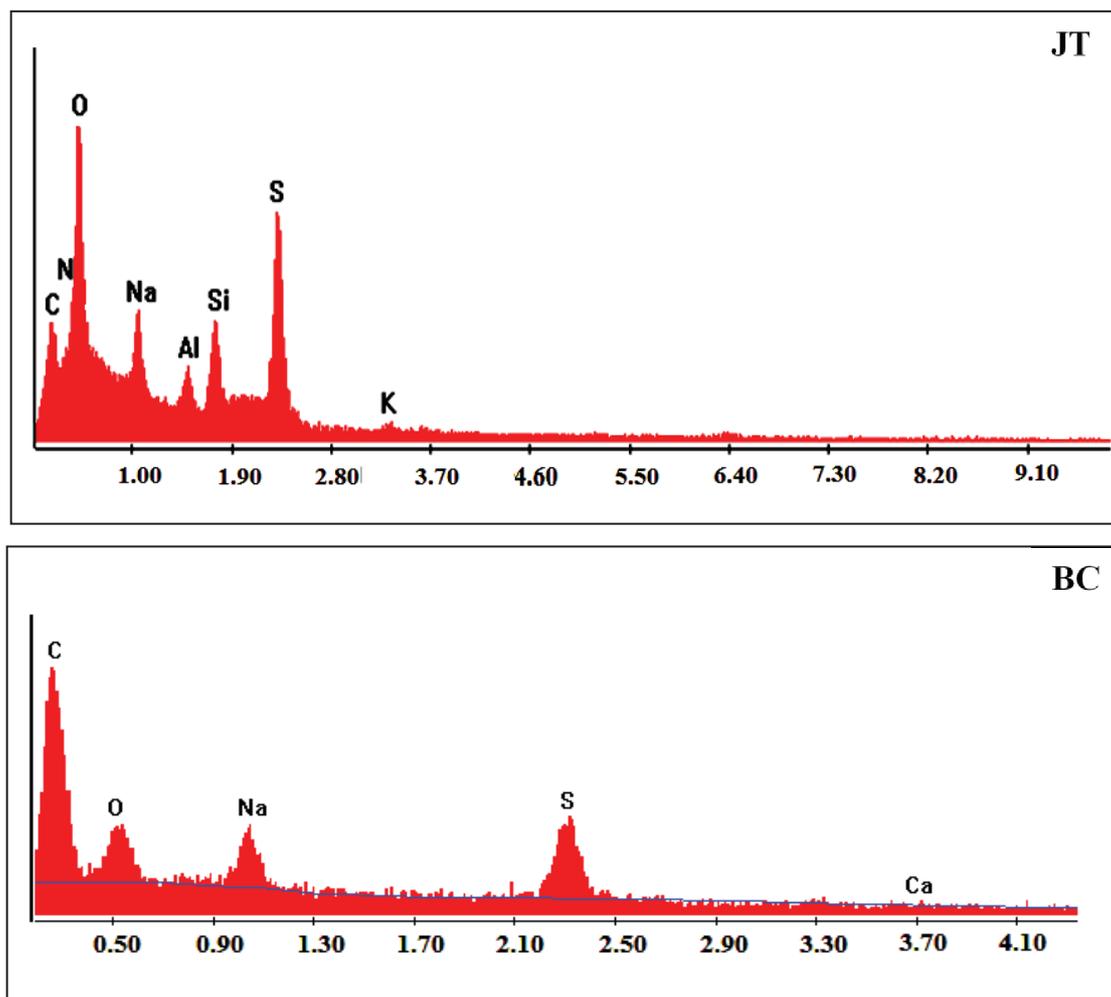


Figure 5.40 : Spectres d'éléments majeurs sur l'échantillon.

Au terme de cette caractérisation, nous pouvons remarquer que les premières photos des flocs formés lors du traitement du JT par EC ressemblent à des agrégations autour d'un objet. Alors que les images des microscopes électroniques des flocs formés lors du traitement du BC par EC ressemblent à des feuilles collées l'une à côté des autres.

L'analyse qualitative des spectres EDS (Figure 5.40) de ces échantillons montre clairement l'existence de éléments principaux qui constituent les molécules de JT et BC comme le carbone, l'oxygène et le soufre. En outre, l'apparition du pic de l'aluminium dans les deux spectres EDS révèle la formation de l'hydroxyle d'aluminium.

Cette morphologie dans les deux cas indique l'agrégation des molécules des colorants chargés sur un support due à la formation des complexes organométalliques à la surface de l'adsorbant $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.2.6. Etude de la consommation énergétique par EC

Pour cela nous avons suivi l'évolution de la consommation énergétique lors du traitement des trois colorants par EC en fonction des paramètres cités ci-dessus.

Les résultats sont illustrés dans la figure 5.41.

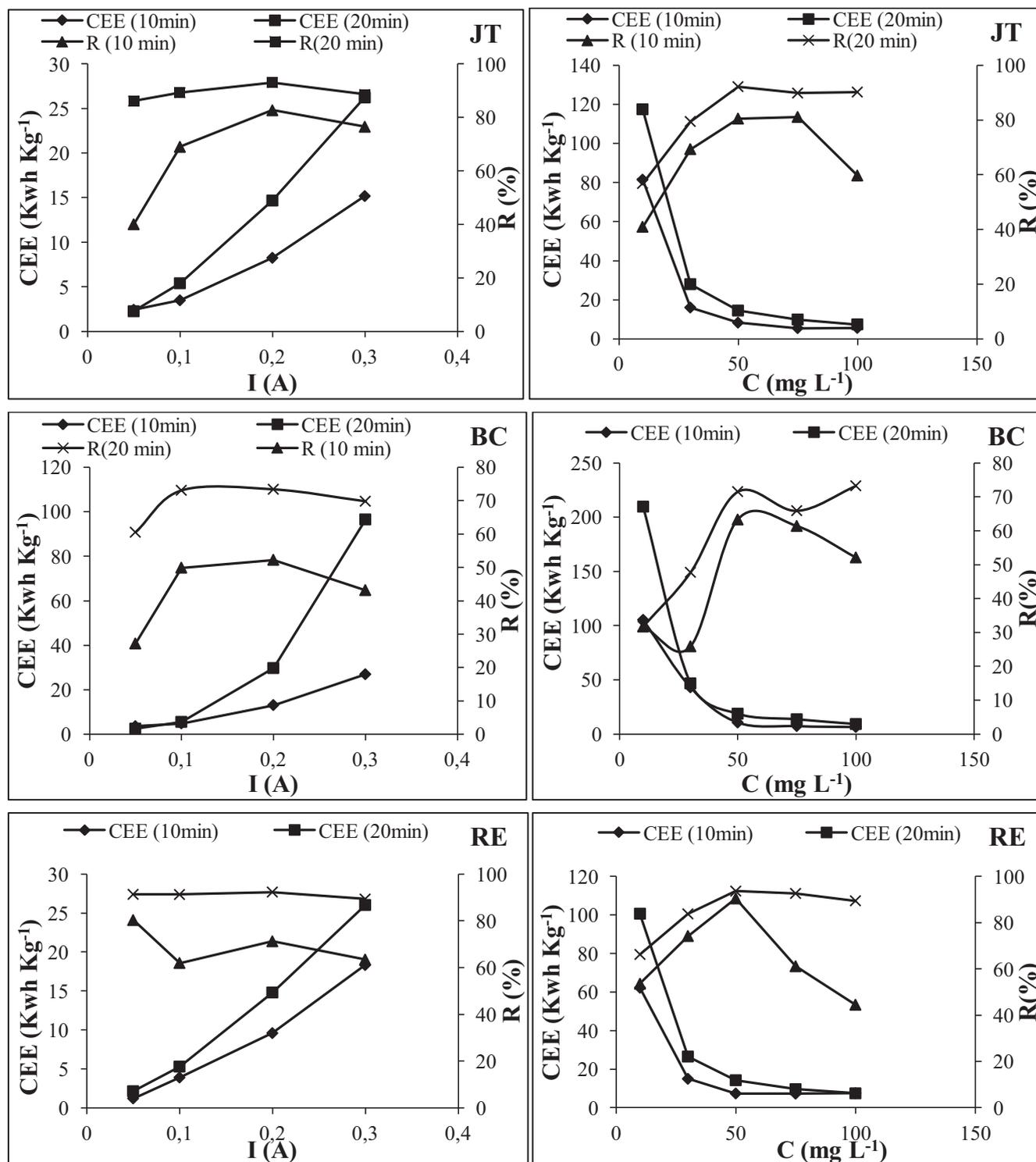


Figure 5.41 : Evolution de la consommation de l'énergie électrique durant le traitement des colorants par EC en fonction des paramètres expérimentaux.

La figure 5.41 a permis de constater que l'énergie électrique consommée est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué pour les trois cas étudiés. A titre d'exemple ; la consommation énergétique passe de 5,96 à 26,25 kWh Kg⁻¹, de 5,56 à 96 kWh Kg⁻¹ et de 5,46 à 26,05 kWh Kg⁻¹ de avec une augmentation de l'intensité du courant de 0.1 à 0.3A dans le cas du colorant JT, BC et RE, respectivement. En contrepartie, une faible amélioration de l'efficacité du traitement en fonction de l'intensité du courant a été enregistrée (de 89,28 à 93,04%, 73,06 à 73,36% et de 91,24 à 92,30 après 20 min de traitement pour le JT, BC et RE, respectivement), ce qui rend cette augmentation inutile.

Par ailleurs, la consommation énergétique diminue proportionnellement quand la concentration initiale du colorant à traiter augmente de 10 à 100 mg L⁻¹. Cependant, une amélioration est remarquée importante quand la concentration augmente pour les trois cas étudiés (de 56 à 90% pour le JT, de 31 à 71% pour le BC et de 66 à 93% pour le RE, après 20 min d'électrolyse). Ceci peut être lié aux taux d'éliminations des colorants en fonction de leurs concentrations initiales. Ces résultats sont en parfaite accord avec les résultats de l'étude faite par Wei-Lung Chou [266]

Partie III :

5.3. Optimisation et comparaison de l'élimination du colorant JT9 par EF et EC

5.3.1. Optimisation de l'élimination du colorant JT9 par EF (plan d'expérience (DOE LEHRT))

Dans cette partie, nous cherchons à prévoir à n'importe quel point dans le domaine expérimental en prenant les paramètres les plus influents sur les réponses choisies. Ainsi que l'effet de l'interaction entre les facteurs sans être obligé d'effectuer plusieurs expériences.

Selon le nombre important des résultats enregistrés, nous nous limiterons à présenter uniquement ceux du traitement de JT par les deux procédés. Sachant que le reste des résultats sont donnés dans la partie annexe.

✓ Facteurs et domaines choisis

Nous retenons comme facteurs de choix ceux qui influencent d'une manière directe sur l'efficacité du traitement par les deux procédés pendant l'électrolyse. Les niveaux

expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau 5.12. La dégradation et le taux d'élimination de JT (% , Y1) et la consommation d'énergie par EF et EC (Kwh Kg⁻¹ du colorant, Y2) ont été choisies comme des réponses pour chaque essai.

Tableau 5.12 : Plan expérimental de la dégradation du colorant JT par EF.

Facteurs	Electro-Fenton (EF)			Electrocoagulation (EC)		
	pH (X ₁)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) (X ₂)	Temps d'électrolyse (min) (X ₃)	pH (X ₁)	Temps d'électrolyse (min) (X ₂)	[JT] (mg L ⁻¹) (X ₃)
Niveau (-1)	3	250	10	4	5	30
Niveau (+1)	5	1000	60	8	40	75

✓ Plan expérimental choisi

Le plan de DOEHLERT permet de modéliser les réponses avec un modèle du second degré tout en effectuant un minimum d'essais d'une manière plus économique (15 essais au maximum). Des plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions.

Le modèle mathématique postulé par le plan de DOEHLERT pour les trois facteurs est de second degré avec interactions d'ordre deux :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (5.26)$$

Les résultats des essais sont rassemblés dans les tableaux 5.13 et 5.14. Il est à noter que pour vérifier la reproductibilité, on prévoit trois points au centre.

Tableau 5.13 : Matrice expérimentale des essais selon le plan de DOEHLERT (EF).

No.	Niveaux réelles			Niveaux codés			Réponses	
	X ₁ (pH)	X ₂ [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	X ₃ Temps d'électroly se (min)	X ₁ pH	X ₂ [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) 1)	X ₃ Temps d'électroly se (min)	R(%)	CEE (Kwh.Kg ⁻¹)
01	4	625	35	0	0	0	24,30	98,42
02	5	625	35	+1	0	0	11,42	209,43
03	4,5	949,75	35	0,5	+0.866	0	15,20	157,35
04	3,5	949,75	35	-0,5	+0.866	0	43,60	54,85
05	3	625	35	-1	0	0	61,20	39,08
06	3,5	300,25	35	-0,5	-0.866	0	41,02	58,30
07	4,5	300,25	35	+0,5	-0.866	0	16,23	147,36
08	4,5	733,375	55,4	+0,5	+0.289	+0,816	24,18	156,56
09	3,5	733,375	55,4	-0,5	+0.289	+0,816	55,60	68,09
10	4	408,625	55,4	0	-0.577	+0,816	22,60	167,51
11	4,5	516,625	14,6	+0,5	-0.289	-0,816	16,15	61,78
12	3,5	516,625	14,6	-0,5	-0.289	-0,816	44,01	22,67
13	4	841,375	14,6	0	+0.577	-0,816	16,23	61,47

Tableau 5.14 : Matrice expérimentale des essais selon le plan de DOEHLERT (EC).

No.	Niveaux réelles			Niveaux codés			Réponses	
	X ₁ (pH)	X ₂ Temps d'électroly se (min)	X ₃ [JT] (mg L ⁻¹) 1)	X ₁ (pH)	X ₂ Temps d'électroly se (min)	X ₃ [JT] (mg L ⁻¹)	R(%)	CEE (Kwh.Kg ⁻¹)
01	6	22,5	52,5	0	0	0	89,70	10,75
02	8	22,5	52,5	+1	0	0	83,53	11,54
03	7	37,65	52,5	0,5	+0,866	0	91,18	17,70
04	5	37,65	52,5	-0,5	+0,866	0	89,99	17,93
05	4	22,5	52,5	-1	0	0	81,36	11,85
06	5	7,345	52,5	-0,5	-0,866	0	84,10	3,74
07	7	7,345	52,5	+0,5	-0,866	0	85,66	3,67
08	7	27,55	70,86	+0,5	+0,289	+0,816	81,32	10,76
09	5	27,55	70,86	-0,5	+0,289	+0,816	83,89	10,43
10	6	12,40	70,86	0	-0,577	+0,816	83,88	4,69
11	7	17,44	34,14	+0,5	-0,289	-0,816	86,98	13,21
12	5	17,44	34,14	-0,5	-0,289	-0,816	87,38	13,15
13	6	32,59	34,14	0	+0,577	-0,816	87,82	24,46

✓ Etablissement du modèle

Afin de concrétiser le modèle du second degré et l'utilisation des statistiques d'évaluation ont été réalisés par un algorithme développé sur le logiciel MATLAB permettant d'effectuer tous les calculs (voir l'annexe). Les tableaux 5.15 et 5.16 regroupent les valeurs de coefficients des modèles et l'analyse de la variance.

Tableau 5.15: Les valeurs estimées des coefficients des modèles postulés.

Coef	Electro-Fenton (EF)		Electrocoagulation (EC)	
	R (%)	CEE (Kwh Kg ⁻¹)	R (%)	CEE (Kwh Kg ⁻¹)
β_0	24,5367 ($\pm 1,0697$)	97,4867 ($\pm 7,8723$)	89,6633 ($\pm 1,0154$)	10,7533 ($\pm 0,4046$)
β_1	-26,5037 ($\pm 0,9264$)	82,4800 ($\pm 6,8176$)	0,5113 ($\pm 0,8793$)	-0,0662 ($\pm 0,3504$)
β_2	0,8321 ($\pm 0,9264$)	-3,7717 ($\pm 6,8178$)	2,3766 ($\pm 0,8794$)	8,5905 ($\pm 0,3504$)
β_3	5,3081 ($\pm 0,9270$)	50,2957 ($\pm 6,8218$)	-2,6746 ($\pm 0,8799$)	-5,0975 ($\pm 0,3506$)
β_{12}	-2,0843 ($\pm 2,1395$)	7,7540 ($\pm 15,7451$)	-0,2194 ($\pm 2,0308$)	-0,0924 ($\pm 0,8091$)
β_{13}	-1,4432 ($\pm 2,3937$)	27,5050 ($\pm 17,6158$)	-1,2520 ($\pm 2,2721$)	0,1982 ($\pm 0,9053$)
β_{23}	18,5894 ($\pm 2,3937$)	-61,9989 ($\pm 17,6123$)	1,1310 ($\pm 2,2716$)	-4,2439 ($\pm 0,9051$)
β_{11}	11,7733 ($\pm 1,6914$)	26,7583 ($\pm 12,4472$)	-7,2133 ($\pm 1,6054$)	0,9417 ($\pm 0,6397$)
β_{22}	2,0435 ($\pm 1,6915$)	0,3817 ($\pm 12,4480$)	-0,1667 ($\pm 1,6055$)	-0,3050 ($\pm 0,6397$)
β_{33}	4,4311 ($\pm 1,6065$)	-18,5022 ($\pm 11,8229$)	-4,8288 ($\pm 1,5249$)	-2,8911 ($\pm 0,6076$)

D'après les résultats du tableau 5.15, nous constatons qu'un signe positif indique un effet synergétique de facteur signifiant que la réponse est améliorée en fonction de l'augmentation du facteur, tandis que le signe négatif indique un effet antagoniste du facteur signifiant également que la réponse n'est pas augmentée avec le niveau du facteur.

○ *Cas d'EF*

Dans notre modèle de la dégradation de JT (Tableau 5.14), nous pouvons conclure que :

- Les effets positifs sont : Concentration de H₂O₂, temps d'électrolyse (facteur individuel), interaction temps d'électrolyse/[H₂O₂]. Tandis que les effets positifs sur la consommation énergétique sont : pH, temps d'électrolyse et interaction pH/[H₂O₂] et pH/temps d'électrolyse.
- Les effets négatifs dans la dégradation de JT sont : pH, interaction entre pH/[H₂O₂] et pH/temps d'électrolyse. La [H₂O₂] et l'interaction entre [H₂O₂]/temps d'électrolyse influencent négativement la consommation énergétique.

○ *Cas d'EC*

D'après l'analyse graphique des effets, nous constatons que :

- Le pH a un effet positif négligeable sur l'élimination de JT mais il influence négativement sur la consommation énergétique.
- Le temps d'électrolyse, présente une influence sur l'efficacité du traitement, est plus importante dans la consommation énergétique et son effet est positif dans les deux cas.
- La concentration du colorant a un effet négatif sur les deux réponses étudiées.
- L'interaction entre pH/ temps d'électrolyse et pH/concentration du colorant présentent un effet négatif moins important sur le taux d'élimination du JT et la consommation énergétique.
- l'interaction entre temps d'électrolyse/concentration du colorant a un effet négligeable positif sur la première réponse et un effet totalement négatif sur la deuxième réponse.

Afin de connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, nous avons utilisé l'analyse de *Pareto* [271] :

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) 100 \quad (5.27)$$

L'analyse graphique de *Pareto* est représentée sur la figure 5.42.

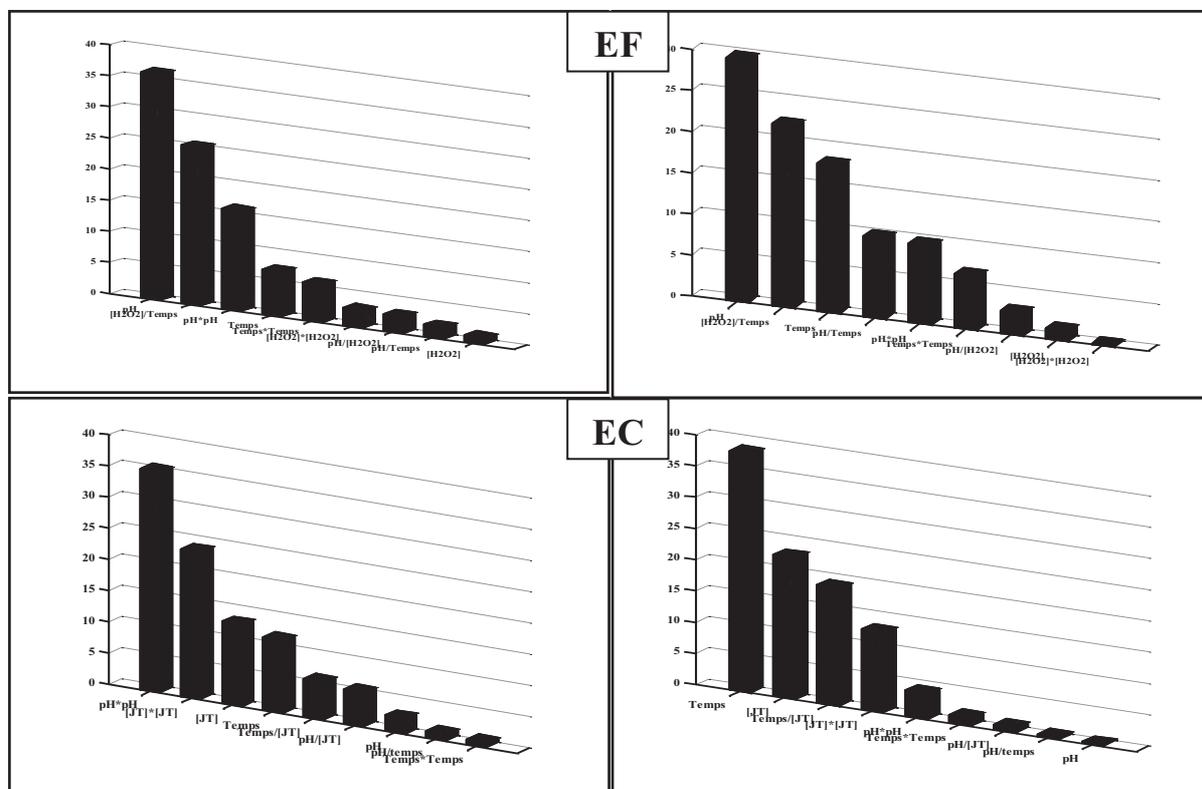


Figure 5.42 : Analyse graphique de *Pareto* des effets des facteurs et leurs interactions.

D'après l'analyse graphique de *Pareto* (Figure 5.42), nous constatons l'influence des facteurs qui apparaît comme suit :

○ Cas d'EF

Dégradation du JT (R%) :

- pH = 35% et temps d'électrolyse = 7%.
- $[H_2O_2] \leq 5\%$.
- $[H_2O_2]$, temps d'électrolyse et interaction $[H_2O_2]$ /temps d'électrolyse = 68% et les autres effets et interactions ne présentent que 10%.

Consommation énergétique (CEE) :

- pH= 29%, temps d'électrolyse= 22% et $[H_2O_2]$ /temps d'électrolyse =18%.
- $[H_2O_2]$ = 1%, pH/ $[H_2O_2]$ = 2% et pH/temps d'électrolyse =9 %.

○ Cas d'EC

Taux d'élimination du JT (R%) :

- $[JT]$ =12,5%, temps d'électrolyse= 11% et pH = 3%.
- Il est à noter que l'influence des interactions entre les facteurs n'arrive pas à 15%.

Consommation énergétique (CEE) :

- Temps d'électrolyse=35%, $[JT]$ = 22% et temps d'électrolyse/ $[JT]$ = 18%.
- Alors que les autres facteurs et les interactions entre les facteurs ont des très faibles effets (pourcentage d'influence globale ne dépasse pas 5%) sur cette réponse.

Tableau 5.16 : Résultats de l'analyse de la variance pour le traitement du colorant JT.

	Electro-Fenton (EF)				Electrocoagulation (EC)			
	R (%)	DDL	CEE (Kwh Kg ⁻¹)	DDL	R (%)	DDL	CEE (Kwh Kg ⁻¹)	DDL
Dispersion résiduelle	15,46	5	2,4550	5	17,16	5	929,60	5
Dispersion totale	148,766	14	424,228	14	3440,0	14	42719	14
Dispersion prédites	133,245	9	421,769	9	3422,8	9	41789	9
Variance résiduelle	3,09		0,4910		3,43		185,92	
Variance totale	10,62		30,3020		245,71		3051,3	
Variance prédite	14,80		46,863		380,31		4643,2	
Erreur pure	0,0025	1	0,00005	1	0,252	1	3,92	1
Manque d'ajustement	15,46	4	2,4549	4	16,89	4	925,45	4
R ²	0,8957		0,9942		0,9950		0,9782	
R ² _{Adj}	0,7089		0,9838		0,9860		0,9391	
Valeur de Fisher	4,7869		95,444		110,7		24,97	

D'après le tableau 5.16, pour le procédé EF, la variance résiduelle est constatée très faible dans le cas de la dégradation du JT et la consommation énergétique. Dans le cas d'EC, la variance résiduelle est toujours faible pour l'efficacité du traitement mais elle est importante pour la consommation énergétique. En outre, l'erreur pure et le manque d'ajustement de différentes réponses présentent des valeurs faibles sauf dans le cas de la consommation énergétique par le procédé d'EC. Et donc, le modèle adopté pour les deux procédés est bien ajusté. Par ailleurs, les valeurs de R^2 et R^2 ajustées pour toutes les réponses signifient que le modèle explique bien les résultats. Ainsi que celles de Fisher pour les cas étudiés sont supérieurs à $F_{1-\alpha, v_1, v_2} = F_{0,95, 5, 3} = 9,01$ (95,474, 110,7 et 24,97) [272]. En conclusion, le modèle pour les deux cas sera déclaré globalement significatif.

✓ Analyse des résidus

Sur un graphique, nous portons les valeurs des résidus en fonction des réponses prédites (Figure 5.43).

D'après l'analyse des graphes présentés dans la figure 5.43 ci-dessus, il est clair que les valeurs des résidus en fonction des réponses prédites sont faibles et leur dispersion ne présentent pas une tendance particulière dans la plus part des cas étudiés. A cet effet, nous pouvons considérer que les résidus sont bien répartis au hasard. Ceci nous permet de déduire d'une façon affirmative que le modèle établi explique bien les résultats expérimentaux.

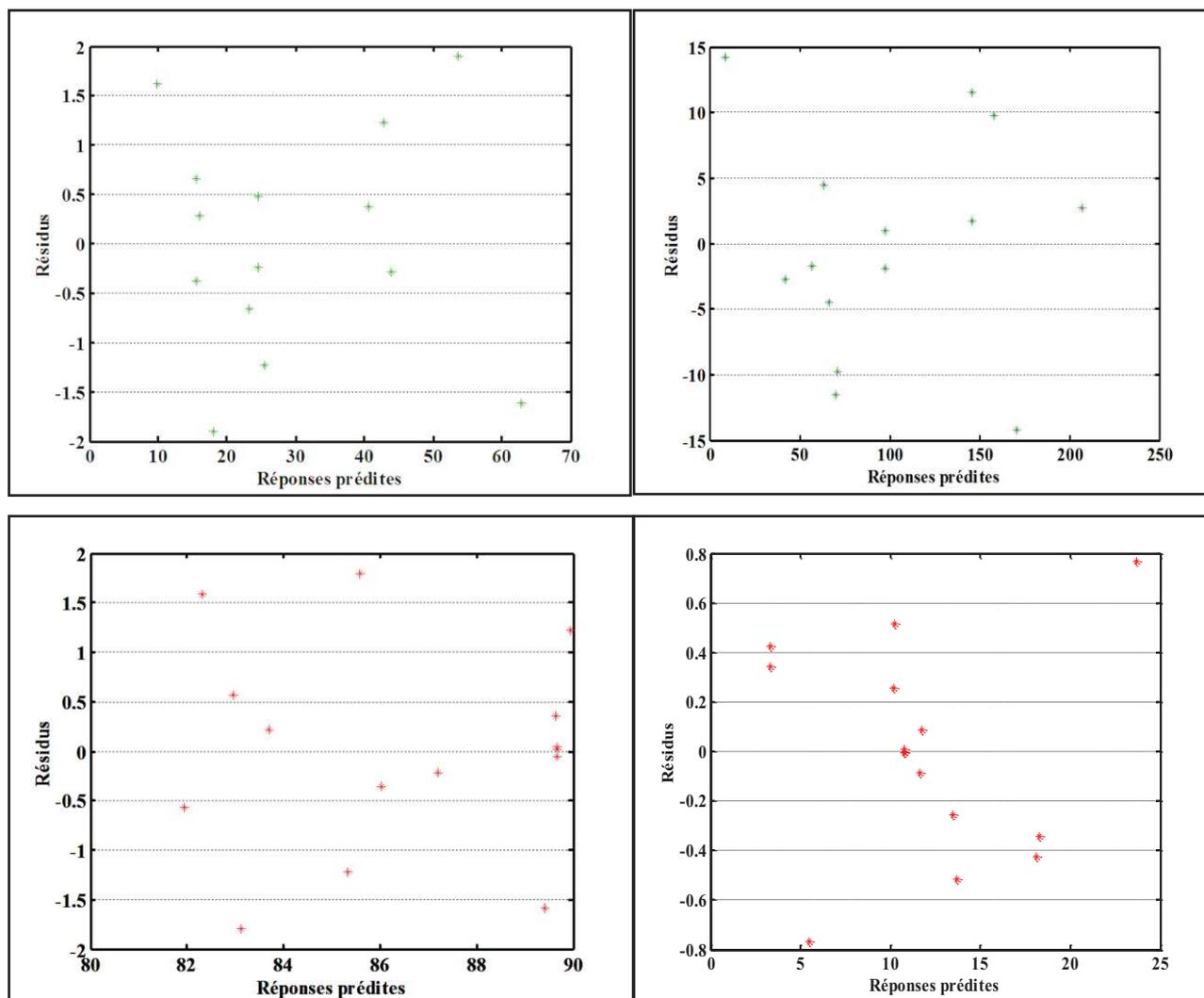


Figure 5.43 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT (EF et EC).

✓ Représentation graphique des résultats

En se basant sur les modèles déterminés précédemment, nous pouvons établir les surfaces de réponses et les courbes d'isoréponses qui sont présentées dans les figures 5.44-5.47. Ces dernières nous permettent de déterminer les domaines expérimentaux limités par les facteurs influents d'où les réponses choisies optimisées pour les deux procédés étudiés.

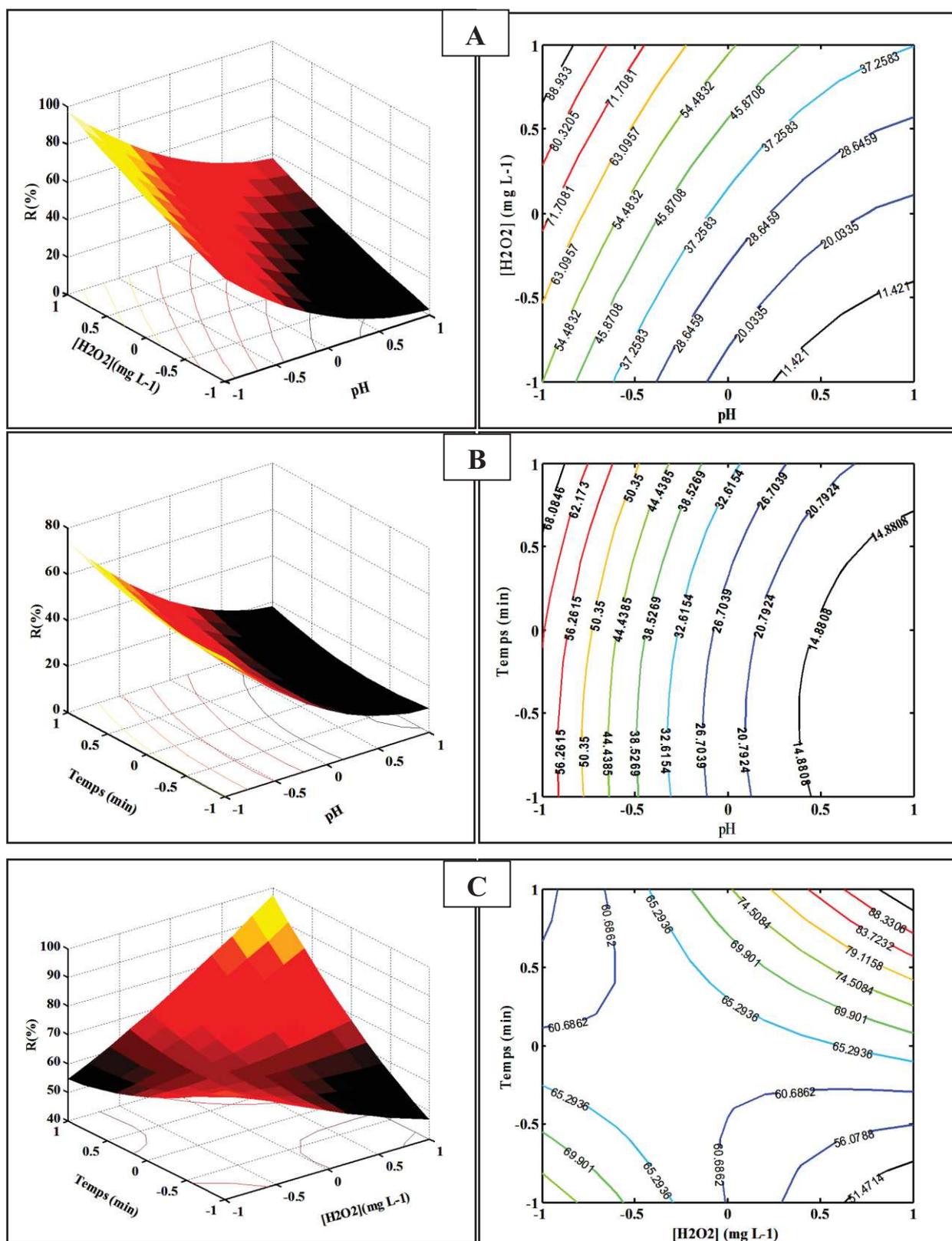


Figure 5.44 : Surfaces de réponses et isopréponses du taux de dégradation du colorant JT par EF.

D'après les graphiques de la figure 5.44, nous pouvons dire :

- La figure 5.44A prouve que la dégradation de JT augmente avec la diminution du pH à 60 min. De même, une légère amélioration concourante de la dégradation du JT est observée avec une augmentation de $[H_2O_2]$ d'un niveau bas (-1) à un niveau élevé (+1). Il est donc, possible de conclure que dans ce cas la zone optimale pour des meilleurs taux de la dégradation du JT (70%) était entre deux niveaux de pH (-1 et -0,75) et deux niveaux de concentration en H_2O_2 (0,5 et 1).

- La figure 5.44B montre l'effet de l'interaction entre le pH et le temps d'électrolyse sur la dégradation du JT (650 mg L^{-1}) de H_2O_2 . Les données ont indiqué que cette réponse a subi une légère augmentation en fonction du temps d'électrolyse et une diminution considérable avec le pH à partir du niveau bas (-1) vers le niveau élevé (+1). Les contours surfaciques ont également indiqué la présence d'une petite zone où le taux de dégradation était maximum. Cette zone est limitée par deux niveaux de pH s'étendant entre -0,80 et -1, qui correspondent aux pH 3 et 3,5, et entre deux niveaux du temps d'électrolyse de 0,6 à 1 (45 et 60 min, respectivement).

- La figure 5.44C prouve que le meilleur pourcentage de dégradation du JT a été obtenu avec l'augmentation du temps d'électrolyse à pH constant égal à 3. La concentration en H_2O_2 a un effet positif sur la réponse entre les niveaux élevés et moyens (1 et 0, correspondant à 625 et 1000 mg L^{-1} , respectivement). Au-delà de ce niveau (0), la dégradation de JT a subi une légère diminution en fonction du temps d'électrolyse. Les deux facteurs ont un effet significatif sur cette réponse. En se basant sur les mêmes remarques, ces résultats expliquent ceux présentés dans la partie précédente.

Ces résultats indiquent que les taux maximums de dégradation pourraient être obtenus dans les conditions suivantes :

- le temps d'électrolyse s'étendant entre 0,5 et 1, correspondant à 47,5 et 60 min, respectivement
- les concentrations en H_2O_2 s'échelonnant entre 0,5 et 1, correspondant à 812,5 et 1000 mg L^{-1} , respectivement.

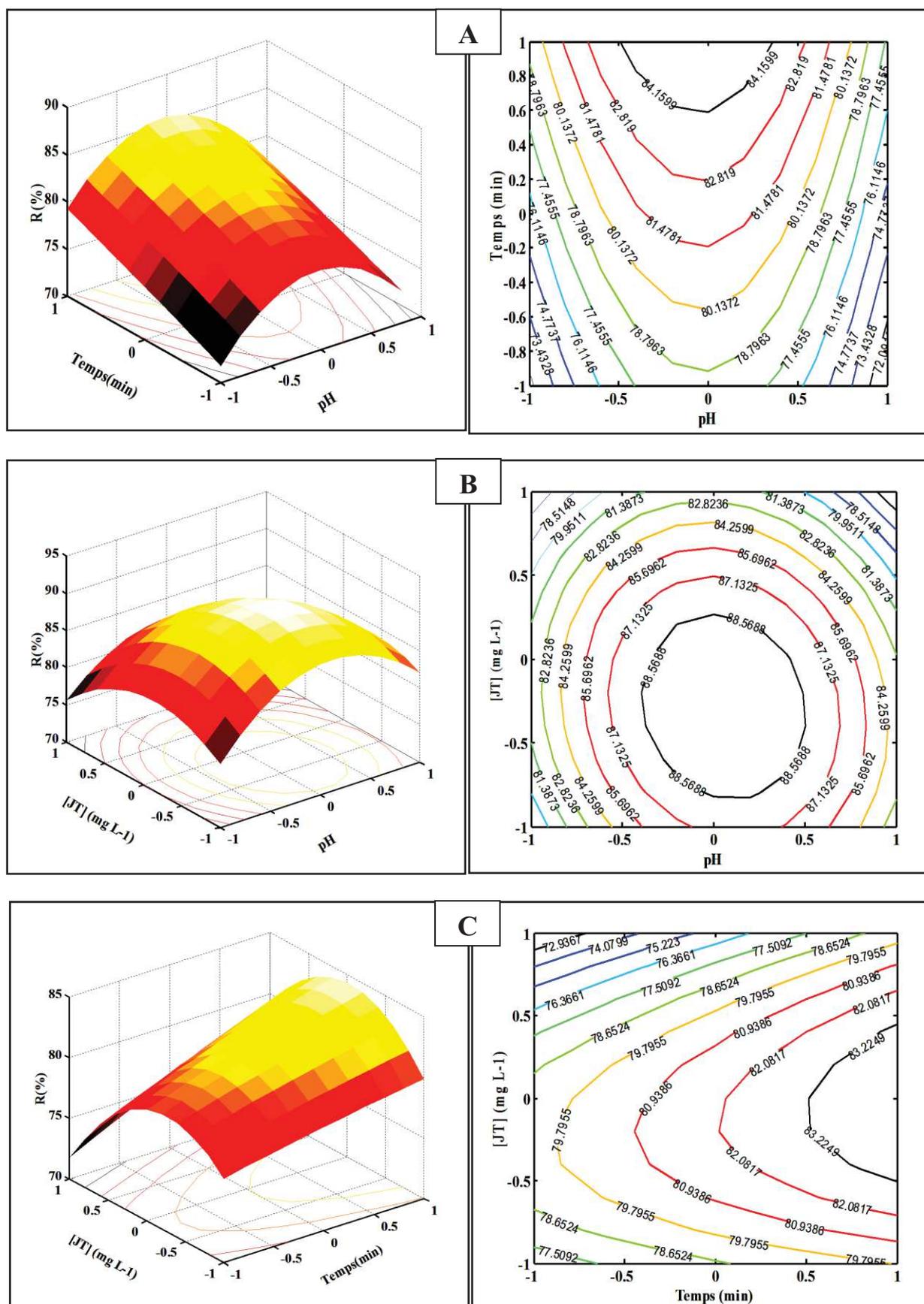


Figure 5.45 : Surfaces de réponses et isoprésences du taux d'élimination de colorant JT par EC.

L'analyse graphique de la figure 5.45 confirme le résultat précédent. En effet nous pouvons constater que :

- L'efficacité du traitement qui se traduit par le taux d'élimination du colorant a connu une amélioration moins importante quand le temps d'électrolyse augmente. Simultanément, l'évolution de cette efficacité passe par un maximum en fonction du pH. En effet, la zone optimale (Figure 5.45A) est limitée entre 0,6 et 1 du facteur temps d'électrolyse (correspondant à 34 et 40 min, respectivement) et entre - 0,5 et + 0,5 du facteur pH (correspondant au pH 5 et 7, respectivement).
- La figure 5.45B montre clairement que l'efficacité du procédé EC en fonction de deux facteurs à savoir le pH et la concentration du JT passe par un maximum. En conséquence, la zone optimale se trouve au milieu du champ expérimental (limité entre - 0,75 et + 0,25 pour la concentration du JT et - 0,5 et + 0,5 pour le pH) d'où le rendement d'élimination peut atteindre une valeur de plus de 88%.
- Le taux d'élimination est faiblement amélioré en fonction du temps (Figure 5.45C) (<7%) alors qu'il passe par un maximum quand la concentration du colorant étudié varie entre les deux niveaux (- 1 et + 1). Pour cela, les meilleures efficacités se situent entre 0,5 et 1 pour le temps d'électrolyse et entre - 0,5 et + 0,5 pour le deuxième facteur.

La figure 5.46A dévoile clairement les effets significatifs du pH et la concentration en H_2O_2 sur l'énergie consommée (CEE) par le processus d'EF à un temps d'électrolyse fixé à 60 min. La valeur minimale enregistrée pour la CEE est atteinte en diminuant le pH, qui est limitée entre - 1 et - 0,7 (3 et 3,3).

Des résultats semblables (figure 5.46B) *vis-à-vis* de l'effet de la concentration en H_2O_2 sur la CEE, suggèrent que le processus d'EF pourrait consommer un minimum d'énergie quand les niveaux de la concentration en H_2O_2 sont décalés de 1 (1000 mg L^{-1}) à 0 (625 mg L^{-1}). D'autre part, les figures 5.46B et 5.46C, prouvent que le temps d'électrolyse a exercé des effets moindres sur la CEE que les autres facteurs. Les interactions entre le temps d'électrolyse et/ou le pH et la concentration en H_2O_2 ont été également notées pour induire des effets positifs importants sur cette réponse.

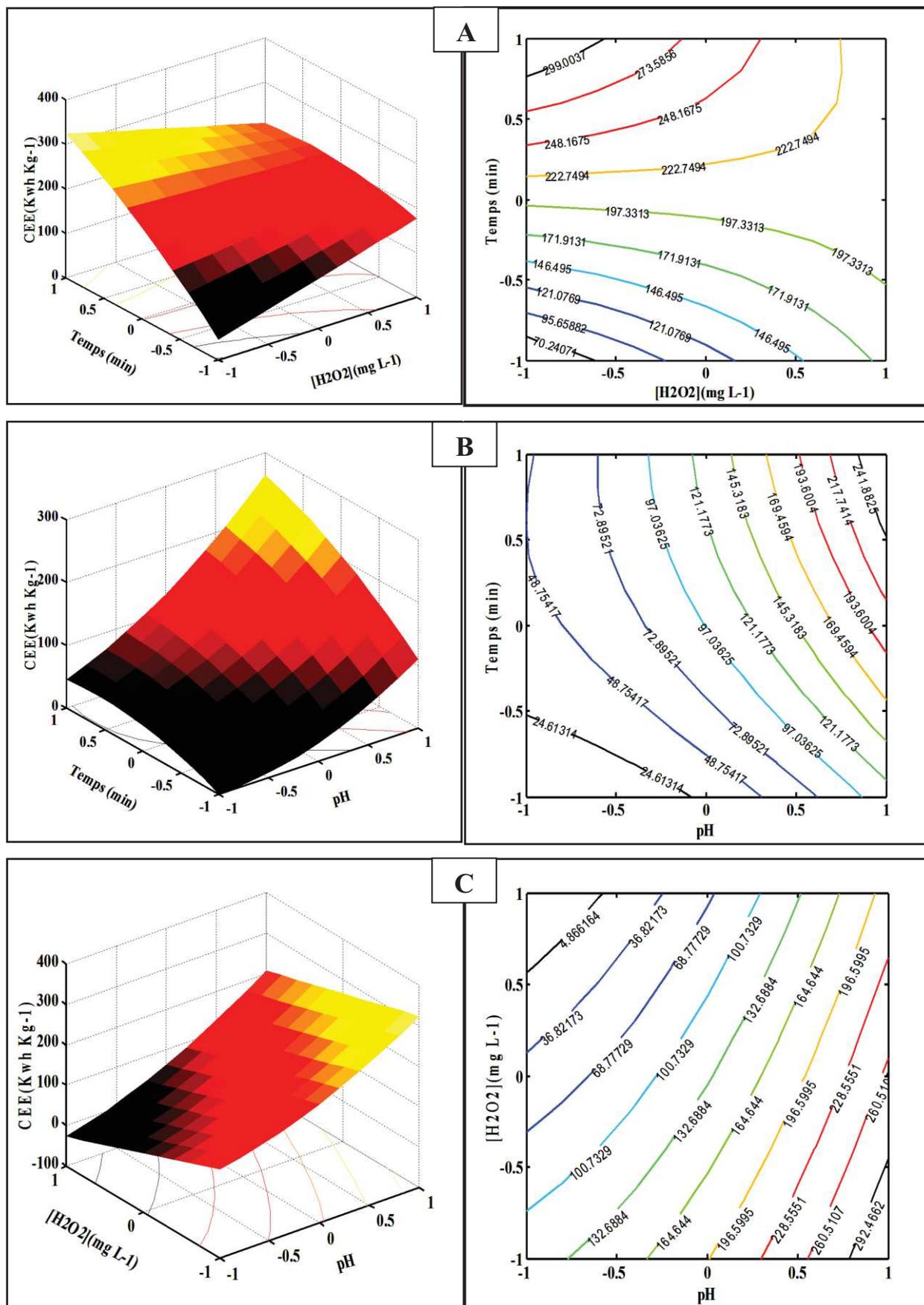


Figure 5.46 : Surfaces de réponses et isoprésponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EF.

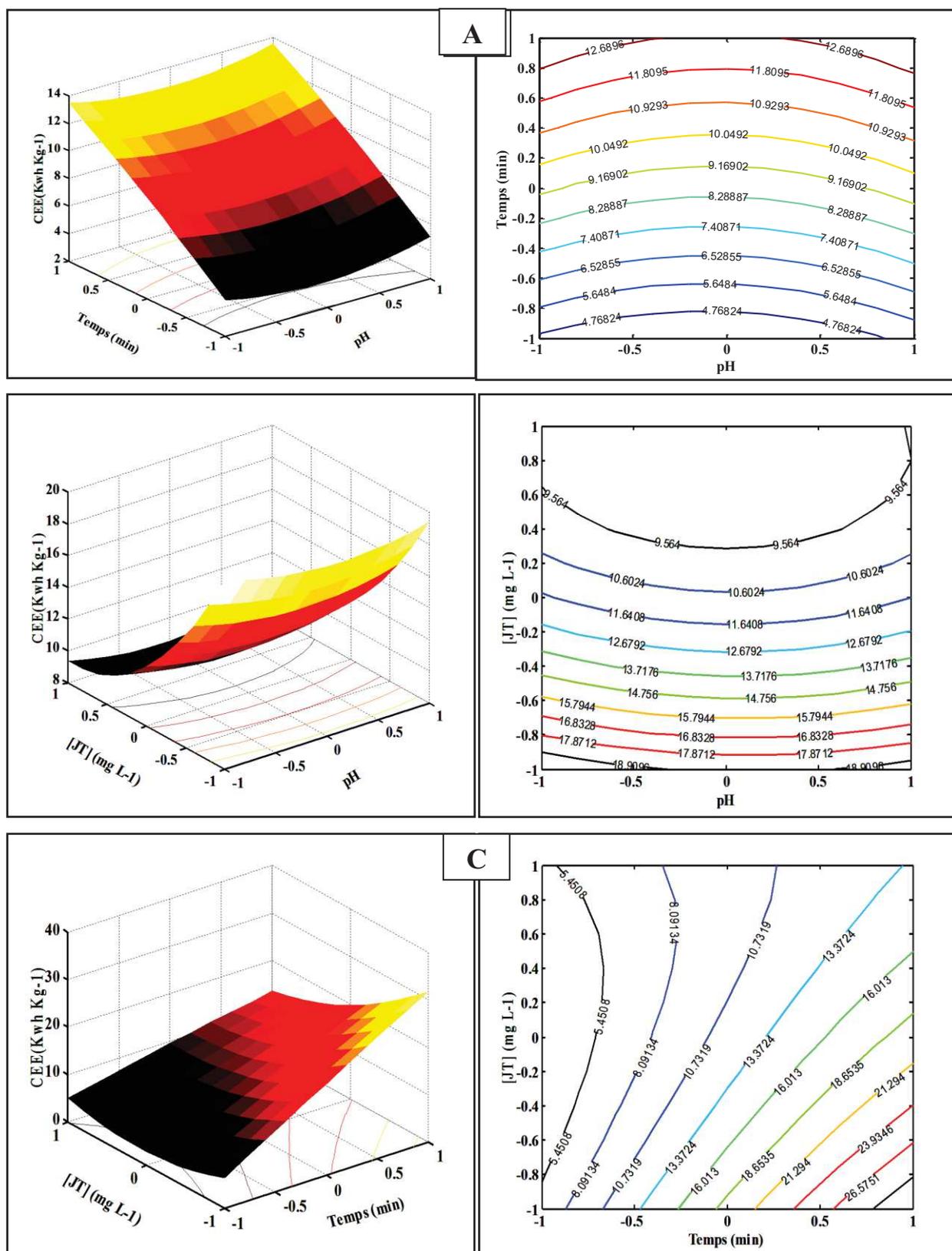


Figure 5.47 : Surfaces de réponses et isoprésponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EC.

La consommation énergétique par le procédé EC n'a pas été influencée par la variation du pH, cependant, il a été confirmé que plus le temps et la concentration de H_2O_2 sont importantes plus la consommation d'énergie sera considérable. En effet, trois zones optimales ont été observées dans les cas suivants :

- Temps/pH (Figure 5.47A) : la consommation minimale se situe entre -1 et -0,8 (pour le temps d'électrolyse) et entre -1 et +1 (pour le pH) ;
- [JT]/pH (Figure 5.47B) : la zone optimale est limitée entre 0,3 et 1 pour la concentration du JT et entre -1 et +1 pour le pH.
- [JT]/temps (Figure 5.47C) : la zone optimale est limitée entre -0,8 et +1 et entre -1 et -0,75 pour la concentration du JT et le temps d'électrolyse, respectivement.

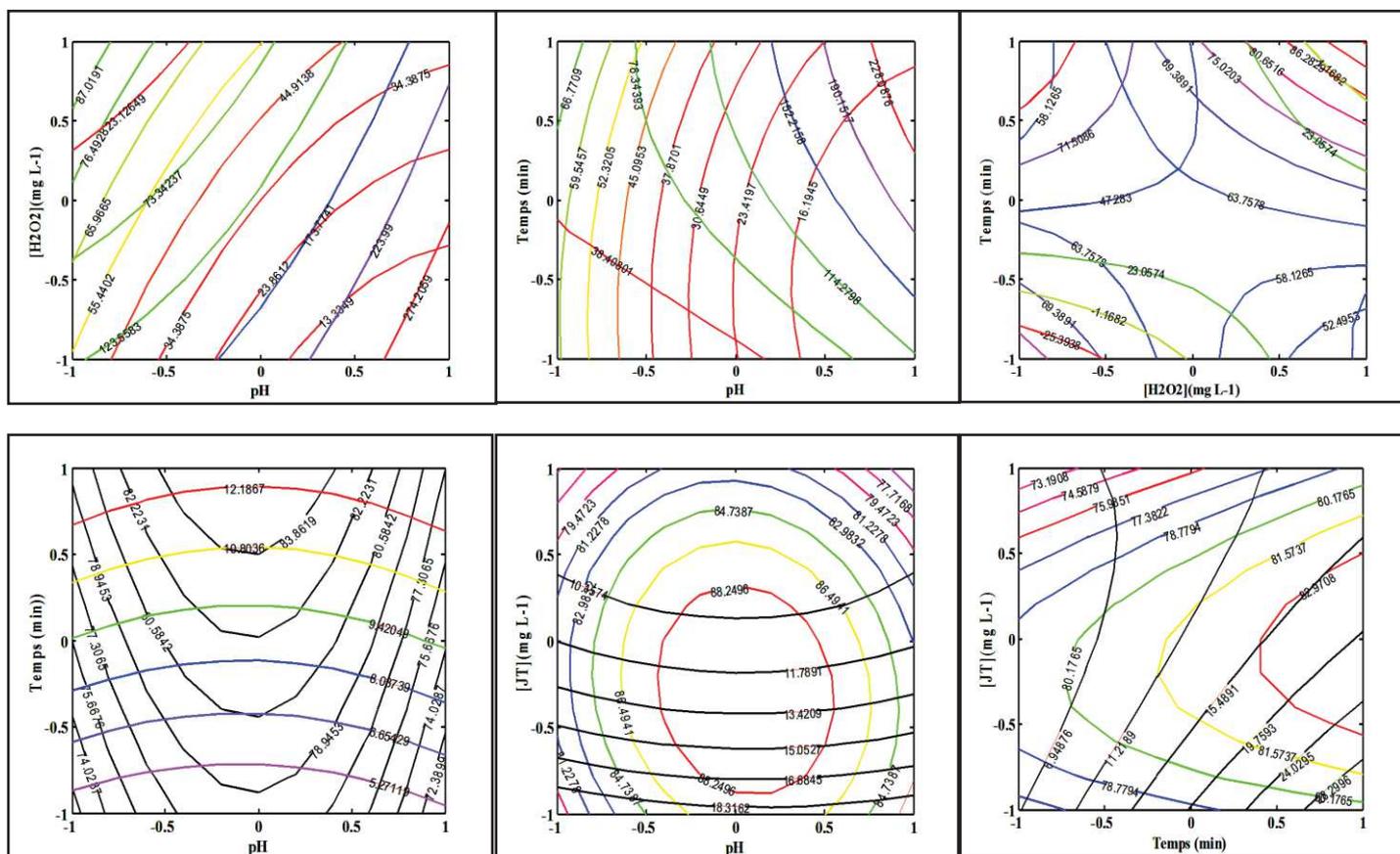


Figure 5.48 : Courbes des isoréponses superposées de l'efficacité du traitement et de la consommation énergétique (EC et EF).

Les courbes des isoréponses des deux réponses dans le cas du procédé EF et EC ont été projetées dans les mêmes plans de l'étude. Après une lecture de cette figure 5.48, il s'est avéré clairement que ces paramètres étudiés ont fortement affectés simultanément le taux de dégradation de JT et la consommation énergétique.

Cependant, les conditions optimales, assurant concurremment les meilleures efficacités de tel procédé et sa consommation énergétique, changent et les zones optimales dans les trois cas se situent :

○ Cas d'EF

-[H₂O₂]/pH : entre 0,5 et 1 et entre -1 et -0,85 pour les deux facteurs, respectivement;

-Temps/pH : entre 0,5 et 1 et entre -1 et -0,80 pour les deux facteurs, respectivement;

-Temps/[H₂O₂] : entre +0,5 et +1 et entre +0,5 et +1 pour les deux facteurs, respectivement.

○ Cas d'EC

-Temps/pH : entre 0 et +0,5 et entre -0,5 et +0,35 pour les deux facteurs, respectivement;

-[JT]/pH : entre 0 et 0,4 et entre -0,3 et +0,3 pour les deux facteurs, respectivement;

-[JT]/temps : entre -0,5 et +0,3 et entre -0,75 et -0,25 pour les deux facteurs, respectivement.

5.3.2. Traitement d'un mélange des colorants et d'un rejet réel par les deux procédés (EF et EC)

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié le pouvoir de ces deux procédés (EF et EC) sur le traitement d'un mélange des colorants à savoir le JT, le BC et le RE et d'un rejet réel issu de l'industrie de papier (Industrie TONIC, Bouismail, Tipaza).

Les expériences ont été effectuées dans des conditions opératoires optimales (partie III). De ce fait, nous avons suivi l'évolution de la DCO dans les deux cas et les résultats obtenus sont résumés dans la figure 5.49.

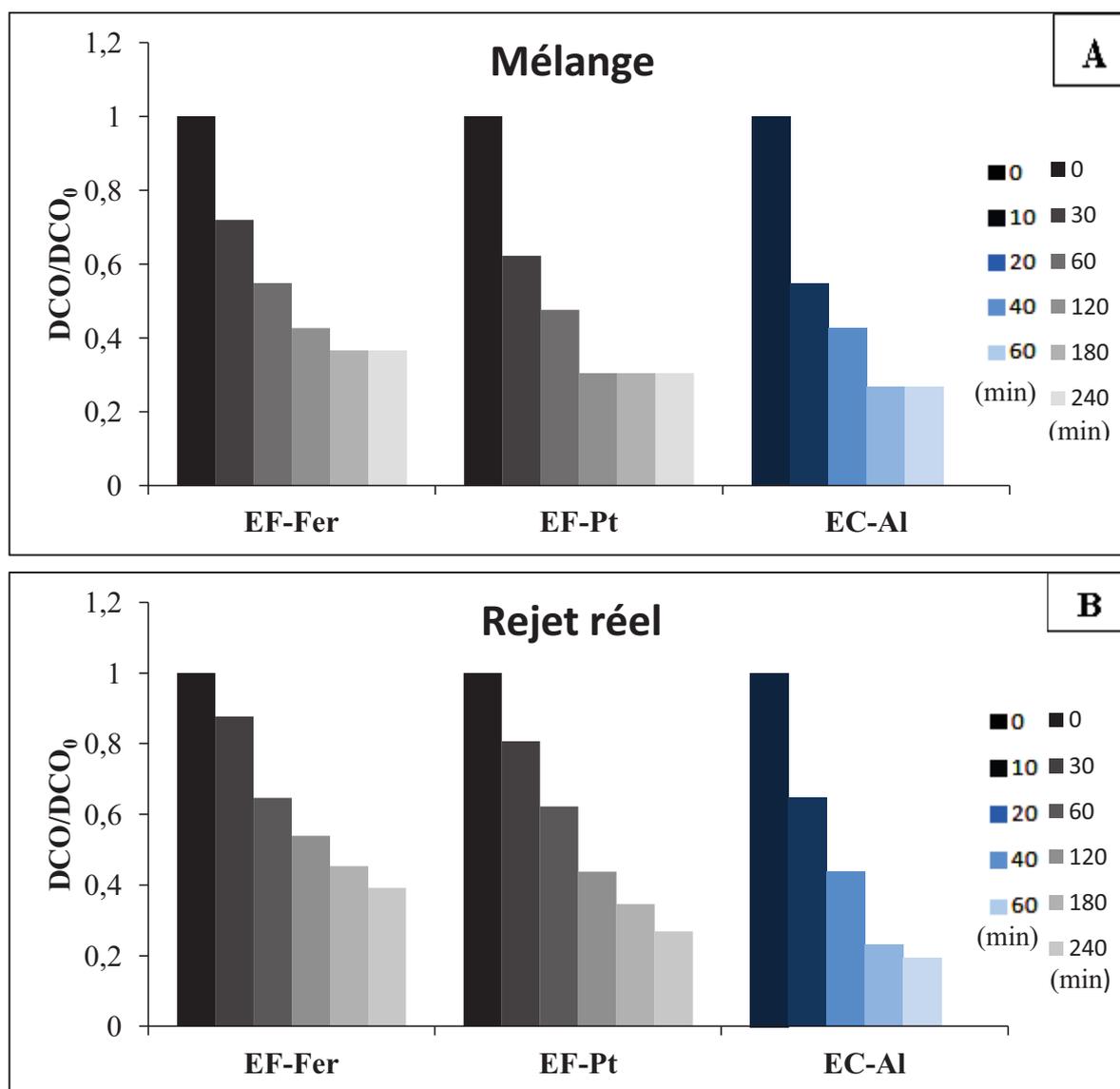


Figure 5.49 : Évolution de la DCO en fonction du temps de traitement d'un mélange des colorants (JT, BC et RE) et d'un rejet réel par les deux procédés (EF et EC).
 EF : Mélange : pH=3, I= 0,2 A; Rejet réel : pH= 3, I=0,3 A.
 EC : pH=6, I=0,15 A.

Il en ressort de cette figure 5.49A que l'abattement du DCO est rapide dans les trois cas étudiés (EF-Fer, EF-Pt et EC-Al). Cependant, l'efficacité est d'autant plus importante en utilisant le couple d'électrode « Pt/feutre du carbone » par rapport au couple d'électrode « acier/acier inoxydable ». En effet, le taux d'abattement de la DCO dans ce cas est de l'ordre de 70% durant 240 min. De même, l'EC a prouvé son efficacité par une diminution de la DCO estimée à 75% après 60 min d'électrolyse. En revanche dans les mêmes conditions opératoires, les résultats de la figure 5.49B illustrent bien que l'abattement de la DCO d'un rejet réel est lent par les deux procédés. Néanmoins, l'efficacité du traitement atteint plus de 73% au bout de 240

min en utilisant le couple Pt/feutre du carbone qui reste le meilleur couple des matériaux dans un système pareille par rapport à l'acier (~60%).

De même, l'EC s'est avérée toujours efficace pour traiter ce type de rejet (plus de 80% pendant 60 min). Ces résultats permettent de conclure que l'EC paraît plus efficace, rapide et moins couteuse par rapport à la durée du traitement et à la consommation énergétique. Toutefois, elle forme des floccs qui nécessiteront un deuxième traitement plus onéreux.

En revanche, le procédé EF est relativement lent lors du traitement et consomme beaucoup d'énergie électrique mais il assure une minéralisation quasi-totale de la pollution organique et n'engendre aucune pollution secondaire.

Partie IV :

5.4. Etude écotoxicologique par bioessais : faisabilité du monitoring des eaux traitées par EF en utilisant les biomarqueurs de stress oxydant

Dans cette partie de ce travail, nous visons à évaluer l'impact des colorants et leurs intermédiaires sur la moule « *Mytilus galloprovincialis* » par l'établissement des tests écotoxicologiques (Bioessais). Dans ce contexte, le stress oxydatif causé par des xénobiotiques a une importance colossale dans l'évaluation de la qualité d'un milieu contaminé. Ainsi que le non spécificité des biomarqueurs du stress oxydatif laisse savoir la toxicité des colorants et leurs intermédiaires générés au cours du traitement par EF.

Pour se faire, nous avons étudié par les bioessais :

- L'évolution de la température et de la salinité au cours des tests d'écotoxicité aigue ;
- L'évolution des sécrétions azotées et phosphorées des moules ;
- L'évolution des biomarqueurs du stress oxydatif après l'exposition des moules aux différentes concentrations des trois types de colorants et aux colorants traités par EF.

La figure 5.50 montre clairement la pénétration des colorants aux différents organes des moules après l'exposition de ces dernières aux différentes concentrations des colorants.

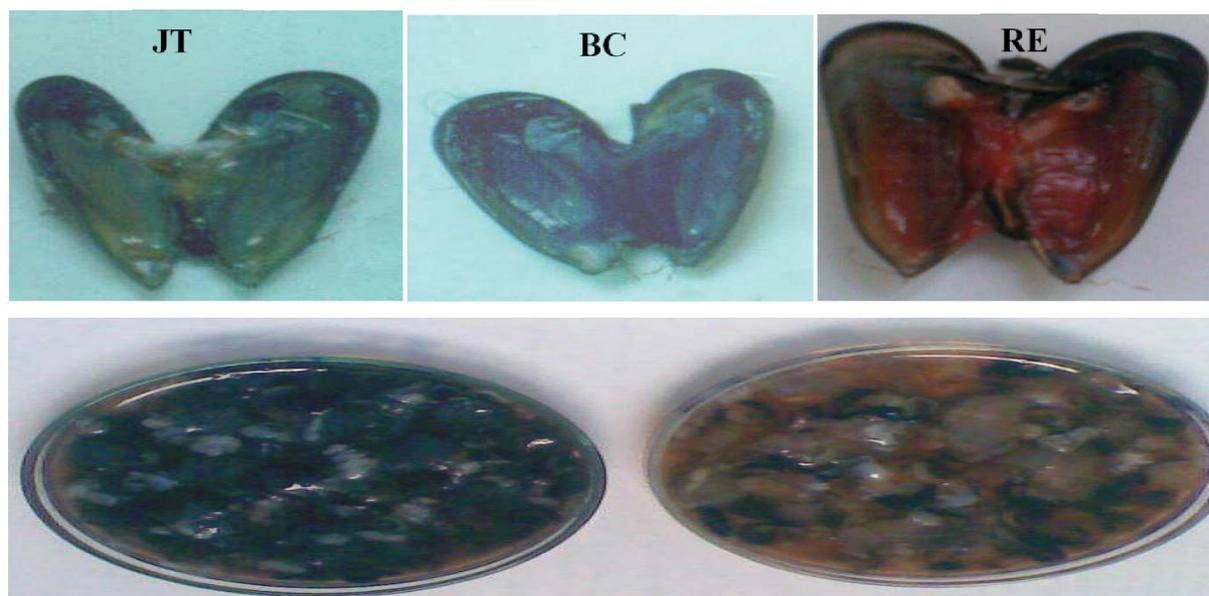


Figure 5.50 : Chaire des moules avant et après l'exposition aux différents colorants.

5.4.1. Variation des paramètres physicochimiques

Tableau 5.17 : Contrôle de la température et de la salinité pendant les tests d'écotoxicité.

	Paramètres physiques					
	Variation de la température (°C)			Variation de la Salinité (‰)		
	JT	BC	RE	JT	BC	RE
Témoin	0,366	0,700	0,700	0,033	0,033	0,0333
C₁=0,25mg L⁻¹	0,400	0,133	0,433	0,100	0,200	0,0333
C₂=0,5mg L⁻¹	0,133	0,233	0,400	0,0667	0,0667	0,0667
C₃=1mg L⁻¹	0,400	0,333	0,466	0,033	0,0333	0,0000
C₄=2mg L⁻¹	0,366	0,0333	0,500	0,066	0,1000	0,0333
C₅=4mg L⁻¹	0,133	0,0667	0,300	0,133	0,0000	0,0667
1^{er} Dilution						
Témoin	0,366	0,700	0,700	0,033	0,0333	0,0333
0 min	0,466	0,0667	0,300	0,033	0,0000	0,0667
20 min	0,300	0,4333	0,566	0,066	0,0000	0,0000
40 min	0,133	0,400	0,433	0,033	0,0333	0,1667
60 min	0,300	0,1333	0,333	0,000	0,1000	0,000
80 min	0,233	0,7667	0,100	0,100	0,0667	0,0333
2^{eme} Dilution						
control	0,366	0,700	0,700	0,033	0,0333	0,0333
0 min	0,133	0,0333	0,500	0,066	0,1000	0,0333
20 min	0,166	0,4000	0,566	0,066	0,0000	0,0000
40 min	0,100	0,300	0,300	0,033	0,0333	0,0000
60 min	0,300	0,1667	0,233	0,066	0,0667	0,0333
80 min	0,433	0,500	0,133	0,000	0,1000	0,1000

Récemment, plusieurs travaux ont été réalisés sur l'influence de la température et de la salinité sur l'activité métabolique, l'accumulation des polluants et les réponses des biomarqueurs dans les moules de la Méditerranée [188]. L'évolution et la variation de la température et de la salinité pendant les cycles expérimentaux sont présentés dans le tableau 5.17.

D'après ces résultats, nous constatons que la variation de la température était presque identique et stable pendant la période d'étude (0,133-0,733 °C) dans toutes les séries d'expériences. Ainsi, l'implication de la température dans la variation des réponses biologiques entre les organismes témoins et les individus contaminés est peu probable.

En plus de la variation de la salinité était quasi nulle (0-0,033~0,166‰), était trouvée dans l'intervalle de salinité optimale pour la croissance des moules [273].

Par conséquent, aucune différence n'a été observée dans les groupes témoins et ceux contaminés. Enfin, la température et la salinité ne peuvent constituer des paramètres de stress sur des activités métaboliques de l'espèce d'indication. De la même manière, plusieurs auteurs [188] ont été d'accord sur l'importance de la salinité. Il a été montré leur influence autant que facteur abiotique sur l'activité métabolique et surtout des réponses enzymatiques.

5.4.2. Evolution des excréctions azotées et phosphorées

En outre, afin de connaître l'effet des colorants (avant et après le traitement) sur l'excrétion azoté et phosphoré, l'évolution de la teneur en nitrates et en phosphores dans l'eau de mer a été suivi et les résultats correspondants sont donnés dans le tableau 5.18.

Tableau 5.18 : Evolution des excréctions azotées et phosphorées pendant les tests d'écotoxicités

	Paramètres chimiques					
	Variation de la teneur en nitrate (mg L ⁻¹)			Variation de la teneur en phosphore (mg L ⁻¹)		
	JT	BC	RE	JT	BC	RE
Témoin	0,011	0,0127	0,0127	0,020	0,0209	0,0187
C₁=0,25mg L⁻¹	0,012	0,0113	0,0284	0,005	0,0157	0,0068
C₂=0,5mg L⁻¹	0,030	0,0222	0,0376	0,015	0,0197	0,0093
C₃=1mg L⁻¹	0,050	0,0170	0,0340	0,012	0,0175	0,0137
C₄=2mg L⁻¹	0,055	0,0458	0,0490	0,027	0,0434	0,0333
C₅=4mg L⁻¹	0,069	0,0478	0,0471	0,039	0,0818	0,0487
1^{er} Dilution						
Témoin	0,011	0,0127	0,0127	0,021	0,209	0,0209
0 min	0,069	0,0478	0,0428	0,019	0,818	0,0663
20 min	0,034	0,0126	0,0236	0,015	0,0346	0,0422
40 min	0,013	0,0127	0,0183	0,020	0,0229	0,0403
60 min	0,012	0,0104	0,0168	0,028	0,0221	0,0257
80 min	0,010	0,0134	0,0070	0,048	0,0201	0,0133
2^{eme} Dilution						
control	0,011	0,0127	0,0127	0,020	0,0209	0,0209
0 min	0,055	0,0599	0,0385	0,027	0,0635	0,0407
20 min	0,029	0,0344	0,0449	0,023	0,0469	0,0326
40 min	0,018	0,0237	0,0214	0,015	0,0462	0,0225
60 min	0,014	0,0196	0,0241	0,031	0,0434	0,0233
80 min	0,012	0,0134	0,0073	0,038	0,0141	0,0068

○ Excrétions phosphorées

D'après le tableau ci-dessus, des fluctuations remarquables des variations en s des nitrites et des phosphores ont été soulevées pour toutes les expériences.

Les résultats relatifs à l'évolution du l'excrétion phosphorée par les moules montrent que ce phénomène est sensible en présence des colorants JT, BC et RE.

Dans les milieux contaminés par les colorants (Tableau 5.17), une relation positive est observée entre la variation des teneurs de phosphore excrétées par les moules et les concentrations des colorants testés. Ce phénomène est remarquable à de fortes concentrations. Pour un maximum de variation (avant et après le test) de 0,039, 0,0818 et 0,0487 mg L⁻¹ en présence de 4 mg L⁻¹ en JT, BC et RE, respectivement comparativement au témoin (0,020, 0,020 et 0,018 mg L⁻¹).

Ainsi, il est à noter qu'un effet inducteur de l'excrétion phosphorée suite à l'exposition aux différentes concentrations des colorants (0,25-4mg L⁻¹) comparativement au

témoin est observé. Cette induction représentée par l'augmentation des teneurs en phosphore peut être justifiée par le métabolisme des organismes.

Par ailleurs, les résultats du tableau 5.18 concernant l'effet des colorants après le traitement par EF sur les excréctions phosphorées révèlent une nette diminution de la teneur de celle-ci en fonction du temps du traitement comparativement à l'état initial et le bac témoin (pour les deux dilutions). Cette diminution de la teneur en phosphore se traduit par la réduction de la concentration du colorant subissant un traitement par EF.

Néanmoins, très peu de travaux existent sur l'excrétion phosphorée des mollusques bivalves stressés par une telle pollution (organique ou inorganique). Il est fortement probable que les facteurs stimulant de cette excrétion soient les mêmes que ceux influençant l'excrétion azotée [273].

- Excrétions azotées

Selon les résultats montrés dans le tableau 5.18, les effets de l'exposition des moules aux différents colorants sur l'excrétion azotée sont proportionnelles aux concentrations des colorants testés.

De plus, une forte augmentation de l'activité métabolique est observée après l'exposition des moules aux concentrations 2 et 4 mg L⁻¹, respectivement pour tous les colorants vis-à-vis au bac témoin (0,011, 0,0127 et 0,0127 mg L⁻¹) et où la variation des teneurs en nitrites (avant et après le test d'écotoxicité) est importante (0,069, 0,0478 et 0,0471 mg L⁻¹) pour les JT, BC et RE, respectivement.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que les colorants à partir d'une certaine concentration ont un effet sur l'excrétion azotée et cela par l'élévation des teneurs en nitrites.

Selon Arumugan *et al.* [274], l'oxyde nitrique et les nitrites, les produits finaux de leur oxydation, sont impliqués dans le système de défense des bivalves marins.

Dans notre cas d'étude, cette augmentation des teneurs en nitrite est dûe probablement à l'inhibition des enzymes impliquées dans leur synthèse, il s'agit entre autre de l'oxyde nitrique synthétase et de la NADPH-synthétase. L'activité permanente de ces enzymes prouve l'efficacité du système de défense et l'effet protecteur de la catalase contre les dommages causés par l'exposition à la pollution.

En effet, les xénobiotiques (organiques et inorganiques) sont connus par leur pouvoir à générer des molécules très réactives qui sont les ROS (Reactive Oxygen Species)

responsables d'altérations cellulaires et plus particulièrement à l'oxydation des composants cellulaires tels que l'ADN, les protéines et les lipides [188, 275].

Ainsi, une relation est inversement proportionnelle avec le temps du traitement par EF. En effet, la variation des teneurs en nitrite a connu une diminution dans les bacs des moules qui sont exposés au colorant traités (après le traitement par EF). Cette variation, dans le cas de la 1^{ère} dilution, est de l'ordre de 0,069, 0,0478 et 0,0428 mg L⁻¹ avant le traitement (t=0) pour les trois colorants testés JT, BC et RE, respectivement ; alors qu'elle est arrivée à 0,010, 0,0137 et 0,0070 mg L⁻¹ au bout de 80 min pour les mêmes colorants. Nous pouvons conclure donc que le traitement par EF a fait diminuer l'effet des colorants sur les excréments azotés en leurs minéralisant en CO₂ et H₂O.

5.4.3. Evolution des biomarqueurs de stress oxydant

5.4.3.1. Protéines totales

Le dosage des réserves protéiques allouées aux différentes fonctions de l'organisme va donc nous renseigner sur l'état physiologique global des animaux [276].

Les organismes exposés à la contamination chimique vont utiliser de l'énergie pour limiter l'altération physiologique causée par les substances présentes dans le milieu. Ainsi, la quantité d'énergie disponible afin d'assurer les fonctions vitales de l'organisme devient moins importante chez les organismes non exposés [276].

Pour cela, l'ensemble des résultats relatifs aux dosages des protéines totales aux niveaux de la chaire des moules après leurs expositions aux différentes concentrations des colorants et après leurs expositions aux différentes dilutions des colorants traités par le procédé EF sont regroupés dans les figures 5.51 et 5.52 ci-dessous.

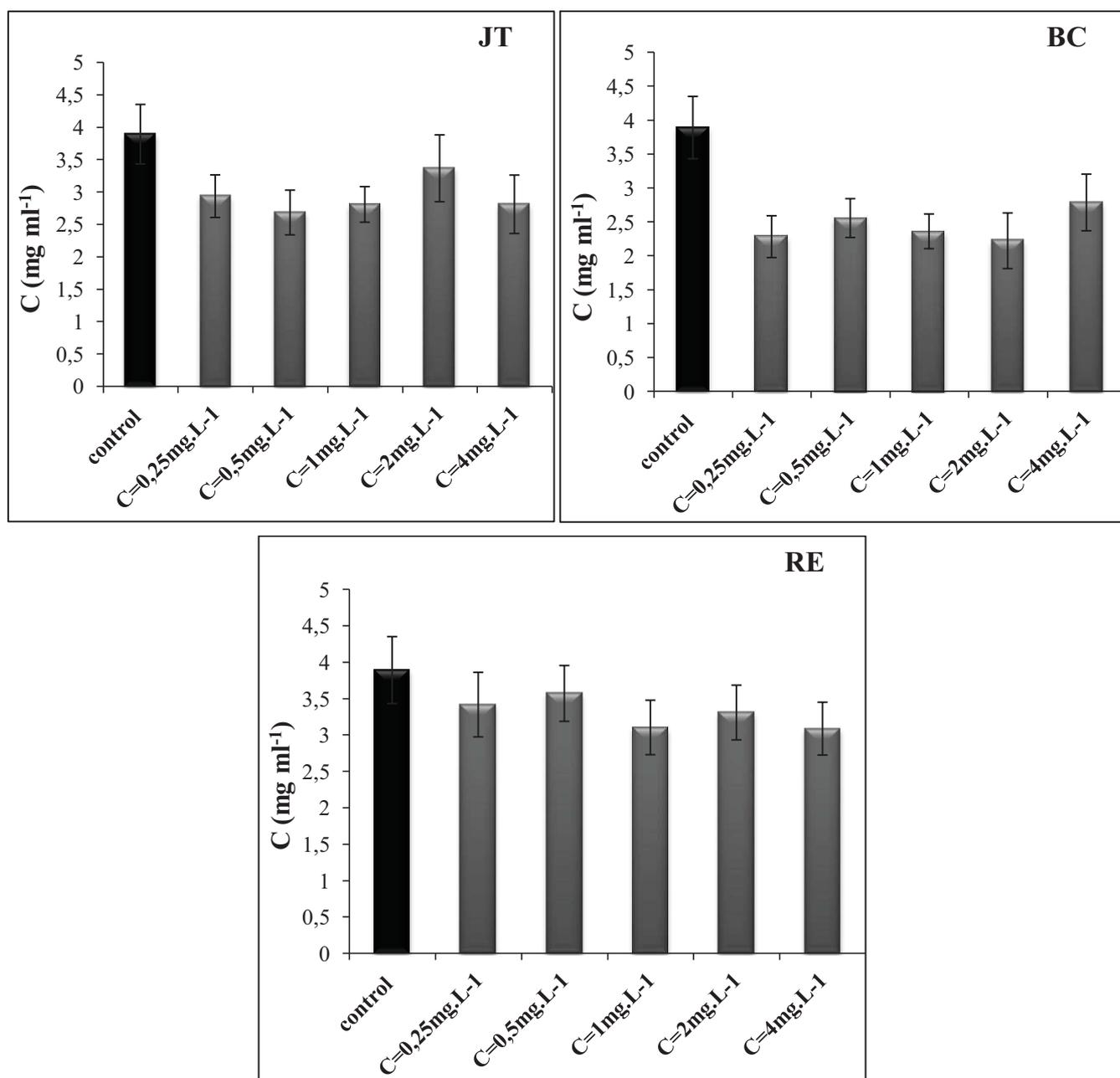


Figure 5.51 : Evolution des teneurs en protéines totales (la chair des moules) après l'exposition aux colorants (JT, BC et RE).

D'après la figure 5.51, l'effet de l'exposition des moules aux différentes concentrations des colorants sur la variation des concentrations en protéines aux niveaux des chairs de moules a été déterminée. D'une manière générale, les teneurs en protéines étaient influencées par l'exposition aux colorants pour les cinq concentrations testées. Les réserves protéiques étaient diminuées d'une façon plus ou moins importante selon les concentrations et le type de colorant.

Cas du JT : Une diminution plus ou moins importantes des taux de protéines est enregistrée sous l'effet des différentes concentrations de ce colorant (JT). Ainsi, l'exposition des moules à la concentration de 0,5, 1 et 4 mg L⁻¹ a induit une diminution significative des réserves protéiques par rapport au témoin (environ 4 mg protéines mL⁻¹). Elle varie entre 2,5 et 3 mg mL⁻¹. Cependant, après exposition à la concentration de 2 mg L⁻¹, les réserves protéiques semblent être moins affectées par rapport aux autres concentrations (plus de 3 mg protéines mL⁻¹)

Cas du BC : Une diminution importante des teneurs en protéines dans ce cas par rapport au témoin a été constatée. Une faible reprise des réserves protéiques est observée chez les individus précédemment exposés à 4 mg L⁻¹ du colorant. Pour cela, la teneur en protéines dans le bac témoin (4 mg mL⁻¹) a chuté (<2,5 mg mL⁻¹) après l'exposition aux différentes concentrations des colorants.

Cas de RE : Les réserves énergétiques n'ont pas été affectées considérablement par ce colorant malgré l'augmentation de sa concentration. La variation de la teneur en protéines n'a pas dépassé 0,5 mg mL⁻¹ (par rapport au témoin) pour toutes les concentrations (0,25-4 mg L⁻¹).

D'une manière générale, l'exposition de la moule d'eau de mer à différentes concentrations en colorant a entraîné des changements dans la physiologie de la moule, observable à travers les protéines et peuvent également perturber les systèmes enzymatiques de défense antioxydants.

La réponse tendra vers une diminution des réserves énergétiques (glycogène, lipides, protéines) suite à l'exposition au laboratoire ou *in situ* à différents types de contaminants [87]. Selon Mosleh *et al.* [297], la déplétion des protéines est une réponse de défense précoce face à un stress chimique. Ainsi, la déplétion des teneurs en protéines peut être attribuée au catabolisme des protéines comme réponse à la demande énergétique. Afin de surmonter la situation de stress, les organismes ont besoin d'une grande énergie et cette demande peut induire le catabolisme protéique, de plus la diminution des teneurs protéiques peut être due à la formation de lipoprotéines qui seront utilisées pour la réparation des dommages au niveau des cellules, des tissus et des organes.

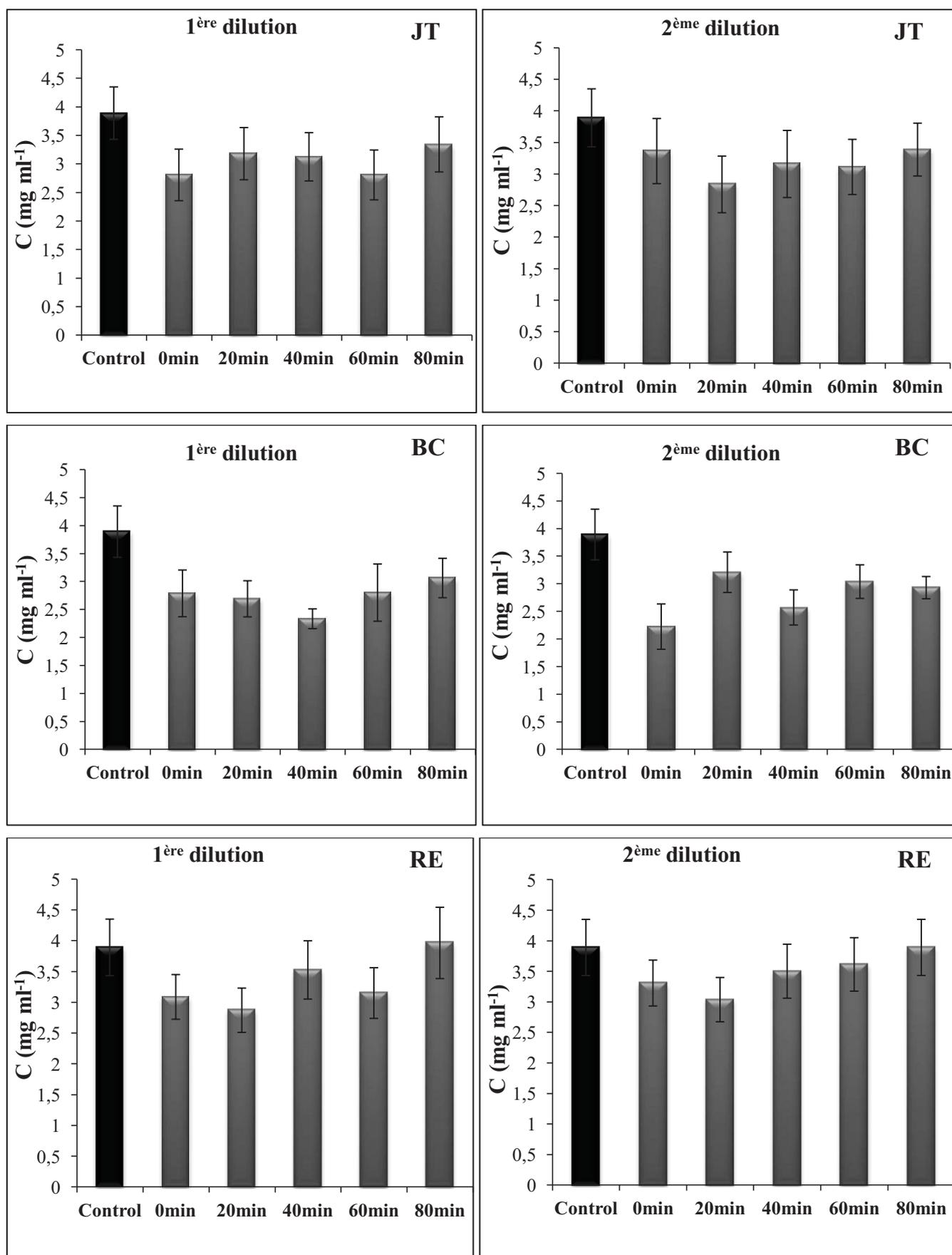


Figure 5.52 : Evolution des teneurs en protéines totales (la chair des moules) après l'exposition aux colorants traités par EF (JT, BC et RE).

Selon Letendre [196], les protéines sont oxydées par les ROS et les radicaux issus de la peroxydation des lipides, elles constituent une cible critique de l'action des radicaux libres, dans la mesure où l'altération de leur structure et de leur conformation peut entraîner une altération de leur fonction. Les groupements thiols sont en effet préférentiellement attaqués par les ROS, l'oxydation des résidus sulfhydryles peut donner lieu à des clivages ou des pontages au sein de la protéine. Les modifications structurales des protéines peuvent avoir plusieurs conséquences. Cela donne généralement lieu à des perturbations de divers processus cellulaires, notamment *via* l'inactivation des enzymes et l'altération des protéines membranaires impliquées dans les transports ioniques [185, 196].

Globalement, pour l'ensemble des tests, nous avons remarqué une déplétion dans les teneurs en protéines pour les trois cas étudiés.

Cas du JT : Les teneurs des réserves protéiques dans la chair des moules étaient toujours inférieures à celles des spécimens témoins pour les deux dilutions et en fonction du temps du traitement. Néanmoins, une légère augmentation dans la teneur en protéine est notée pour le temps de traitement 20, 40 et 80 min (1^{ère} dilution : entre 3 et 3,5 mg mL⁻¹) mais reste inférieure à celle du témoin (environ 4 mg mL⁻¹). Alors ce qui concerne la 2^{ème} dilution, les réserves protéiques étaient en diminution après 20 min du traitement puis nous avons constaté une légère augmentation progressive dans la teneur des protéines pour les autres cas (entre 3 et 3,5 mg de protéines mL⁻¹).

Cas du BC : Pour la 1^{ère} dilution, une diminution de la teneur en protéine après l'exposition au colorant traité par EF (20 et 40 min) puis une augmentation de celle-ci pour les cas restants (60 et 80 min). Par ailleurs, pour la 2^{ème} dilution, une variation non spécifique dans les réserves protéiques pour les cas étudiés mais la concentration reste toujours inférieure à celle du témoin (4 mg mL⁻¹)

Cas du RE : D'après les résultats montrés dans la figure 5.52C, il a été constaté une diminution dans les réserves protéiques après l'exposition au colorant avant et après le traitement (20 min) en comparant avec le témoin (3 mg mL⁻¹ à t = 0 et < 3 mg mL⁻¹ à t = 20 min). Puis une augmentation progressive de la concentration en protéines

après le test d'exposition au colorant traité (40, 60 et 80 min) est notée et idem pour la 2^{ème} dilution.

Ces résultats nous indiquent que les produits générés du traitement des colorants par EF n'engendrent aucun impact sur l'état physiologique des moules qui se traduit par le métabolisme interne des organes (réserves énergétiques). En conclusion, le traitement des colorants par EF a montré son efficacité et les sous-produits ne provoquent aucune perturbation physiologique chez les moules dans un premier temps.

5.4.3.2 Activité de la catalase

Plusieurs travaux relatent l'utilisation de la catalase comme biomarqueur de défense traduisant l'état de santé des organismes indicateurs [203, 278, 279].

En effet, de nombreuses recherches réalisées (*in vivo* et *in vitro*) ou *in situ*, optent pour l'utilisation de la catalase comme réponse précoce dans l'évaluation de l'état de santé des écosystèmes aquatiques.

- Dans les branchies

Les résultats relatifs au dosage de la catalase (CAT) chez les moules *M. galloprovincialis* dans les différents milieux d'élevages contaminés par le JT, le BC et le RE, à différentes concentrations sont représentés dans la figure 5.53.

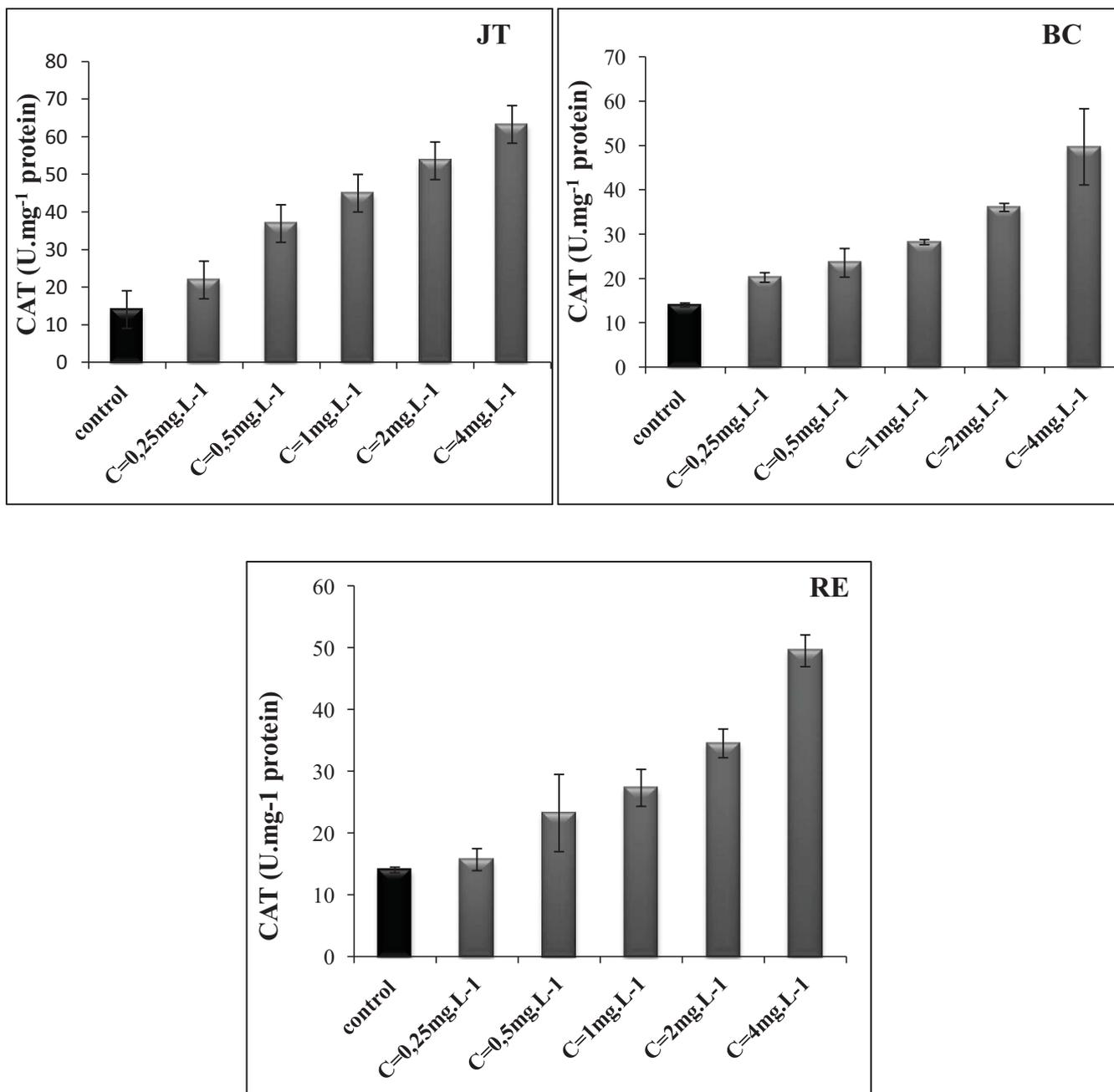


Figure 5.53 : Variation de l'activité CAT dans les branchies (comme biomarqueur de stress oxydant) des moules en fonction des concentrations des colorants (JT, BC et RE).

Nous pouvons noter que les essais de toxicité effectués dans le laboratoire sur le spécimen ont indiqué des effets significatifs exercés sur les branchies. Une corrélation positive, par exemple, a été notée entre la réponse (activité catalase) et les concentrations testées pour tous les colorants.

Dans le cas du JT : La plus forte activité catalase au niveau des branchies (65 U mg⁻¹ de protéines) est obtenue après l'exposition des moules à la plus grande

concentration de ce colorants (4 mg L^{-1}). Les organismes exposés à la concentration de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ont montré une activité catalase faiblement supérieure à celle des individus témoins. A partir de la concentration de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, des réponses enzymatiques nettes étaient obtenues et elles sont clairement supérieures à celle des témoins pour toutes les concentrations testées allant de $0,5$ à 4 mg L^{-1} .

Dans le cas du BC : La plus forte activité CAT est observée en présence de 4 mg L^{-1} (53 U mg^{-1} de protéines) comparativement aux témoins ($14,02 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines). Cependant, sous l'effet des concentrations de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, une légère augmentation de la réponse enzymatique s'est produite (20 U mg^{-1} de protéines) chez les moules contaminées par rapport aux témoins.

Dans le ca du RE : Sous l'effet des concentrations $0,25$, $0,5$, 1 et 2 mg L^{-1} , les activités catalase sont en progression linéaire. Signalons toujours que la plus forte activité catalase est mesurée sous l'effet de la plus forte concentration de 4 mg L^{-1} comparativement au témoin (52 U mg^{-1} de protéines).

En outre, il est à signaler que l'activité CAT est fortement induite sous l'effet du colorant JT en comparant avec les deux autres colorants tels que le BC et le RE. Cette augmentation d'activité enzymatique a suivi l'augmentation du taux de ROS provoqué par les colorants et a eu comme conséquence l'augmentation significative en valeur de CAT par rapport à celle du témoin.

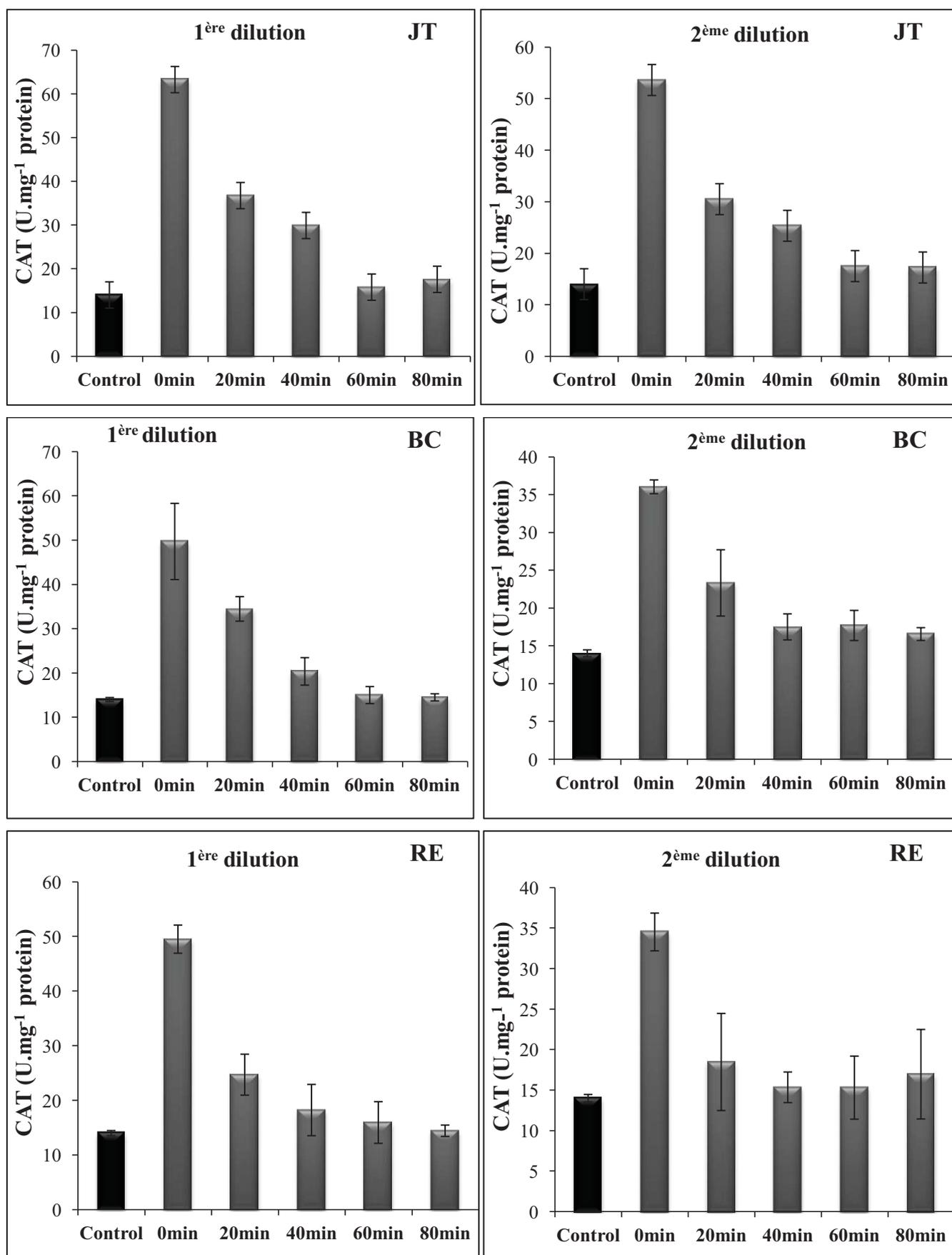


Figure 5.54 : Evolution de l'activité CAT au niveau des branchies (comme biomarqueur de stress oxydant) en fonction du temps de traitement par EF.

D'après la figure 5.54, les observations suivantes peuvent être perçues. En général, une relation inversement proportionnelle est notée entre la réponse catalase et le temps du colorant traité par EF.

Cas de JT : Une diminution remarquable et exponentielle de l'activité catalase en fonction du temps du traitement pour les deux dilutions par rapport à l'état initiale (0 min) d'où cette activité qui a chuté progressivement de 65 (0 min) jusqu'à 18 U mg⁻¹ de protéines (80 min) pour la 1^{ère} dilution et de 55 (0 min) jusqu'à 19 U mg⁻¹ de protéines (80 min) pour la 2^{ème} dilution. Cette dernière (à 80 min) est proche de celle trouvée dans le cas témoin (14 U mg⁻¹ de protéines).

Cas du BC : L'activité catalase dans les branchies des moules tendra vers la diminution d'une manière harmonieuse suite à l'exposition aux différents colorants traités à des temps bien définis comparativement à l'état initiale. En plus, la réponse enzymatique obtenue sous l'effet du colorant traité pendant 80 min (14 et 15 U mg⁻¹ de protéines pour la 1^{ère} et la 2^{ème} dilution, respectivement) par EF est très proche de celle du témoin (14 U mg⁻¹ de protéine).

Cas du RE : Les mêmes observations ont été enregistrées pour ce colorant. La réponse mesurée chez les organismes subissant une exposition du colorant non traité est de l'ordre de 50 et 35 U mg⁻¹ de protéines pour la 1^{ère} et la 2^{ème} dilution, respectivement. Elle a diminué jusqu'à 14 et 15 U mg⁻¹ de protéines. Ces deux dernières restent très proches de la valeur trouvée dans le cas du témoin.

La réduction de l'activité CAT en fonction du temps d'électrolyse a mis en évidence d'une manière indirecte la diminution de la concentration des colorants après le traitement par le procédé EF. Et par voie de conséquence, l'effet exercé par ces polluants sur les branchies des moules a commencé à disparaître. En outre, la probable existence des sous-produits générés dans la solution pendant le traitement par EF indique que ces derniers n'ont pas induit un stress oxydatif au niveau des branchies des moules. Ceci peut être attribué à leurs instabilités ou leurs teneurs faibles dans la solution traitée.

○ Dans les muscles adducteurs

Un autre organe ciblé pour évaluer son activité catalase est le muscle adducteur qui sert à fermer et ouvrir la coquille. Les résultats issus du dosage de la réponse enzymatique (activité CAT) au niveau du muscle adducteur de la moule sont graphiquement représentés dans la figure 5.55.

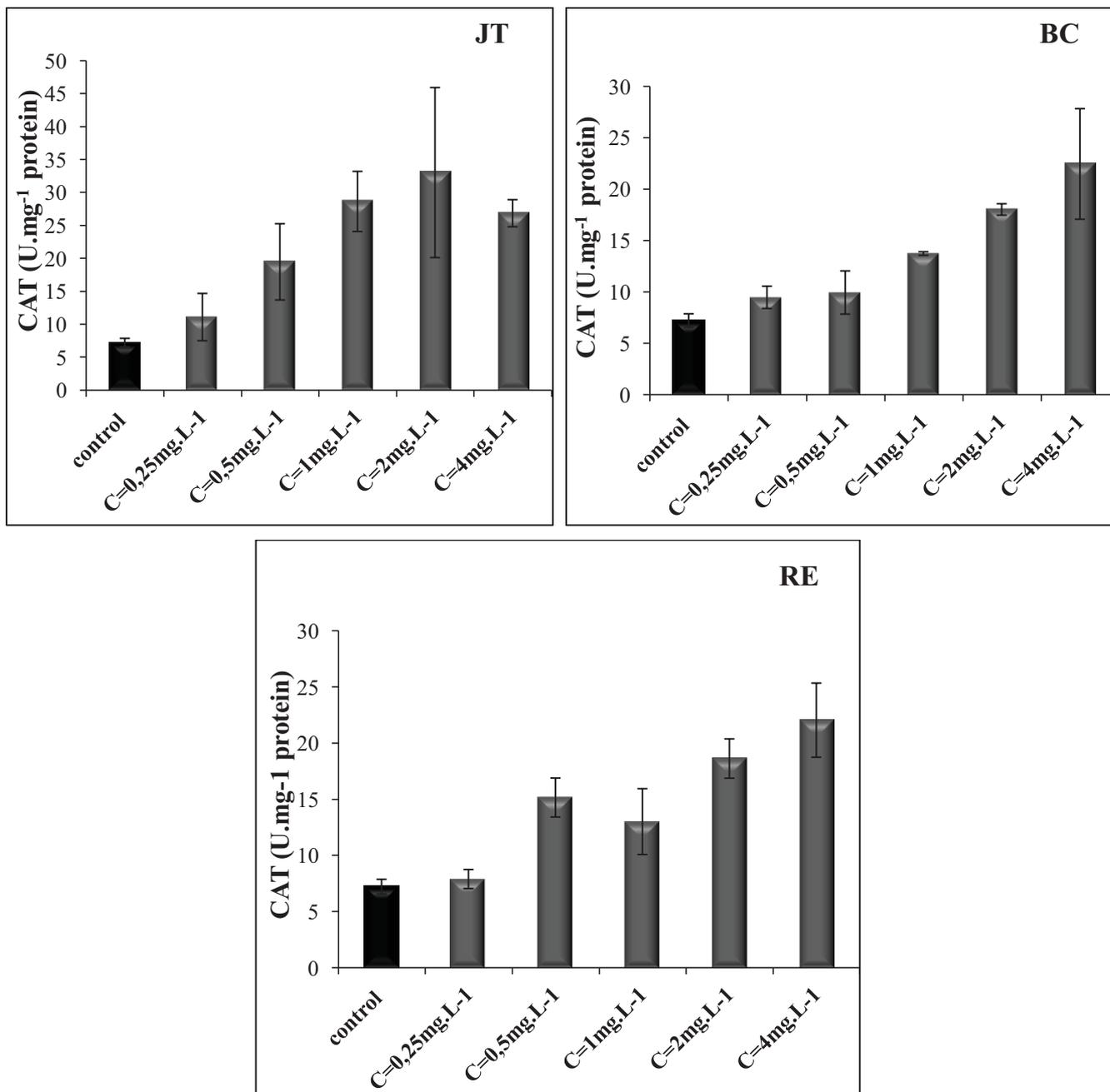


Figure 5.55 : Variation de l'activité CAT dans les muscles adducteurs (comme biomarqueur de stress oxydant) des moules en fonction des concentrations des colorants (JT, BC et RE).

Selon la figure 5.55, l'activité enzymatique des organismes tests après leur exposition aux différentes teneurs des colorants suit une progression positive en fonction de l'ensemble des concentrations testées.

Cas du JT : L'augmentation continue de la réponse enzymatique au niveau du muscle adducteur est observée dont la plus grande induction de cette dernière (activité CAT) est relevée chez les moules exposées pendant 3 jours à une concentration de l'ordre de 2 mg L^{-1} (35 U mg^{-1} de protéines).

Cas du BC : Après 3 jours d'exposition, il a été observé que l'activité catalase chez les spécimens tests évolue d'une manière croissante en fonction des concentrations et elles sont supérieures avec celles obtenues chez les spécimens témoins (7 U mg^{-1} de protéines), où la plus grande induction est enregistrée pour la concentration de 4 mg L^{-1} (23 U mg^{-1} de protéines).

Cas du RE : les mêmes réponses observées pour ce colorant où l'induction enzymatique suit une relation exponentielle en fonction des concentrations testées. Les organismes exposés à la concentration de 4 mg L^{-1} ont montré une activité catalase importante (22 U mg^{-1} de protéines au niveau du muscle adducteur) par rapport aux autres concentrations et aux témoins ($7,2 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines).

En plus, l'induction enzymatique s'est trouvée dépendante de la nature du colorant. Cette dernière relevée suite à l'exposition des spécimens au colorant JT est nettement supérieure (35 U mg^{-1} de protéines) aux inductions dues à BC et RE (22 et 23 U mg^{-1} de protéines, respectivement) pour les fortes concentrations (4 mg L^{-1}). Ainsi que, les inductions enzymatiques mesurées au niveau des branchies sont beaucoup plus importantes par rapport à celles mesurées au niveau des muscles adducteurs, ceci pour tous les colorants testés.

À la lumière de ces résultats, la réponse enzymatique induit sous l'effet des colorants est probablement justifiée par la production des espèces d'oxygène oxydantes (ROS) en provoquant le déclenchement du système de défense antioxydant. Cependant, le niveau de cette induction est moins important dans cet organe par rapport aux branchies, ce qui peut être dû aux sites (organes) d'attaques qui sont préférentiels par les colorants d'une part, et la réaction plus rapide et intense de l'oxygène avec les xénobiotiques dans le système respiratoire au niveau des branchies, d'autre part.

L'évolution des activités catalase au niveau des muscles adducteurs des individus tests pour le cycle de contamination par les colorants traités par EF à différents temps est représentée dans la figure 5.56.

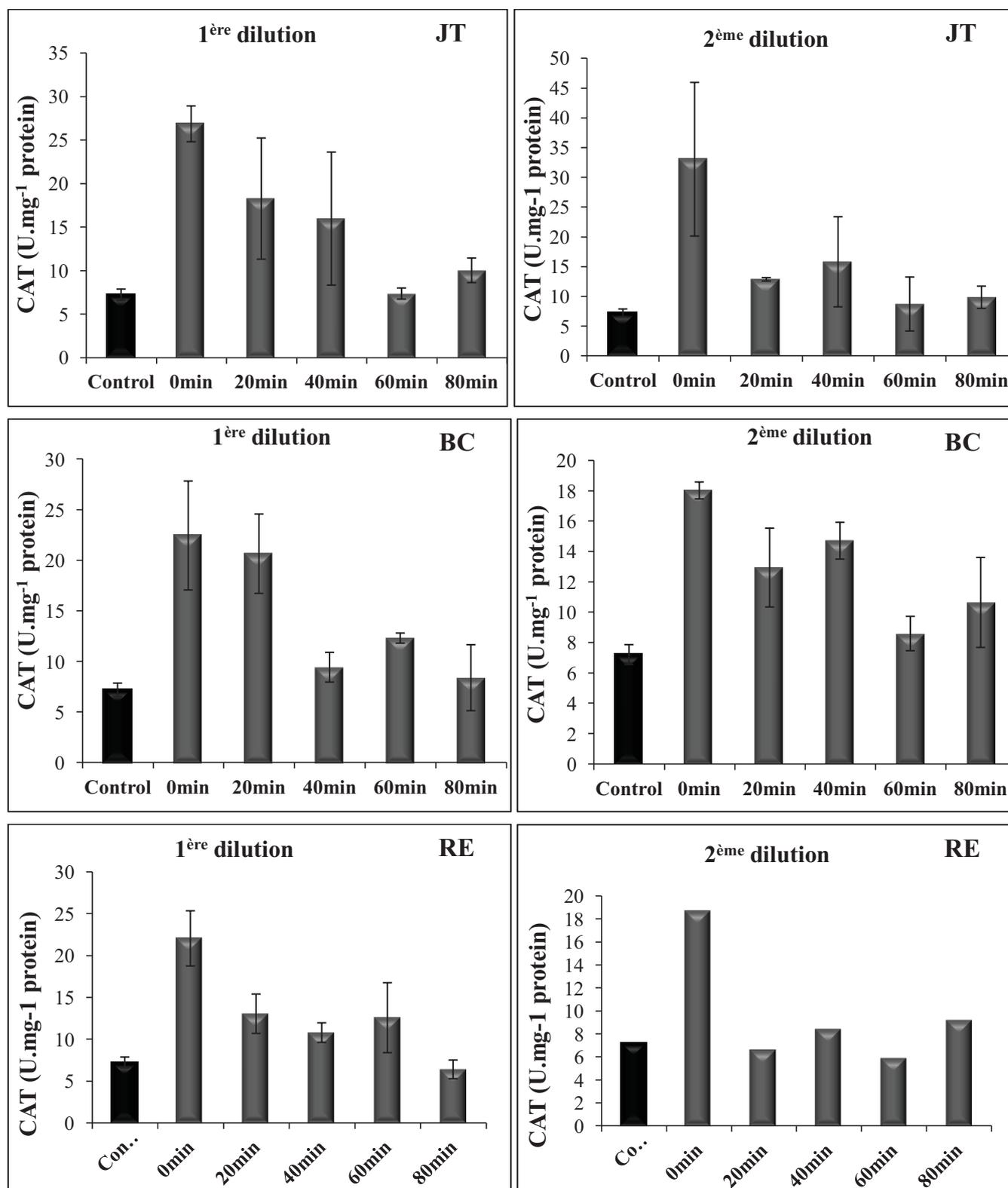


Figure 5.56 : Evolution de l'activité CAT au niveau du muscle adducteur (comme biomarqueur de stress oxydant) en fonction du temps de traitement par EF.

Les réponses enzymatiques des moules présentées dans la figure 5.56 varient en fonction du temps de traitement du colorant testé. En général, une diminution de l'activité catalase est observée chez les individus testés au niveau de cet organe pour les trois cas étudiés ainsi que pour les deux dilutions.

Cas du JT : Une chute importante de l'activité catalase est mesurée après l'exposition des individus tests au colorant traité en 20 min en comparant avec l'état initial (exposition au colorant sans traitement) (de 34 à 14 au bout de 20 min) U mg^{-1} de protéines) pour la 1^{ère} dilution. Cependant, elles demeurent proches du témoin après exposition aux autres colorants traités à différents temps ($\sim 7,5 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines). Par ailleurs, pour la 2^{ème} dilution, une diminution significative de la réponse enzymatique est mesurée de 27,5 (0 min) jusqu'à 9 (80 min) U mg^{-1} de protéines.

Cas du BC : Une faible diminution de l'activité catalase, dans le cas de la 1^{ère} dilution, est enregistrée sous l'effet du colorant traité pendant 20 min (20 U mg^{-1} de protéines) comparativement à celle de colorant non traité ($22,5 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines), puis une diminution considérable de cette réponse est observée après l'exposition au colorant traité pendant 80 min ($\sim 8 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines) qui est proche aux témoins ($7,5 \text{ U mg}^{-1}$ de protéines). Dans le cas de la 2^{ème} dilution, la diminution de la réponse enzymatique est remarquée pour tous les individus tests exposés au colorant traités à différents temps par EF. Néanmoins, une faible augmentation de cette dernière est constatée dans le cas de colorant traité pendant 40 min et ceci par rapport au cas précédent de la même série d'exposition.

Cas du RE : les mêmes remarques ont été soulevées concernant la diminution de l'activité catalase dans les deux séries de contamination (1^{ère} et 2^{ème} dilution). La plus faible induction de l'activité catalase est de l'ordre de 6 et 8 U mg^{-1} de protéines, ces deux valeurs sont proches de la valeur mesurée dans le cas du témoin.

Les organismes exposés aux colorants traités par EF n'ont subi aucun effet de stress sur les muscles adducteurs qui se traduit par les faibles inductions de la réponse enzymatique responsable de la défense antioxydante. Ceci est probablement dû à l'élimination des colorants par EF d'une part et de la non toxicité des sous-produits intermédiaires générés au cours du traitement, d'autre part.

Discussion :

Sur la base de nos résultats, une corrélation positive a été faite entre la concentration des colorants testés et le niveau d'induction de l'activité enzymatique CAT au niveau des branchies et des muscles adducteurs des moules « *Mytilus galloprovincialis* ». De plus, le degré de l'activité CAT est important dans les branchies que dans les muscles adducteurs. Par ailleurs, l'induction de cette réponse a été en décroissance lorsque les spécimens tests ont été exposés aux solutions colorées traitées par le procédé EF. Ce qui indique que la solution traitée n'a pas d'effet provoquant le stress oxydatif.

Rappelons, d'après des études faites que l'activité catalase nous renseigne sur le degré d'altération de la cellule. Ainsi, elle augmente chez les espèces indicatrices de la pollution exposées à des polluants organiques et métalliques [280].

Les biomarqueurs de défense comme la catalase sont de plus en plus employés dans divers programmes de recherches et en utilisant différentes espèces indicatrices de pollution.

Cependant, très peu de travaux ou d'études ont traité les biomarqueurs de défense induits par les polluants organiques notamment les colorants. En effet, plusieurs auteurs ont remarqué une induction de cette enzyme par le benzo[a]pyrene [281], par le Malathion (pesticide organophosphoré) [282], par le Phénanthrène (Hydrocarbure Polycyclique Aromatique) [283], par le lindane [284], par les PAH et les OC(les organochlorés) [285, 286].

De même, nos résultats sont comparables à ceux de Rajkumar et John Milton [287], d'où l'activité de l'enzyme antioxydant CAT augmente au niveau des chairs des *Perna viridis* sous l'effet des différentes concentrations de quelques métaux lourds. Ainsi, Géret *et al.* [288] ont montré que le cuivre et le cadmium affectent les systèmes antioxydants, ils provoquent une augmentation de la peroxydation lipidique chez *Crassostrea gigas*, *Mytilus edulis* et *Crassostrea virginica* [288].

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux polluées dont l'objectif principal est d'étudier et de comparer les performances de deux procédés électrochimiques, l'Electro-Fenton (EF) et l'Electrocoagulation (EC). Les résultats obtenus dévoilent que ces deux procédés sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par les colorants organiques synthétiques utilisés par les industries algériennes.

Cas d'Electro-Fenton (EF)

Le procédé d'Electro-Fenton a montré une efficacité très significative d'élimination de trois colorants jaune titan (JT), bleu cibacette (BC) et rouge érionyl (RE). Le pouvoir oxydant très élevé de ces radicaux ainsi que leur réactivité *vis-à-vis* des substances organiques conduisent dans la plus part du temps à leur minéralisation quasi-totale. Généralement, les paramètres tels que la concentration de H_2O_2 , le pH, l'intensité du courant, la concentration du support électrolytique et sa nature influencent de manière variable l'efficacité du traitement des colorants par EF. L'étude de l'effet de ces paramètres nous informe d'une façon claire que :

- Le peroxyde d'hydrogène est la source principale des radicaux d'hydroxyle ($\cdot OH$) et sa variation mène à obtenir une concentration de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ favorable à la dégradation des trois colorants. Néanmoins, l'excès de H_2O_2 , n'améliore pas la dégradation de ces colorants.
- Le processus d'EF dépend fortement du pH initial de la solution dont la meilleure efficacité de la dégradation a été obtenue en milieu acide (pH=3), qui correspond à la prédominance de la forme fer ferreux (Fe^{2+}) et à la stabilité de peroxyde d'hydrogène (réaction fenton est favorable).
- L'intensité du courant montre son effet positif sur le traitement des colorants lorsque sa valeur augmente de 0,05 à 0,3 A (~80% de dégradation pour les trois colorants).
- Un effet remarquable sur l'efficacité du traitement par l'augmentation de la concentration initiale des colorants de 10 à 50 mg L^{-1} (~80% de dégradation). Au-delà, la dégradation des colorants est proportionnellement défavorable.

- Peu d'influence a été noté quand la concentration du support électrolytique accroît de 0.5 à 4 g L⁻¹, alors que sa nature est comptée considérablement influençable et surtout avec l'utilisation de NaCl et KCl (NaCl : 95, 92 et 88%, KCl : 90, 90 et 71% pour le JT, BC et RE, respectivement).
- Le couple Pt/feutre de carbone est apparu très efficace par rapport au couple acier/acier inoxydable (plus de 80% durant 60 min d'électrolyse).

L'étude cinétique de la dégradation des trois colorants montre que la vitesse d'oxydation est fortement accélérée et améliorée avec l'intensité du courant et la concentration de H₂O₂. Ceci semble être dû à la présence des catalyseurs générés et aux radicaux libres ([•]OH) produites en quantités importantes.

Les résultats de l'étude de la minéralisation des trois colorants (pris individuellement) ont montré que le COT diminue exponentiellement, ce qui prouve que la capacité de cette technique, pour dépolluer les eaux contaminées par la matière organique, est importante. En effet, les taux de minéralisation obtenus après 4,50 h d'électrolyse, dans le cas du couple acier/acier inoxydable, étaient de 80, 79 et 90% et dans le cas du couple Pt/feutre de carbone étaient plus de 90% pour les trois colorants JT, BC et RE, respectivement.

Les résultats de l'analyse CLHP montrent la génération des intermédiaires aromatiques et des acides carboxyliques (acétique, oxalique, formique, ascorbique et glyoxylique) lors de la dégradation de JT et RE. En outre, l'identification de quelques intermédiaires aromatiques de ces deux colorants s'est effectuée par l'analyse CL-MS qui a permis par la suite de proposer deux mécanismes généraux de dégradation de JT et RE.

La consommation énergétique est liée d'une manière différente aux paramètres expérimentaux. Les résultats ont montré qu'elle est proportionnelle aux intensités du courant et du pH, alors qu'elle diminue en fonction de la concentration de H₂O₂.

Cas d'Electrocoagulation (EC)

Les essais montrent que le procédé d'EC, confectionné avec des électrodes en aluminium, est aussi efficace pour l'élimination des colorants. En effet, la meilleure efficacité est obtenue à pH variant entre 6 et 7. Généralement, l'élimination des

colorants dans l'eau semble être gouvernée par les mécanismes suivants qui sont en relation étroite avec le pH :

- Pour les faibles valeurs du pH (3 à 5), le mécanisme de neutralisation des charges prédomine et n'assure qu'une faible élimination ;
 - Les valeurs du pH qui varient entre 6 et 7, indiquent que le mécanisme le plus probable est celui de la sweep coagulation. En effet les cations (Al^{3+}) formés *in situ* neutralisent les macromolécules contribuent avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ à la formation d'hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$).
 - Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité du courant améliore légèrement l'efficacité du traitement alors que la concentration initiale des colorants est un facteur favorisant l'élimination de ces derniers qui est dû à la forte probabilité de collisions entre les molécules en forte concentration qu'à faible concentration.
- L'étude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a montré que le mécanisme d'adsorption a suivi fortement la réaction du pseudo-second ordre que celle du premier ordre et celle du modèle de Elovich. L'augmentation de la température contribue positivement à l'augmentation de la vitesse d'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour l'ensemble des cas d'adsorption.
- La caractérisation des floccs, formés au cours du traitement, par analyse IFTR révèle clairement l'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium par l'apparition des bandes des groupements et des liaisons dans les spectres. Ainsi que la morphologie microscopique de ces floccs, est bien observée par le MEB.
- La consommation énergétique par ce procédé est proportionnelle à la fois à l'intensité du courant appliqué et à la concentration du colorant mise en solution. Cette consommation reste inférieure à celle du procédé d'Electro-Fenton.
- La méthode du plan d'expérience est apparue appropriée pour l'optimisation des conditions opératoires du traitement par EF et EC (pH, concentration de H_2O_2 et le temps d'électrolyse) pour une meilleure dégradation des colorants DY9 et une consommation minimale d'énergie du procédé. Le plan de DOHLERT a été appliqué avec succès dans l'établissement de deux modèles quadratiques pour les deux

réponses (taux de dégradation et consommation énergétique). L'évaluation de la qualité des deux modèles postulés a permis de savoir que le modèle de DOHLERT représente bien les résultats expérimentaux. Les valeurs des réponses calculées par les modèles concordent avec les valeurs expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 ont confirmé leur adéquation. Ainsi les courbes isoréponses et surface de réponses (3D) nous ont permis de localiser bien la zone optimale limitée par les conditions opératoires étudiées.

- L'ensemble des résultats obtenus a montré une corrélation positive entre l'activité de la catalase, dans les branchies des moules, et la concentration des colorants dans l'eau; par l'induction rapide de la réponse enzymatique. Le degré de cette induction enzymatique dépend aussi de la nature du polluant dont il a été constaté qu'elle est plus importante quand les spécimens sont exposés au colorant JT qu'aux autres colorants. Ainsi que la réduction de cette activité en fonction du temps de traitement par EF a révélé la diminution en concentration des molécules colorantes dans la solution ou l'inexistence d'autres espèces de provocation de stress oxydant. Nos résultats peuvent valider l'utilisation de l'activité de la catalase comme biomarqueur du stress oxydant dans les moules pour connaître l'impact de l'eau colorée traité par EF sur les espèces aquatiques.

Arrivé à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être complété. Pour cela nous envisageons d'entamer les points de recherche suivant :

- La dégradation de la pollution en système binaires et ternaires
- La complexité du milieu à dépolluer par différents types de contaminants pour rapprocher des conditions réels (matrice métaux/substances organiques).
- Le couplage de différents systèmes électrochimiques (Electro-Fenton/Electrocoagulation, Electrocoagulation/Electroflotation)
- L'intégration d'autres biomarqueurs du stress oxydant (taux lipidique de la peroxydation estimée par malondialdéhyde, l'activité du superoxyde dismutase, glutathion peroxydase) en utilisant d'autres espèces indicatrices de la pollution (bactéries, algues, poissons).

- L'étude des biomarqueurs spécifiques qui peuvent nous informer sur la qualité de l'eau traitée par les procédés électrochimiques d'oxydations avancées avant leur rejet dans les écosystèmes aquatiques (milieux récepteurs).

REFERENCES

1. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. et Oturan M.A., "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process". *Environmental Chemistry Letters.*, 1, (2003a), 38–44.
2. Edelahi, M. C., « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées», Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
3. Bouafia, S., « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction Fenton : application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, université Saad Dahlab (Blida), (2010).
4. Guivarch, E. Z., « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton », Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
5. Arslan, I., "Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation", *Journal of Hazardous Materials.*, 85(3), (2001), 229–241.
6. Saiba, A., Kourdali, S., Ghernaout, B. et Ghernaout, D. "In *Desalination*, from 1987 to 2009, the birth of a new seawater pretreatment process: Electrocoagulation—an overview", *Desalination and Water Treatment.*, 16, (2010), 201–217
7. Brillas, E., Casado J., "Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment", *Chemosphere.*, 47, (2002), 241–248.
8. Merouani, D.R., « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)», Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie (2011).
9. Ben Mansour, H., Mosrati, R., Corroler, D., Bariller, D., Ghedira, K., Bariller D. et Chekir- Ghedira, L., "In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives", *Environmental Toxicology and Chemistry.*, 28, (2009a), 489–495.
10. Ben Mansour H., Boughzala, O., Dorra Dridi, D., Bariller, D., Chekir- Ghedira, L. et Mosrati, R., « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », *Journal of Water Science.*, 28(3), (2011), 209–238.
11. Zollinger H., "Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments", 2nd ED. VCH, Zürich, (1991).

12. Flandrin-Bletty, M., «Technologie et chimie des textiles», 2^{ème} Editions CEPADUES, Toulouse, (1991).
13. Majault, J., « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, (1961).
14. Capon, M., Courilleu, V. et Valtte, C., « Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique », Nantes, (1999). ISBN 2-9502444-2-4.
15. Christie R.. "Colour chemistry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, (2001).
16. Seyewetz, A. et Sisley, P., « Chimie des matières colorantes artificielles», Libraires de l'Académie de Médecine, Paris Masson (Éditeur), France, (1896).
17. Defosse, R., « Colorants et pigments », Techniques d'ingénieur, A3233, p : 2–3.
18. Levisalles, J., Castro, B., Caubère, P. et Josefowicz, M., « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes», Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, (1974), 232-235.
19. Tafer, R., « Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque) », Mémoire de Magister, Université Mentouri–Constantine, (2007).
20. Lemonnier, M. et Viguier, M., «Les textiles et leur entretien», Editions Jacques Lanore, Paris, 7e, (2002).
21. Brossard, I., «Technologie des textiles», 4^{ème} Edition DUNOD, Paris, (1970).
22. Abouzaid, A. « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile», Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
23. Desoille, H., Scherrer, J. et Truhauter, R., «Précis de médecine du travail», 5ème Edition Masson, (1987).
24. Brown, M.A. et Devito, S.C, "Predicting azo dye toxicity", Critical Review in Environmental Science and Technology., 12, 3, (1993), 405–414.
25. Tsuda, S., Matsusaka, N. et Madarame, H., "The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds", Mutation Research., 465, (2000), 11–26.
26. Evans, M.G., George, P. et Uri, N., "The $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$ complexes", Trans faraday soc., 45, (1949), 230–236.
27. Norseth, T., «The carcinogenicity of chromium», Environmental Health Perspectives., 15, (1981), 255–270.

28. Chen, B.Y., "Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose response analysis". *Process Biochemistry*, 41, (2006), 1529–1538.
29. Golka, K., Kopps, S. et Myslak, Z.W., "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability", *Toxicology Letters.*, 151, (2004), 203–210.
30. Alves de Lima, R.O., Bazo, A.P., Favero S.D.M., Rech, C.M., De Palma O. D. et Umbuzeiro, A. G., "Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source", *Mutation Research.*, 626, (2007), 53–60.
31. Poots, V.J.P., McKay, G. et Heal, J.J., "Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II", *Journal of Water Wood Research.*, 10, (1978), 926–935.
32. Asfour, H.M., Nasar, M.M. et Pinto, N.G., "Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon", *Langmuir.*, 15, (1985), 5997–6003.
33. Willmott, N.J., Guthrie, J.T. et Nels, G., "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent", *Journal Society Dyers Colourists.*, 114, (1998), 38–41.
34. Yuseuf, R.O. et Sonibare, J.A., "Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications", *Global Nest International Journal.*, 6, (2004), 212–221.
35. Manahan, S.E., "Environmental chemistry", 6^{eme} ED, Lewis publisher, USA (1994).
36. Mills, C., Bull, R.J. et Cantor, K.P., « Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable », *Rapport d'un groupe d'experts, Maladie Chronique, Canada*, 19, (1998).
37. Utrera-Hidalgo, E., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Ferro-Garcia, M. et Carrasco-Marin, F., "Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes", *Carbon.*, 30, (1992), 107–111.
38. Raghavacharya, C., "Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies", *Chemical Engineering World.*, 32 (1997) 53–54.
39. Ravanchi, M., Kaghazchi, T. et Kargari, A., "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", *Desalination.*, 235, (2009), 199–244.

40. Van-Derbruggen, B. Lejon, L. et Vandecasteele, C., "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes", *Environmental Science and Technology.*, 37(17), (2003), 3733–3738.
41. Amokrane, A., Comel, C. et Veron, J., "Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation", *Water Research.*, 31, (1997), 2775-2782.
42. Murati, M., « Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Méso-trione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France, (2013).
43. Vendevivere, P.C., Bianchi, R. et Verstraete, W., "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, 72, (1998), 289–302.
44. Zouboulis, A., Chai, X. et Katsoyiannis, I., "The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates", *Journal of Environmental Management.*, 70 (2004) 35–41.
45. Eckenfelder, W.W., "Chemical oxidation", in: W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth (Eds.), *Technomic Publishing Company Inc.*, Lancaster, c., (1992), 1–10
46. Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M. et De Heyder, B., "Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge", *Journal of Hazardous Materials.*, 98, (2003), 91–106.
47. Cho, B.P., Yang, T. et Blankenship, L.R., "Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green", *Chemical Research in Toxicology.*, 16, (2003), 285–294.
48. Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C. et Larroche, C., "Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review", *Water Research.*, 42, (2008), 1325–1341.
49. Min, B., Evans, P.J., Chu, A.K. et Logan, B.E., "Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors". *Water Research.*, 38, (2004), 47–60.
50. Butler, R., Ehrenberg, S., Godley, A.R., Lake, R., Lytton, L. et Cartmell, E., "Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor", *Science of The Total Environment.*, 366, (2006), 12-20.
51. Ohlen, K., Chang, Y.K., Hegemann, W., Yin, C.R. et Lee, S.T., "Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor", *Chemosphere.*, 58, (2005), 373–377.
52. Guieysse, B., Bernhoft, I., Andersson, B.E. , Henrysson, T., Olsson, S. et Mattiasson, B., "Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a

- packed-bed biofilm reactor”, *Applied Microbiology and Biotechnology.*, 54, (2000), 826–831.
53. Glaze, W. H., Kang, J. W. et Chapin, D. H., “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”, *Ozone Science and Engineering.*, 9, (1987), 335–352.
54. Haddou, M., « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, (2010).
55. Buxton, G.V., Grennstock, C.L., Helman, W.P. et Ross A.B., “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data.*, 17, (1988), 513–886.
56. Janzen, E. G., Kotake, Y. et Hinton, R.D., “Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN type spin traps”, *Free Radical Biology and Medicine.*, 12, (1992), 169–173.
57. Brillas, E., Sires, I. et Oturan, M.A., “Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry”, *Chemical Reviews.*, 109, (2009), 6570–6631.
58. Ambuludi, S. L., « Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique », Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2012).
59. Oturan, M.A., Oturan, N. et Aaron J.J., « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée ». *Actualité Chimique.*, 277-278, (2004), 57–64.
60. Trabelsi, S., « Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne “Jebel Chakir” », Thèse de doctorat, Université de Carthage, Tunisie, (2012).
61. Zaviska, F., Drogui, P., Mercier G. et Blais J.F., « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Journal of Water Science.*, 22, 4, (2009), 535–564.
62. Sievers, M., “Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*”, Wilderer (Ed), 4, 13, (2011), 377–408.

63. Szpyrkowicz¹, L., Juzzolino, C. et Santosh, N. k., "A comparative study on oxidation OF disperse dyes BY electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent", *Water Research.*, 35, 9, (2001), 2129–2136.
64. Kurbus, T., Majcen, A, Marechal, L., Brodnjak, D. et Ina, V., "Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes", *Dyes and Pigments.*, 58, (2003), 245–252.
65. Shu, H.Y. et Chang, M.C., "Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes", *Dyes and Pigments.*, 65, (2005), 25–31.
66. Im, J.K., Cho, I.H., Kim, S.K. et Zoh, K.D., "Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design", *Desalination.*, 285, (2012), 306–314.
67. Lidija, C., Davor, L., Suzana, Š. et Ivana B., "Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol–gel TiO₂ films", *Journal of Alloys and Compounds.*, 604, (2014), 309–316.
68. Gutowska, A., Kałuzna-Czaplińska, J. et Jozwia, W.K., "Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution", *Dyes and Pigments.*, 74, (2007), 41–46.
69. Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study", *Separation and Purification Technology.*, 48, (2006), 297–303.
70. Florenza, X., Solano, A. M. S., Centellas, F., Martínez-Huitle, C. A., Brillas, E. et Garcia-Segura, S., "Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and product", *Electrochimica Acta.*, 142, (2014), 276–288.
71. Cai, M. Q., Wei, X. Q., Song, Z. J. et Jin, M. C., "Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry.*, 22, (2015), 167–173.
72. Persin, F. et Rumeau, M., « le traitement électrochimique des eaux et des effluents », *Tribune de l'eau.*, 42, 539, (1989), 45–56.
73. Gherardini, L., Michaud, P.A., Panizza, M., Comninellis, C., N. Vastistas, "Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for water treatment", *Journal of the Electrochemical Society.*, 148, (2001), 78–82.
74. Dirany, A., « Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement », Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2010).

75. Janssen, L. J. et Koene, L. "The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection", *Chemical Engineering Journal.*, 85, (2002), 137–146.
76. Bonfatti, F., Ferro, S., Lavezzo, F., Malacarne, M., Lodi, G. et De Battista, A., "electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat.II: role of activz chlorine mediation", *Journal of the Electrochemical Society.*, 147, (2000), 592–596.
77. Rodgers, J.D., Jedral, W. et Bunce, N.J., "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols", *Environmental Science & Technology.*, 33, (1999), 1453–1457.
78. Feng, J., Houk, L.L., Johnson, D.C., Lowery, S.N. et Carey, J.J., "Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone", *Journal of the Electrochemical Society.*, 142, (1995), 3626–3631.
79. Polcaro, A. M., Palmas, S., Renoldi, F. et Mascia, M., "On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry.*, 29, (1999), 147–151.
80. Comninellis, C. et Nerini, A., "Absent and the chlorinated aliphatic acids formed are further oxidized to CHCl₃ which escapes with the evolved gases during electrolysis" *Journal of Applied Electrochemistry.*, (1995), 25–23.
81. Wink, D.A., Wink, C.B., Nims, R.W. et Ford, P.C., "Oxidizing intermediates generated in the Fenton Reagent: kinetic arguments Against the intermediacy of the hydroxyl radical", *Environmental Health Perspectives.*, 102, (1994), 11–15.
82. Laat, D. J., Gallard, H., Ancelin, S. et Legube, B., "Comparative study of the oxidation of a trazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/ H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H₂O₂", *Chemosphere.*, 39, (1999), 2693–2706.
83. Qiang, Z., Chang, J.H. et Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes", *Water Research.*, 37, (2003), 1308–1319.
84. Chou, S.S., Huang, Y.H. et Lee S.N., "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method", *Water Research.*, 33, 3, (1999), 751–759.
85. Saltmiras, D.A. et Lemley, A.T., "Degradation of ethylene Thiourea (ETU) with three Fenton treatment processes", *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, 48, (2000), 6149–6157.

86. Brillas, E., Mur, E. et Sanchez, L., "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 16, (1998a), 31–42.
87. Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N. et Pinson, J., "Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method", *Pesticide Science*, 55, (1999), 558–562.
88. Nidheesh, P.V. et Gandhimathi, R., "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview", *Desalination.*, 299, (2012) 1–15.
89. Rosales, E., Pazos, M., Longo, M.A. et Sanromán, M.A., "Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal.*, 155, (2009), 62–67.
90. Prabhakaran, D., Kannadasan, T., Ahmed Basha, C., "Treatability of resin effluents by electrochemical oxidation using batch recirculation reactor", *International Journal of Environmental Science and Technology.*, 6 (3), (2009), 491–498.
91. Kurt, U., Apaydin, O. et Talha Gonullu, M., "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials.*, 143, (2007), 33–40.
92. Zhou, M., Yu, Q., Lei, L. et Barton, G., "Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system", *Separation and Purification Technology.*, 573, (2007), 380–387.
93. Yuan, S., Fan, Y., Zhang, Y., Tong, M. et Liao, P., "Pd-Catalytic in situ generation of H₂O₂ from H₂ and O₂ produced by water electrolysis for the efficient electro-Fenton degradation of Rhodamine B", *Environmental Science and Technology.*, 45(19), (2011), 8514–8520.
94. Oturan, M.A., "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant: application to herbicide 2,4D", *Journal of Applied Electrochemistry.*, 30, (2000), 475–482.
95. Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C. et Trévin S., "Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol", *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 96, (2001), 507–514
96. Gallard, H., Delaat, J. et Legube, B., "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution", *Water Research.*, 33(13), (1999), 2929–2936.

97. Pignatello, J.J. et Baehr, K., "Ferric complexes as catalysts for "Fenton degradation of 2,4-D and metolachlor in soil", *Journal of Environmental Quality.*, 23, (1994), 365–369.
98. Fang, J.M., Sun, R.C., Salisbury, D., Fowler, P. et Tomkinson, J., "Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions", *Polymer Degradation and Stability.*, 66, (1999), 423–432.
99. Diagne, M., Oturan, N. et Oturan, M.A., "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Chemosphere.*, 66, (2007), 841–848.
100. Arnold, S., Hickey, W.J. et Harris, R.F., "Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification", *Environmental Science and Technology.*, 29, (1995), 2083–2089.
101. Li, J., Ai, Z. et Zhang, L., "Design of a neutral electro-Fenton system with Fe-Fe₂O₃/- ACF composite cathode for wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials.*, 164, (2009), 18–25.
102. Khataee, A.R., Vatanpour, V. A. et AmaniGhadim, R., "Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study", *Journal of Hazardous Materials.*, 161, (2009), 1225–1233.
103. Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A.V. et Abdelhedi, R., "Electro- Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium", *Applied Catalysis.*, B67, (2006), 93–104.
104. Ozcan, A., Sahin, Y., Koparal, A.S. et Oturan, M.A., "Degradation of picloram by the electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials.*, 153 (2008) 718–727.
105. Ozcan, A., Sahin, Y., Koparal, A.S. et Oturan, M.A., "A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of propham from water", *Applied Catalysis.*, B89, (2009), 620–626.
106. Edelahe, M.C., Oturan, N., Oturan, M.A., Padellec, Y., Bermond, A. et Kacemi, K.E., "Degradation of diuron by the electro-Fenton process", *Environmental Chemistry Letters.*, 1, (2004), 233–236.
107. Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., Oturan, N. et Oturan, M.A., "Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene", *Applied Catalysis.*, B72, (2007), 382–394.
108. Pozzo, A.D., Merli, C., Sirs, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M. et Brillas, E., "Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton", *Environmental Chemistry Letters.*, 3, (2005), 7–11.

109. Huang, Y.H., Huang, Y.F., Chang, P.S. et Chen, C.Y., "Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton", *Journal of Hazardous Materials.*, 154, (2008), 655–662.
110. Wang, A., Qu, J., Ru, J., Liu, H. et Ge, J., "Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode", *Dyes and Pigments.*, 65, (2005), 227–233.
111. Yatmaz, H.C. et Uzman, Y., "Degradation of pesticide monochrotophos from aqueous solutions by electrochemical methods", *International Journal of Electrochemical Science.*, 4, (2009), 614–626.
112. Fockedey, E. et Van Lierde, A., "Coupling and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes", *Water Research.*, 36, (2002), 4169–4175.
113. Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J.L., Reyes, L.H., Hernández-Ramírez, A. et Peralta-Hernández, J.M., "Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode", *Chemical Engineering Journal.*, 160, (2010), 199–206.
114. Wang, C.T., Hu, J.L., Chou, W.L. et Kuo, Y.M., "Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode", *Journal of Hazardous Materials.*, 152, (2008), 601–606.
115. El-Desoky, H.S., Ghoneim, M.M., El-Sheikh, R. et Zidan, N.M., "Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electrogenerated Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials.*, 175, (2010), 858–865.
116. Isarain-Chavez, E., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Centellas, F., Arias, C., Cabot, P.L. et Brillas, E., "Mineralization of metoprolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Journal of Physical Chemistry.*, A115, (2011), 1234–1242.
117. Dirany, A., Aaron, S.E., Oturan, N., Sirés, I., Oturan, M.A. et Aaron, J.J., "Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment", *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, 400, (2011), 353–360.
118. Irmak, S., Yavuz, H.I. et Erbatur, O., "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis.*, B63, (2006), 243–248.
119. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M. et Oturan, M.A., "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", *Applied Catalysis.*, B83, (2008), 140–149.

- 120.Boye, B., Dieng, M.M. et Brillas, E., "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 557, (2003), 135–146.
- 121.Sankara Narayanan, T.S.N., Magesh, G.et Rajendran, N., "Degradation of Ochlorophenol from aqueous solution by electro-Fenton process", *Fresenius Environmental Bulletin.*, 12(7), (2003), 776–780.
- 122.Zhang, F., Li, G.M., Zhao, X.H., Hu, H.K. et Huang, J.W., Study status and progress in wastewater treatment by electro-Fenton method", *Industrial Water Treatment.*, 24, (2004), 9–13.
- 123.Ting, W.P. Lu, M.C. et Huang, Y.H., "Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials.*, 161, (2009), 1484–1490.
- 124.Wang, C.T., Chou, W.L., Chung, M.H. et Kuo, Y.M., "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode", *Desalination.*, 253, (2010), 129–134.
- 125.Kesraoui-Abdessalem, A., « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, Tunisie, (2008).
- 126.Zhang, H., Fei, C., Zhang, D. et Tang, F., "Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials.*, 145, (2007), 227–232.
- 127.Zhang, H., Zhang, D. et Zhou, J., Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials.*, 135, (2006), 106–111.
- 128.Anotai, J., Su, C.C., Tsai, Y.C. et Lu, M.C., "Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials.*, 183, (2010), 888–893.
- 129.Cheng-chun, J. et Jia-fa, Z., "Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Zhejiang University Science A.*, A8 (7), (2007), 1118–1125.
- 130.Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V. et Rasoulifard, M.H., "Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters", *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 615, (2008), 165–174.
- 131.Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A. et Rodriguez, J.J., "Intensification of the Fenton process by increasing the temperature", *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 50, (2011), 866–870.

132. Sun, J.H., Sun, S.P., Wang, G.L. et Qiao, L.P., "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process", *Dyes and Pigments.*, 74, (2007), 647–652.
133. Chen, W.S. et Lin, S.Z., "Destruction of nitrotoluenes in wastewater by electro-Fenton oxidation", *Journal of Hazardous Materials.*, 168, (2009), 1562–1568.
134. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. et Oturan, M.A., "Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process", *Environmental Chemistry Letters*, 1, (2003), 38–44.
135. Lahkimi, A., Oturan, M.A., Oturan, N. et Chaouch, M., "Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process", *Environmental Chemistry Letters.*, 5 (2007) 35–39.
136. Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S. et Zidan, N.M., "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions", *Desalination.*, 274, (2011), 22–30.
137. Boye, B., Dieng, M.M. et Brillas, E., "Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods", *Environmental Science and Technology.*, 36(13), (2002), 3030–3035.
138. Kasraoui-Abdessalem, A., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M. et Oturan, M.A., "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", *Applied Catalysis.*, B78, (2008), 334–341.
139. Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., Hourch, A.E. et Kacemi, K.E., "Mineralization of herbicides imazapyr and imazaquin in aqueous medium by Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes", *Environmental Technology.*, 29, (2008), 489–496.
140. Kasraoui-Abdessalem, A., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M. et Oturan, M.A., "Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes", *Desalination.*, 250, (2010), 450–455.
141. Song-hu, Y. et Xiao-hua, L., "Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation", *Journal of Hazardous Materials.*, B118, (2005), 85–92.
142. Mohajeri, S., Aziz, H.A., Isa, M.H., Zahed, M.A. et Adlan, M.N., "Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique", *Journal of Hazardous Materials*, 176, (2010), 749–758.
143. Isarain-Chávez, E., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F. et Rodríguez, R.M., "Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration

combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration”, Applied Catalysis., B 96, (2010), 361–369.

144. Chen, G., “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Separation and Purification Technology, 38, (2004), 11–41.
145. Bennajah, M., « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2007).
146. Matteson, M. J., Dobson, R. L., Glenn, R. W., Kukunoor, J. N. S., Waits III, W. H. et Clayfield E. J., “Electrocoagulation and separation of aqueous suspension of ultrafine particles”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect., 104, (1995), 101–109.
147. Yousuf, M.A., Schennach, R., Parga, J.R. et Cocke, D.L., “Electrocoagulation (EC) — science and applications”, Journal of Hazardous Materials., B84, (2001), 29–41.
148. Holt. K. P., Barton, G.W., Wark, M. et Mitchell. C.A., “A quantitative comparison between chemical dosing and Electrocoagulation”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect., 211, (2002), 233–248.
149. Besson, J. et Guitton, J., "Manipulation d'électrochimie", 6^{ème} Edition, Paris, (1972).
150. Khemis, M., Leclerc, J.-P., Tanguy, G., Valentin, G. et Lapique, F., “Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model”, Chemical Engineering Science., 61, (2006), 3602–3609.
151. Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Muhtar, M. K., Bülent, K., “The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method”, Journal of Hazardous Materials., 17, (2005), 160–165.
152. Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R. et Kocakerim, M. M., “A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution”, Journal of Hazardous Materials., 149, (2007), 475–481
153. Mollah, M.Y.A, Morkovsky, P., Gomesc, J. A.G., Kesmez, M., Pargad, J. Cocke, D. L., “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation “, Journal of Hazardous Materials., B114, (2004), 199–210.
154. Labanowski, J., « Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation », Thèse de Doctorat, Université De Limoges, France, (2004).

155. Kobya, M., Taner, O.C. et Bayramoglu, M., "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Journal of Hazardous Materials.*, B100, (2003), 163–178.
156. Murphy, O.J., Hitchens, D.G., Kaba L. et Verostko C.E., "Direct electrochemical oxidation of organic for wastewater treatment", *Water Research.*, 26(4), (1992), 443–451.
157. Garrote, J.I., Bao, M., Castro P. et Bao, M.J., "Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process", *Water Research.*, 29, (1995), 2605–2608.
158. Hensen, H.K., Nunez, P. et Grandon, R., "Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic", *Minerals Engineering.*, 19, (2006), 521–524.
159. Jordao, C.P., Pereira, J.L. et Jham, G.N., "Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais", *The science of the Total Environment.*, 207, (1997), 1–11.
160. Kobya, M. Demirbas, E., Can, O. T. et Bayramoglu, M., treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous materials.*, B132, (2006), 183–188.
161. Tsai, C.T., Li, S.T., Shue Y.C. et Su, P.L., "Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills", *Water Research.*, 31, (1997), 3073–3081.
162. Kliskic, M., Radosevic, J., Gudic S. et Smith, M., "Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution", *Electrochimica Acta.*, 43, (1998), 3241–3255.
163. Roev, V.G. et Gudin, N.V., "New aspects of Zinc-Nickelalloy co-deposition", *Transactions of the Institute of Metal Finishing.*, 74, (1996), 153.
164. Holt, P.K., Barton G.W., Wark, M. et Mitchell, C.A., "Electrocoagulation as a wastewater treatment", *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event.*, Castlemaine, Victoria, (1999), 23–26.
165. Amani-Ghadim, A.R., Aber, S., Oladc, A. et Ashassi-Sorkhabi, H., "Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions", *Chemical Engineering and Processing.*, 64, (2013), 68–78.
166. Chafi, M. Gourich, B., Essadki, A.H., Vial, C. et Fabregat, A., "Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye", *Desalination.*, 281, (2011), 285–292.

167. Basiri Parsa, J., Rezaei Vahidian, H., Soleymani, A.R. et Abbasi, M., "Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption", *Desalination.*, 278, (2011), 295–302.
168. Secula, M.S., Crețescu, I. et Petrescu, S. "An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by Electrocoagulation", *Desalination.*, 277, (2011), 227–235.
169. Pia, K.W., Xiaoa, Q., Zhanga, H.Q., Xiaa, Andrea, M. et Gerson, R., "Decolorization of synthetic Methyl Orangewastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM", *Process Safety and Environmental Protection.*, 92, (2014), 796–806
170. Kamaraj, R., Davidson, D. J., Sozhan, G. et Vasudevan, S., "Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, 45, (2014), 2943–2949
171. Yahiaoui, O., Aizel, L., Lounici, H., Drouiche, N., Goosen, M.F.A., Pauss, A. et Mameri, N., "Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation", *Desalination.*, 270, (2011), 84–89.
172. Deshpande, A., Lokesh K.S., Bejankiwar, R.S. et Gowda, T.P.H., "Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode". *Journal of Environmental Engineering and Science.*, 47, (2005), 21–34.
173. Chou, W.L., Wang, C.T., Huang, K.Y. et Liu, T.C., "Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminium electrodes", *Desalination.*, 271, (2011), 55–61.
174. Deshpande, A.M., Satyanarayan. S. et Ramakant, S., "Electrochemical pretreatment of wastewater from bulk drug manufacturing industry", *Journal of Environmental Engineering.*, 135, (2009), 716–719.
175. Ren, M., Song, Y., Xiao, S., Zeng, P. et Peng, J., "Treatment of berberine hydrochloride wastewater by using pulse electro-coagulation process with Fe electrode", *Chemical Engineering Journal.*, 169, (2011), 84–90.
176. Escobar, C., Soto-Solazar, C. et Toral, M.I., "Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater", *Journal of Environmental Management.*, 81, (2006), 384–391.
177. Heidmann, I. et Calmano, W., "Removal of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes", *Separation and Purification Technology.*, 61, (2007), 15–41.

178. Nanseu-Njiki, C.P., Tchamango, S.R., Ngom, P.C., Darchen, A. et Ngameni, E., "Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials.*, 168, (2009), 1430–1436.
179. Drogui, P., Asselin, M., Brar, S.K., Benmoussa, H. et Blais, J.F., "Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters", *Separation and Purification Technology.*, 61, (2007), 301–310.
180. Ramesh B.R., Bhadrinarayana, N.S., Begum, K.M.M.S. et Anantharaman, N., "Treatment of tannery wastewater by Electrocoagulation", *Journal of the University of chemical Technology and Metallurgy.*, 42, (2007), 201–206.
181. Benjakiwar, R.S., "Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study", *Water Research.*, 36, (2002), 4386–4390.
182. Bouchard, B., « Etude écotoxicologique de l'impact des rejets urbains sur un mollusque d'eau douce du Québec (*Elliptio complanata*): Effets sur le système immunitaire et endocrinien», Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon1, France, (2008).
183. Galloway, T.S., Brown, R.J., Brown, M.A., Dissanayake, A., Lowe, D., Jones, M.B. et depledge, M.H., "A multibiomarker approach to environmental assessment", *Environmental Science and Technology.*, 38, (2004a), 1723-1731
184. Lagadic, L., Caquet, T., Amiard, J.-C., Ramade, F., « Biomarqueurs en écotoxicologie, aspects fondamentaux ». Edition Masson, (1997), Paris, France.
185. Lagadic, L., Caquet, T., Amiard, J.-C., Ramade, F., « Utilisation des Biomarqueurs pour la surveillance de la qualité de l'environnement ». Edition Tec et Doc Lavoisier, (1998), Paris, France.
186. Peakall, D.B., Shugart, L. R., "Biomarkers: research and application in the assessment of environmental health", Edition Springer-Verlag, (1993), Espagne.
187. De Lafontaine, Y., Gagné, F., Blaise, C., Costan, G., Gagnon, P. et Chan, H.M., "Biomarkers in Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) for the assessment and monitoring of water quality of the St Lawrence River (Canada)", *Aquatic Toxicology.*, 50, (2000), 51–71.
188. Amiard, J.C. et Amiard-Triquet, C., « les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques ». Edition Tec et Doc Lavoisier, (2008), Paris, France.
189. Livingstone, D. R., Mitchelmore, C. L., Ohara, S. C. M., Lemaire, P., Sturve, J. et Forlin, L., "Increased potential for NAD(P)H-dependent reactive oxygen species production of hepatic subcellular fractions of fish species with *in vivo*

- exposure to contaminants”, *Marine Environmental Research.*, 50, (2000), 57–60.
190. Manduzio, H., Monsinjon, T., Galap, C., Leboulenger, F. et Rocher, B., “Seasonal variations in antioxidant defences in blue mussels *Mytilus edulis* collected from a polluted area: major contributions in gills of an inducible isoform of Cu/Zn-superoxide dismutase and of glutathione S-transferase”, *Aquatic Toxicology.*, 70, (2004), 83–93.
 191. Turrens, J. F., “Superoxide Production by the Mitochondrial Respiratory Chain”, *Bioscience Reports.*, 17, (1997), 3–8.
 192. Winston, G. W., Livingstone, D. R. et Lips, F., “Oxygen reduction metabolism by the digestive gland of the common marine mussel, *Mytilus edulis* L”, *Journal of Experimental Zoology.*, 255, (1990), 296–308.
 193. Fridovich, I., “Oxygen Toxicity: A Radical Explanation”, *The Journal of Experimental Biology.*, 201, (1998), 1203–1209.
 194. Winston, G. W. et Di Giulio, R. T., “Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms”, *Aquatic Toxicology.*, 19, (1991), 137–161.
 195. Hayashi, Y., Ueda, Y., Nakajima, A. et Mitsuyama, Y., “EPR evidence of hydroxyl radical generation as an initiator of lipid peroxidation in amyloid [beta]-protein-stimulated PC12 cells”, *Brain Research.*, 1025, (2004), 29–34.
 196. Letendre, J., «Effets combinés de l'intertidalité et de la contamination chimique chez *Mytilus edulis* : Mécanismes enzymatiques anti-oxydants et approche protéomique », Thèse de Doctorat, Université du Havre, France, (2009).
 197. Cooke, M. S., Evans, M. D., Dizdaroglu, M. et Lunec, J., “Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease”, *The FASEB Journal.*, 17, (2003), 1195–1214.
 198. Hofer, T., Seo, A. Y., Prudencio, M. et Leeuwenburgh, C., “A method to determine RNA and DNA oxidation simultaneously by HPLC-ECD: greater RNA than DNA oxidation in rat liver after doxorubicin administration”, *Biological Chemistry.*, 387, (2006), 103–11.
 199. Sheehan, D., “Detection of redox-based modification in two-dimensional electrophoresis proteomic separations”, *Biochemical and Biophysical Research Communications.*, 349, (2006), 455–462.
 200. Dean, R. T., Fu, S., Stocker, R. et Davies, M. J., “Biochemistry and pathology of radical-mediated protein oxidation”, *The Biochemical Journal.*, 324, (1997), 1–18.
 201. Rollemberg, M.G., et Gonçalves, M.S.L., “Kinetics of uptake of cadmium by *Chlorella marina* in different media”, *Bioelectrochemistry.*, 52, (2000), 57–62.

202. Olivier, G., « toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés: évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires », Thèse de Doctorat, université de Bordeaux I, France, (2001).
203. Meknachi, A., « Utilisation du poisson *Tilapia Oreochromis niloticus* et la moule *Mytilus galloprovincialis* comme bioindicateurs du niveau de pollution par les métaux traces : modélisation et bioaccumulation », Thèse de Magister, Université Saad Dahleb-Blida, (2010).
204. Rosen, G. et Lotufo, G. R., "Toxicity of explosive compounds to the marine mussel, *Mytilus galloprovincialis*, in aqueous exposures", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 68, (2007), 228–236
205. Manríquez, P. H., Lianos-Rivera, A., Galaz, S. et Camaño, "A., "Ecotoxicological studies with newly hatched larvae of *Concholepas concholepas* (Mollusca, Gastropoda): Bioassay with secondary-treated kraft pulp mill effluents", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 98, (2013), 110–118.
206. Stringer, T. J., Glover, C. N., Keesing, V., Northcott, G. L., Gawe, S. et Tremblay, L.A., "Development of acute and chronic sediment bioassays with the harpacticoid copepod *Quinquelaophonte* sp", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 99, (2014), 82–91.
207. Oliveira, L.F., Silva, S.M.C.P. et Martinez, C.B.R. "Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asian clam *Corbicula fluminea* via biomarkers", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 103, (2014), 17–23
208. Marques, J.A., Assis, H.C.S., Guiloski, I.C., Sandrini-Neto, L., Carreira, R. S. et Lana, P.C., "Antioxidant defense response in *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) exposed to an experimental diesel oil spill in Paranaguá Bay (Paraná, Brazil)", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 107, (2014), 269–275
209. Qu, R.-J., Wang, X.-H., Feng, M.-B., Li, Y., Liu, H.-X., Wang, L.-S. et Wang, Z.-Y., "The toxicity of cadmium to three aquatic organisms (*Photobacterium phosphoreum*, *Daphnia magna* and *Carassius auratus*) under different pH levels", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 95, (2013), 83–90
210. Sun, F.-H. et Zhou, Q.-X., "Oxidative stress biomarkers of the polychaete *Nereis diversicolor* exposed to cadmium and petroleum hydrocarbons", *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, 70, (2008), 106–114.
211. Geracitano, L., Monserrat, J.M. et Bianchini, A., "Physiological and antioxidant enzyme responses to acute and chronic exposure of *Laeonereis acuta* (Polychaeta, Nereididae) to Copper", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology.*, 277, (2002), 145–156

212. Ghernaout, D., « Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bacteriologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau », Thèse de Doctorat, université Saad Dahleb, Blida, (2008)
213. Hammami, S., « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France, (2008).
214. Andreux, F., Jacquin, F. et Metche, M., « Etude de la minéralisation et de l'humification biologique d'autolysats foliaires de *Juglans regia* », Comptes Rendus de l'Académie des sciences., 270, (1970), 3017–3020.
215. Aminot, A. et Chaussepied M., « manuel des analyses chimiques en milieu marin. Centre national pour l'exploitation des Océans », Editeur Brest(CNEXO), France, (1983).
216. Gülüzar, A, Ozlem, A., Seyhan, T. et Mustapha, C., "Response of catalase activity to Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in five tissues of freshwater *Oreochromis niloticus*", Comparative Biochemistry and Physiology., 143, (2006) 218–224.
217. Pignatello, J.J., Oliveros, E. et MacKay, A., "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", Critical Reviews in Environmental Science and Technology., 36, (2006), 1–84.
218. Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H. et Chong, C., "An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid", Chemosphere., 57, (2004), 1165–1171.
219. Zhang, H., Heung, J.C. et Huang, C.P., "Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor", Journal of Hazardous Materials., B136, (2006), 618–623.
220. Feng, J., Hu, X. et Yue P. L., "Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst", Water Research., 40, (2006), 641–646.
221. Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A. et Rodriguez, J.J., "Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment", Journal of Hazardous Materials., 143, (2007), 128–134
222. Ku, Y., Wang, L. S. et Shen Y. S., "Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/ H_2O_2 process", Journal of Hazardous Materials., 60, (1998), 41-45.
223. Wang, G.S., Su-Ting H. et Hong, C.S., "Destruction of humic acid in water by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", Water Research., 34(15), (2000), 3882–3887

224. Agoune, A., « Coagulation-Floculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration », Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab, (BLIDA), (2003)
225. Martin, B., « La matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, (1995).
226. Cotrim, D. L., « caractérisation de la matière organique particulaire et dissoute dans un fleuve méditerranéen », Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, (2000).
227. Panizza, M. et Cerisola, G., "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent", *Water Research.*, 35(16), (2001), 3987–3992.
228. Jin, A., Lub, M.C. et Chewpreechaa, P., "Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes", *Water Research.*, 40, (2006), 1841 – 1847.
229. Wang, Y.R. et Chu, W., "Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro- Fe(II)/Oxone process using iron Sheet as the sacrificial anode", *Water Research.*, 45, (2011), 3883–3889.
230. Lee, W.J. et Pyun, S.I., "Effects of hydroxyl ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution", *Electrochimica Acta.*, 44, (1999), 4041–4049.
231. Chou, W., Wang, C. et Chang, S., "COD and turbidity removal from real oxide chemical mechanical polishing wastewater by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption", *Journal of Hazardous Materials.*, 168, (2009), 1200–1207.
232. Fan, Y., Ai, Z. et Zhang, L., "Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for Waste water treatment" *Journal of Hazardous Materials.*, 176, (2010), 678–684.
233. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. et Leal, A.I., "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions", *Water Research.*, 35, (2001), 1338–1343.
234. Özcan, A., Oturan, M.A., Oturan, N. et Şahin, Y., "Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials.*, 163, (2009), 1213–1220.
235. Jacob, R., "The integrated antioxidant system", *Nutrition Research*, 15, (1995), 755–766.

- 236.Brillas, E., Boye, B. et Marième D. M., "Peroxi-coagulation and photoperoxicoagulation treatments of the herbicides 4-Chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode", *Journal of The Electrochemical Society.*, 150, (2003), 148–154.
- 237.Brillas, E., Banos, M.A. et Garrido, J.A., "Mineralization of herbicide 3,6-dichloro 2- methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton", *Electrochimica Acta.*, 48, (2003), 1697–1705.
- 238.Oturan, M.A.et Mouchel, J.M., « Pesticides: Impacts environnementaux, gestion et traitements », Edit, Presses De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussees, (2007), France, 61–73.
- 239.Leitner, V. K. et Doré, M., « Mécanisme d'action des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ », *Water Research.*, 31, (1997), 1383–1397.
- 240.Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B. et Kim, S., "Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process", *Desalination.*, 150, (2002), 165–175.
- 241.Kovacheva, N.V. et Parlapansk, M.D., "Electrocoagulation of hydroxides". *Colloides and Surfaces A : Physique Engineering Aspect.*, 149, (1999), 603–608.
- 242.Baklan, V. Y. et Kouesnikova, I. P., "Influence of electrode material on the electrocoagulation", *Journal of Aerosol Science.*, 27(1), (1996), 209–210.
- 243.Kobyas, M., Senturk, E. et Bayramoglu, M., "Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials.*, B133, (2006), 172–176
- 244.Yıldız, Y.S., Koparal, A.S. et Keskinler, B., "Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal.*, V.138, (2008), 63–72.
- 245.Bayramoglu, M., Kobyas, M., Orhan, T. C. et Sozbir, M., "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater", *Separation and Purification Technology.*, 37, (2004), 117–125.
- 246.Martell, A.E. et Motekaitis, R.J., "Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution", *Environmental Chemistry and Toxicology of aluminium.*, (1995), 3–17
- 247.Cheknane, O., «coagulation et floculation de l'eau de mère en lit fluidisé », *Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab, Blida*, (2005).

248. Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O. et Gonullu, M. T., "Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials.*, 154, (2008), 381–389
249. Ge, J., Lei, J.Q. et Liu, H., "New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater", *Separation and Purification Technology.*, 36, (2004), 33–39.
250. Sundaram, C., Viswanathan, N. et Meenakshi, S., "Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: equilibrium and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials.*, 155, (2008), 206–215.
251. Kabdasl, I., Vardar, B., Arslan-Alaton, I. et Tunay, O., "Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dye bath effluent by Electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal.*, 148, (2009), 89–96.
252. Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J. et Sozhan, G., "Remediation of phosphate contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes", *Journal of Hazardous Materials.*, 164, (2009), 1480–1486.
253. Doulati, A. F., Badii, Kh., Yousefi, L. N., Mahmoodi, N.M., Arami, M., Shafaei, S.Z. et Mirhabibi, A.R, "Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent", *Journal of Dyes and Pigments.*, 73, (2007), 178–185.
254. Rudzinski, W., Panczyk, T., "The Langmurian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories", *Adsorption.*, 8, (2002), 23-34.
255. Gilles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N. et Smith, D.J., "Studies in adsorption. Part XI, A system of classification of solution adsorption isothermes, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids", *Journal of Chemical Society.*, 10, (1960), 3973–3993.
256. Zermane, F., « Développement des nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », Thèse de Doctorat, université Saad Dahlab, (Blida), (2011).
257. Reffas, A., « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constatine, (2010).
258. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society.*, 40, (1918), 1361–1403.
259. Akcay, M., "Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations", *Journal of Colloid and Interface Science.*, 296, (2006), 16–21.

260. Ahmaruzzaman, M. et Sharma, D.K., "Adsorption of phenols from waste water", *Journal of Colloid and Interface Science.*, 287, (2005), 14–24.
261. Pan, S., Shen, H., Xu, Q., Luo, J. et Hu, M., "Surface mercapto engineered magnetic Fe₃O₄ nanoadsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 365, (2012), 204–212.
262. Namasivayam, C. et Ranganathan, K., "Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide", *Water Research.*, 29(7), (1995), 173–1744.
263. Namasivayam, C. et Ranganathan, K., "Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater", *Environmental Pollution.*, 82 (1993) 255–261.
264. Namasivayam, C. et Prathap, K., "Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water" , *Journal of Hazardous Materials.*, B123, (2005), 127–134.
265. Ramakrishnan, K., Donald, J. D., Ganapathy, S. et Subramanyan, V., "An in situ electrosynthesis of metal hydroxides and their application for adsorption of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) from aqueous solution", *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 2, (2014), 2068–2077.
266. Chou, W.-L., "Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials.*, 177, (2010), 842–850
267. Golder, A.K., Samanta, A.N. et Ray, S., "Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent—Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal.*, 122, (2006), 107–115.
268. Aoudj, S., Khelifab, A., Drouiche, N., Hecini, M. et Hamitouche, H., "Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry", *Chemical Engineering and Processing.*, 49, (2010), 1176–1182.
269. Muthukumar, M., Karuppiah, M. T. et Raju, G. B., "Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions", *Separation and Purification Technology.*, 55, (2007), 198–205.
270. Raghu, S. Lee, C.W. Chellammal, S. Palanichamy, S. et Ahmed Basha, C., "Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents—A comparative approach", *Journal of Hazardous Materials.*, 171, (2009), 748–754.
271. Haaland, D.P, "Experimental Design in Biotechnology", Marcel Dekker Inc., New York, (1989).

272. Goupy, J., « plans d'expériences pour surfaces de réponse ». Edition Dunod, France, (2000).
273. Boudjema, K., « Etude des biomarqueurs de la bioaccumulation des métaux trace (Cuivre, Cadmium et Plomb), chez la moule *Perna Perna* born (1780) exposée a une toxication aigue », Mémoire de Magister, université Saad Dahleb -Blida, (2013).
274. Arumugan, M., Romestand, B. et Torreilles, J., “Nitrite released in haemocytes from *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea gigas* and *Ruditapes decussatus* upon stimulation with phorbol myristate acetate”, *Aquatic Living Resource*, 13, (2000), 173–177.
275. Verlecar, X. N., Jena, K. B. et Chainy, G.B.N., “Seasonal variation of oxidative biomarkers in gills and digestive gland of green-lipped mussel *Perna viridis* from Arabian Sea”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science.*, 76, (2008), 745–752.
276. Emeline, P., Cédric, F., Amiard-Triquet, C., Burgeot, T., Couteau, J., Dur, G., Durand, D., Forget-Leray, J., Letendre, J., Souissi, S. et Xuereb, B., “Effets de la contamination chimique : des organismes en danger ?”, Fascicule GIP Seine-Aval, France, (2011).
277. Mosleh, Y. Y., Paris-Palacios, S., Ahmed, M. T., Mahmoud, F.M., Osman, M.A. et Biagianti-Risbourg S., “Effects of chitosan on oxidative stress and metallothioneins in aquatic worm *Tubifex tubifex* (Oligochaeta, Tubificidae)”, *Chemosphere.*, 67, (2007), 167–175.
278. Barillet, S., « Toxicocinétique, toxicité chimique et radiologique de l'Uranium chez le poisson zèbre (*danio rerio*) ». Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, France, (2007).
279. Villa-Cruz, V., Davila, J., Viana, M.T. et Vazquez-Duhalt, R., “Effect of broccoli (*Brassica oleracea*) and its phytochemical sulforaphane in balanced diets on the detoxification enzymes levels of tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to a carcinogenic and mutagenic pollutant”, *Chemosphere.*, 74, (2009), 1145–115.
280. Dellali, M., Roméo, M. et Aissa, P., «Suivi de l'activité catalase des moules et des palourdes originaires de la lagune de Bizerte», *Oceanologica Acta.*, 24, (2001), 263–271.
281. Akcha, F., Izuel, C., Venier, P., Budzinski, H., Burgeot, T. et Narbonne, J.-F., “Enzymatic biomarker measurement and study of DNA adduct formation in benzo[a]pyrene-contaminated mussels, *Mytilus galloprovincialis*”, *Aquatic Toxicology.*, 49, (2000), 269–287.
282. Damiens, G., His, E., Gnassia-Barelli, M., Quiniou, F. et Roméo, M., “Evaluation of biomarkers in oyster larvae in natural and polluted conditions”,

Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology., 138(2), (2004), 121–128.

283. Oliveira, M., Pacheco, M. et Santos, M.A., “Organ specific antioxidant responses in golden grey mullet (*Liza aurata*) following a short-term exposure to phenanthrene”, *Science of the total environment.*, 396, (2008), 70–78.
284. Khessiba, A., Roméo, M. et Aïssa P., “Effects of some environmental parameters on catalase activity measured in the mussel (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to lindane”, *Environmental Pollution.*, 133, (2005), 257–281.
285. Buet, A., Banas, D., Vollaïre, Y., Coulet, E. et Roche, H., “Biomarker responses in European eel (*Anguilla anguilla*) exposed to persistent pollutants. A field study in the Vaccarès lagoon (Camargue, France)”, *Chemosphere.*, 56, (2006), 1846-1858.
286. Richardson, B. J., Mak, E., De Luca-Abbott, S. B., McClellan, K. et Lam P. K. S., “Antioxidant Response to polycyclic Aromatic Hydrocarbons and organochlorine pesticides in green lipped mussels (*Perna viridis*): Do mussels “integrate” biomarker responses?”, *Marine Pollution Bulletin.*, 57, (2008), 503–514.
287. Rajkumar, J.S.I. et John-Milton, M.C., “biochemical changes induced by cadmium, copper, lead and zinc exposure to *Perna viridis* under long term toxicity test”, *International Journal of Pharma and Bio Sciences.*, 2(3), (2011), 50–59.
288. G eret, F. et Cosson, R.P., “Induction of specific isoforms of metallothionein in mussel tissues after exposure to cadmium or mercury”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.*, 42, (2007), 36–42.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

AOP	: procédés d'oxydation avancée
BDD	: diamant dopé avec du bore
BC	: bleu cibacette
C.I	: color index
DBO ₅	: demande biologique en oxygène pendant 5 jours
DCO	: demande chimique en oxygène
e ⁻	: électron
EC	: électrocoagulation
EF	: électro-Fenton.
ESH	: électrode standard à hydrogène
HPLC	: chromatographie en phase liquide à haute performance
<i>i</i>	: densité du courant
IRTF	: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
JT	: jaune titan
KBr	: bromure de potassium
L	: litre
LC-MS	: chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
mA	: milliampère
mg	: milligramme
mM	: millimole
[•] OH	: radicale hydroxyle
RE	: rouge ériochrome
s	: seconde
SCE	: électrode de référence calomel
SPD	: sous produits de dégradation
THM	: trihalométhanes
V	: volt

APPENDICE B

RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE (BC, RE)

B.1. Cas du colorant bleu cibacette (BC)

B.1.1. Electro-Fenton (EF)

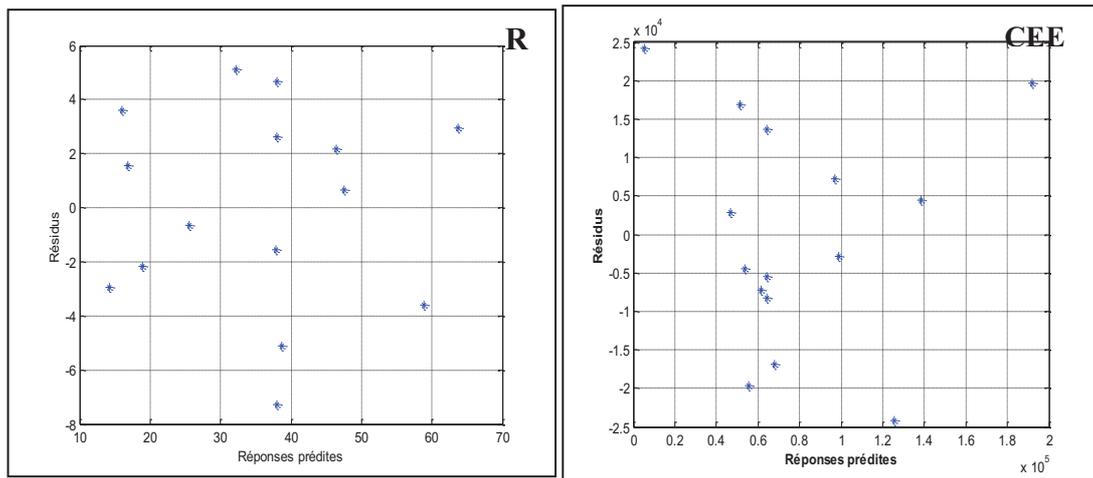
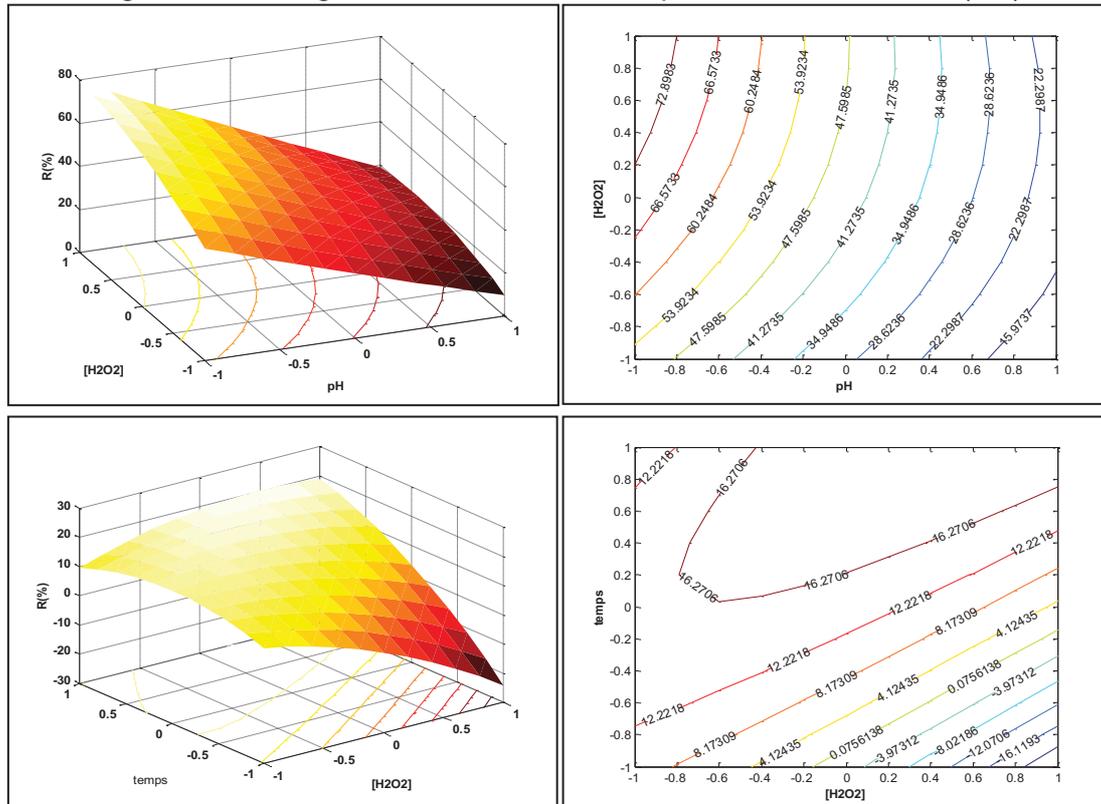


Figure B.1 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT (EF).



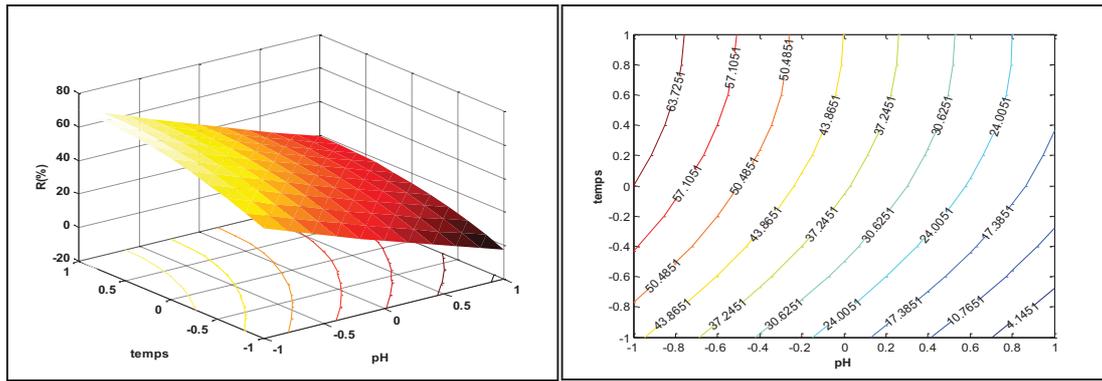


Figure B.2 : Courbes de réponses et d'isoprésponses du taux de dégradation du colorant BC par EF.

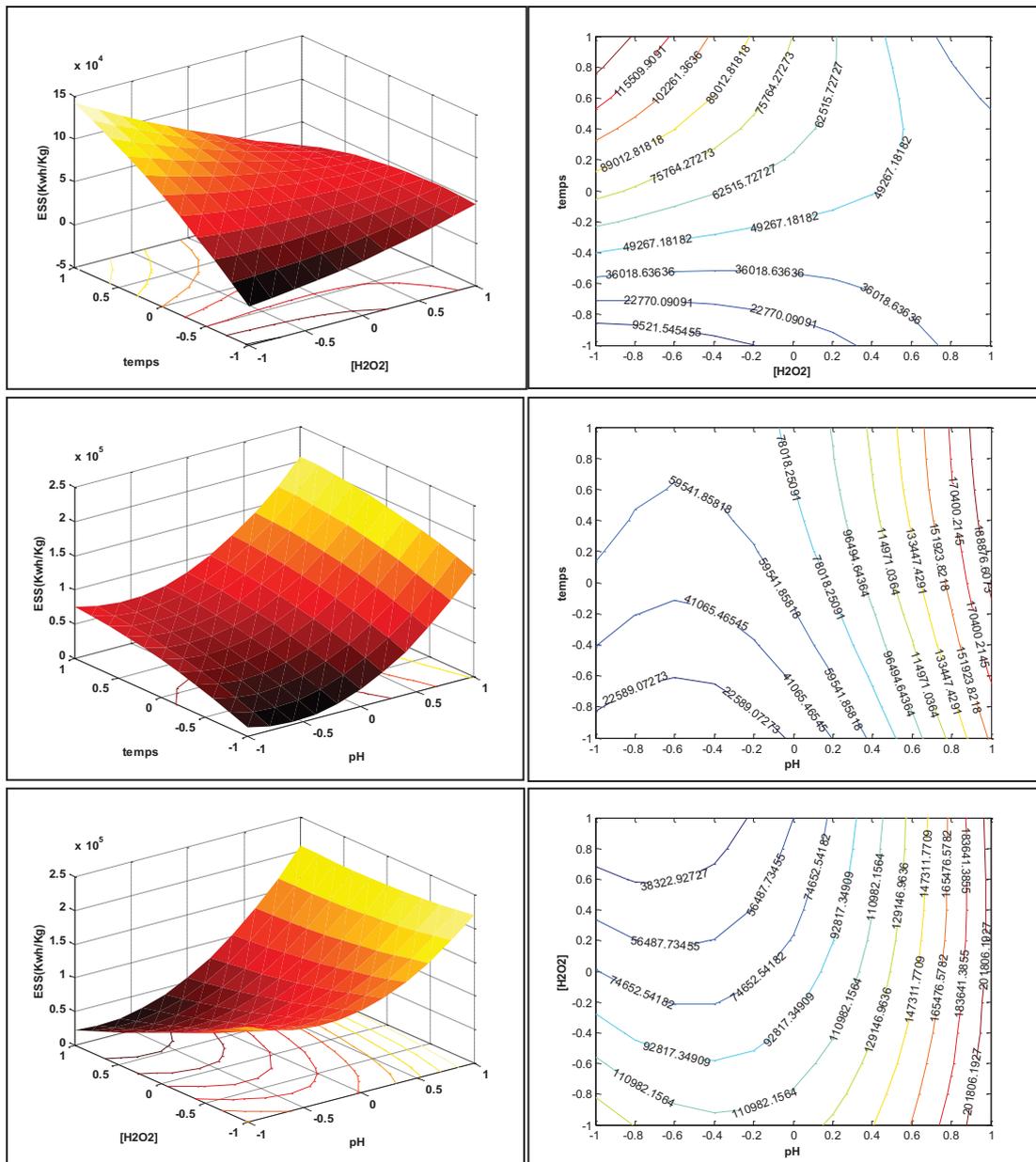
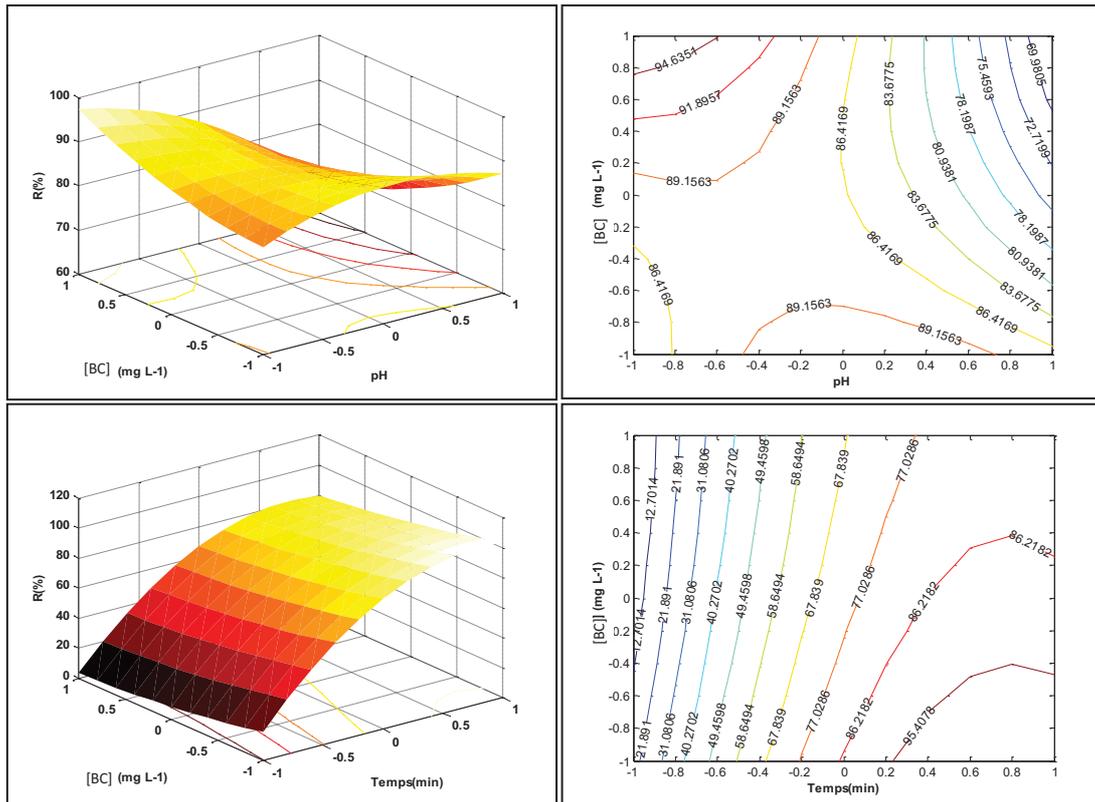
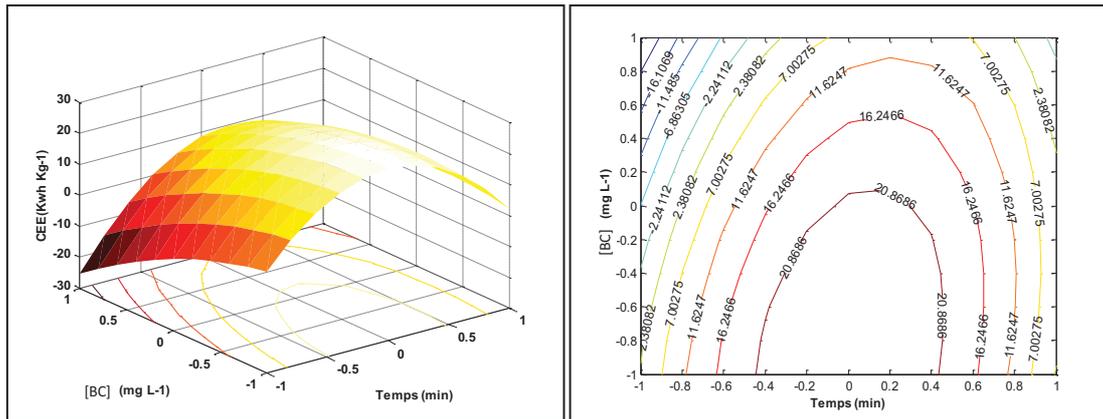


Figure B.3: Courbes de réponses et isoprésponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EF.





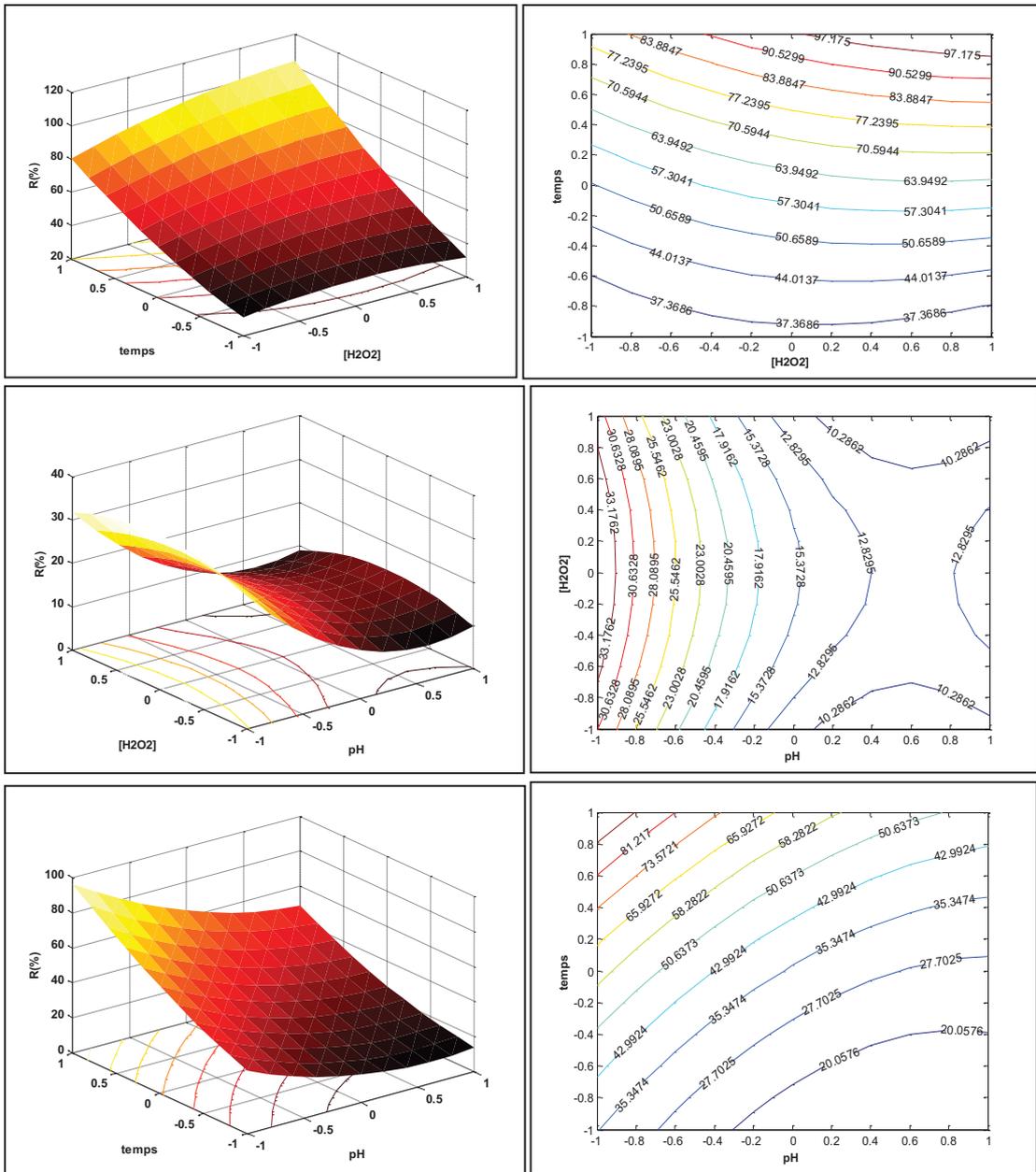
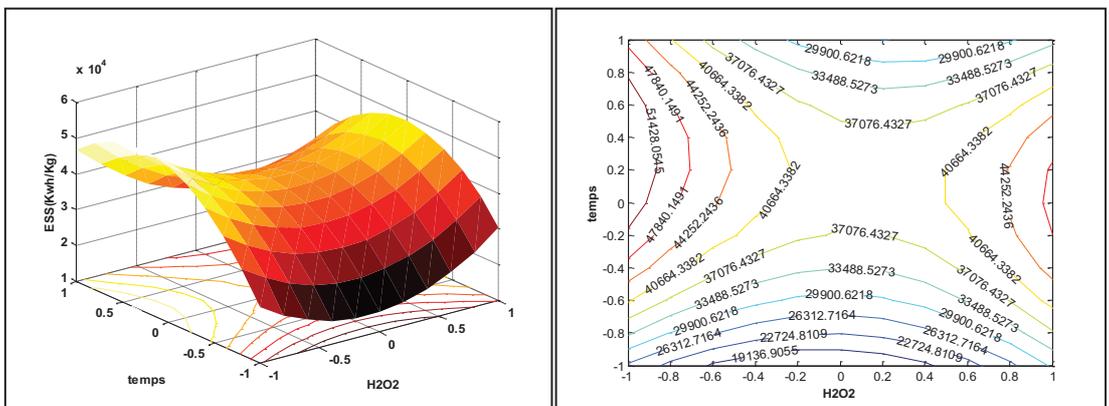


Figure B.10 : Courbes de réponses et isopréponses du taux de dégradation du colorant RE par EF.



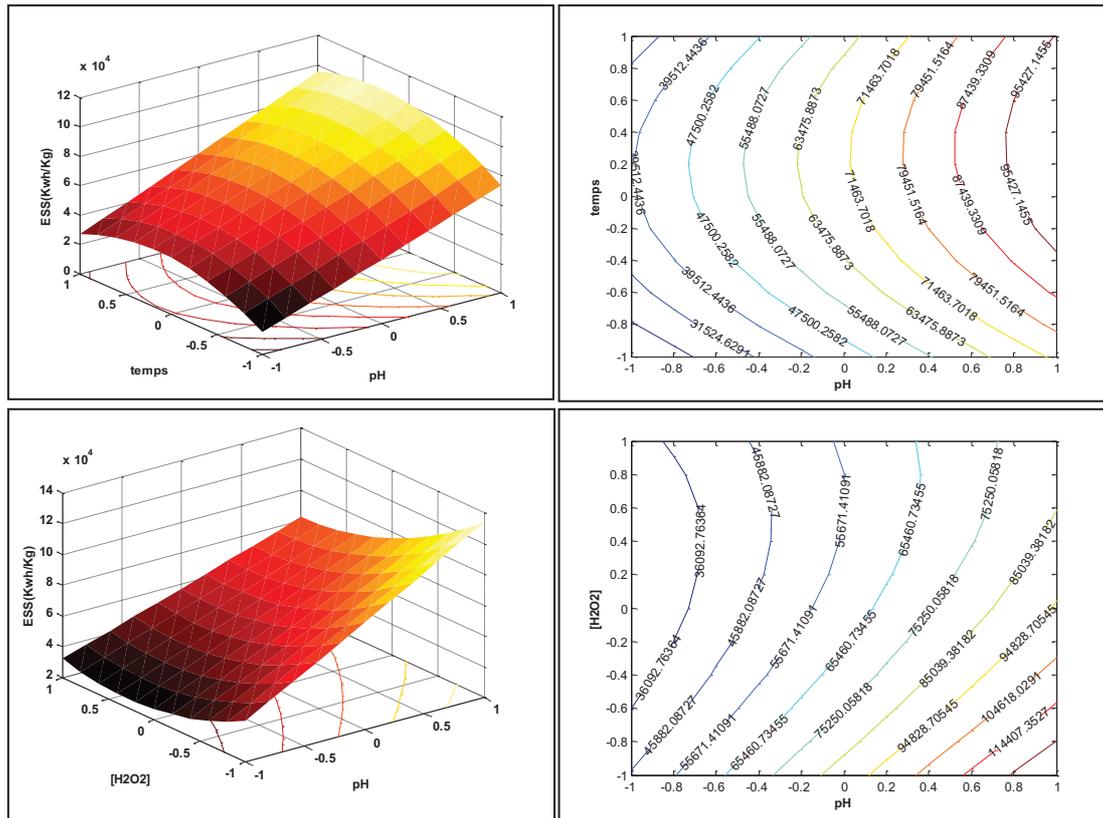


Figure B.11 : Courbes de réponses et isoprésponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EF.

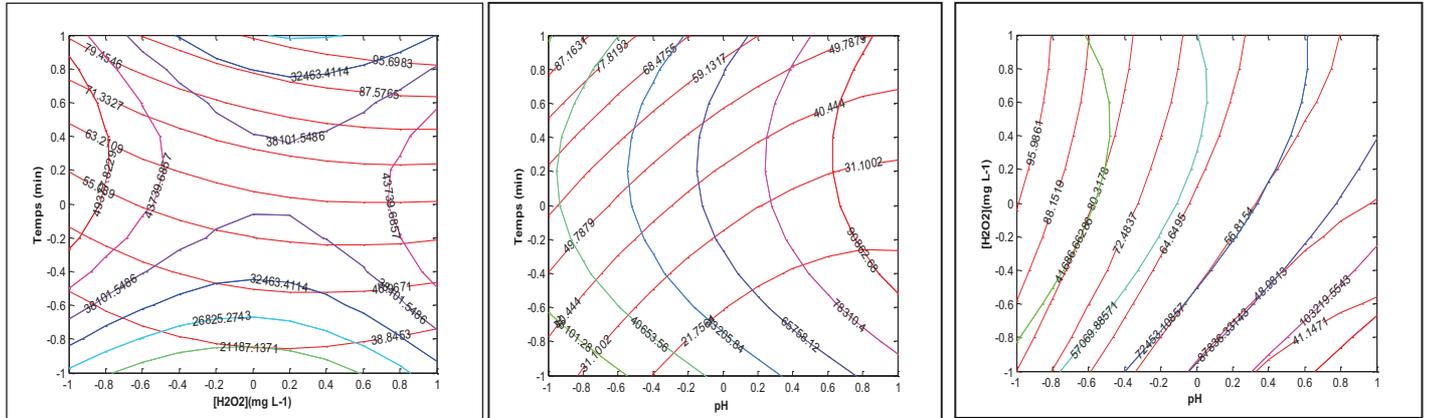


Figure B.12 : Courbes des isorésponses superposées de l'efficacité du traitement et de la consommation énergétique (EF).

B.2.2. Electrocoagulation (EC)

R

CEE

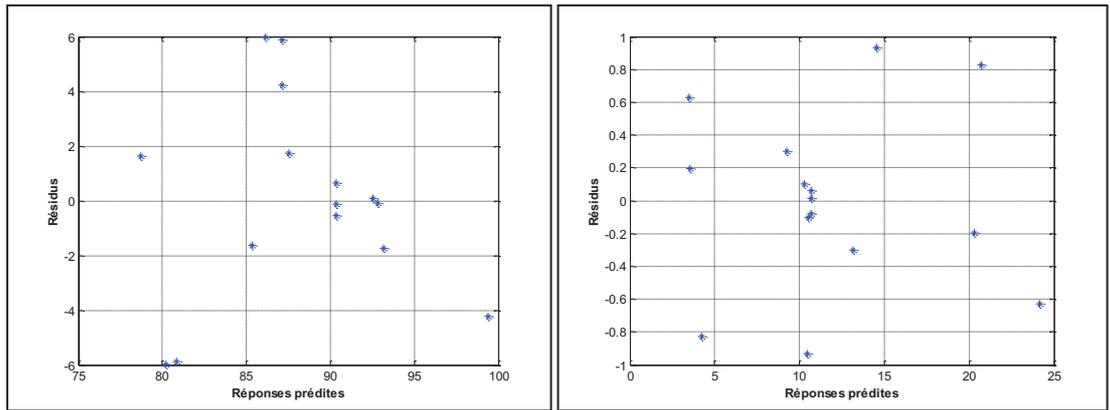


Figure B.13 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT (EC).

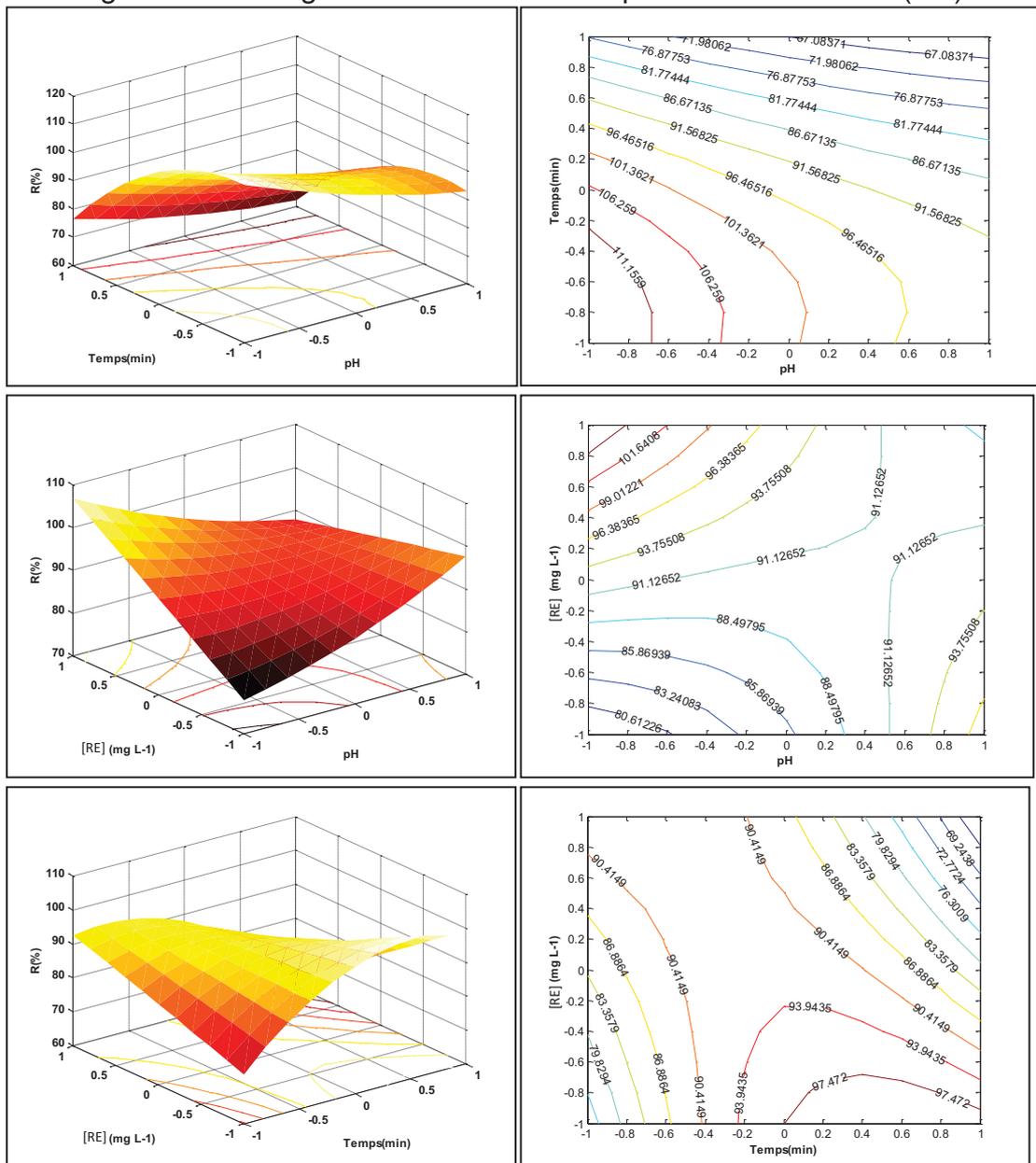


Figure B.14 : Courbes de réponses et isoréponses du taux de dégradation du colorant RE par EC.

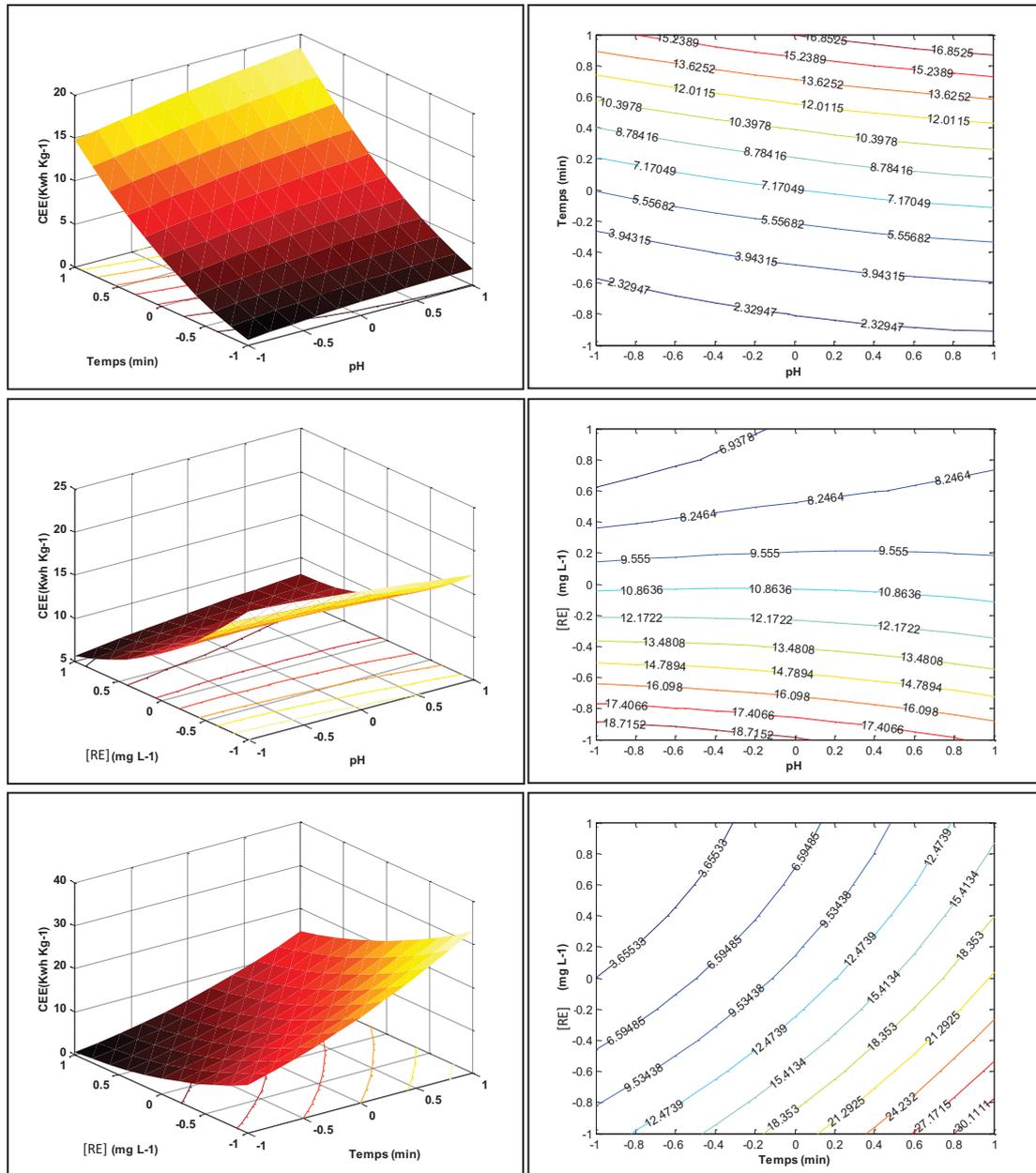


Figure B.15 : Courbes de réponses et isoprésponses de la consommation énergétique au cours du traitement par EC.

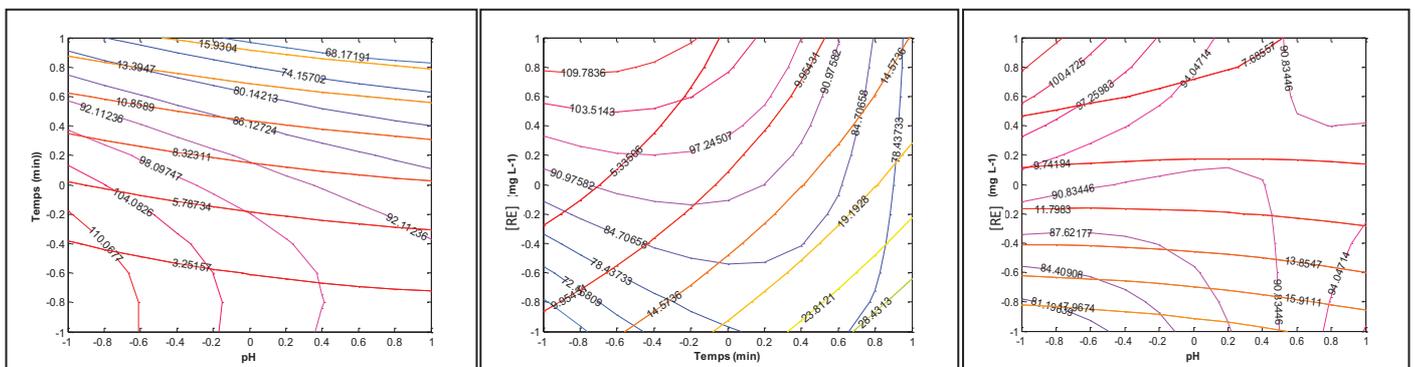


Figure B.16 : Courbes des isoréponses superposés de l'efficacité du traitement et de la consommation énergétique (EC).

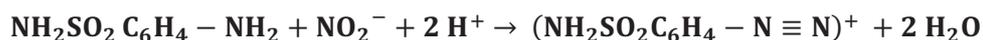
APPENDICE C

PROTOCOLES ANALYTIQUES ET COURBES D'ETALONNAGES

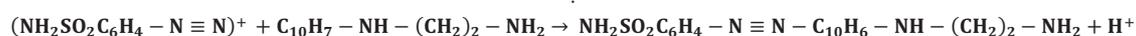
C.1. Dosage de l'azote nitreux

▪ Principe

Les ions nitrites forment un diazoïque avec la sulfanilamide en milieu acide (pH < 2) selon la réaction :



Puis le diazoïque réagit avec le N-naphtyl-éthylènediamine pour former le colorant :



Le colorant rose absorbe à la longueur d'onde de 543 nm.

▪ Mode opératoire

Dans chaque prise d'essai de 50 mL, on introduit 01mL du réactif (C), solution de sulfanilamide Après homogénéisation, on laisse reposer 02 à 08 minutes et on ajoute 01mL de réactif (D) solution de n-naphtyl-éthylènediamine au mélange.

Les mesures sont alors effectuées au spectrophotomètre après au moins 10 minutes (sans dépasser les 02h) de repos. Des mesures sur eau filtré ou décanté sont moules (essais témoins) sont effectuées parallèlement.

Dans le blanc l'eau distillée remplace les 50 mL de la prise d'essai.

Les teneurs en azote nitreux sont déduites a partir de courbe d'étalonnage et exprimées en mg N-NO₂⁻.L⁻¹.individu

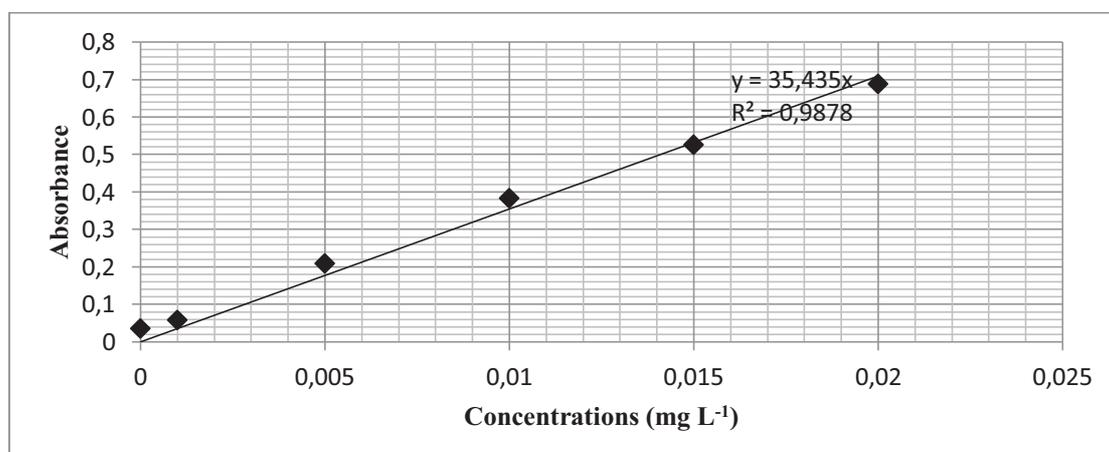


Figure C.1 : Courbe d'étalonnage pour l'analyse de nitrite.

C.2. Dosage de l'azote nitrique

▪ Principe

La méthode retenue quasi universellement est celle fondée sur le dosage des ions NO_2^- obtenus par réduction quantitative ($> 95\%$) des ions NO_3^- . On mesure donc en réalité la somme des concentrations des ions NO_2^- et NO_3^- . Par déduction de la concentration en nitrites, déterminée sans réduction, on obtient la concentration en nitrates.

La réduction est effectuée par passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium traité au cuivre.

▪ Mode opératoire

Dans chaque prise d'essai de 100 mL, on introduit 02mL de la solution concentrée de chlorure d'ammonium, le tout est versé dans une colonne réductrice en cadmium traité par le cuivre. Les premiers volumes sont rejetés et le reste est récupéré afin de le traité de la même façon que le cas des nitrites.

Les teneurs en azote nitrique sont déduites à partir de courbe d'étalonnage

Réactifs

Réactif (A) : Solution de Sulfanilamide (450 d'eau distillée, 5g de Sulfanilamide, 50ml d'acide chlorhydrique ($d=1,18$)).

Réactif (B) : Solution de N-Naphthyléthylène-diamine (eau distillée, 0,5g dichlorohydrate de N-Naphthyléthylène-diamine

C.3. Dosage du phosphore

▪ Principe

Les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en présence d'antimoine(III), pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique, cette forme réduite, de coloration bleue, a un maximum d'absorption à 885 nm. Ce composé bleu contient le phosphore. Les polyphosphates et le phosphore organique ne sont pas dosés par cette méthode.

▪ Mode opératoire

Dans chaque prise d'essai de 100 mL, on introduit 10 mL du mélange-réactif phosphore, préparé à chaque série d'analyses, et on homogénéise aussitôt. Les mesures sont alors effectuées au spectrophotomètre après 05minutes

de repos. Des mesures sur eau filtré ou décanté sont moules (essais témoins) sont effectuées parallèlement.

Dans le blanc l'eau distillée remplace les 50 mL de la prise d'essai.

Les teneurs en phosphore sont déduites à partir de courbe d'étalonnage

- Réactifs

Réactif (A) : para molybdate d'ammonium (15 g de molybdate d'ammonium $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 500mL d'eau distillée).

Réactif (B) : acide sulfurique (140 mL d'acide sulfurique ($d=1.84$), 900 mL d'eau distillée),

Réactif (C) : acide ascorbique (50 mg d'acide ascorbique($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 500 mL d'eau distillée)

Réactif (D) : oxytartrate de potassium et d'antimoine (0.34 g d'oxytartrate de potassium et d'antimoine, 250 mL d'eau distillée)

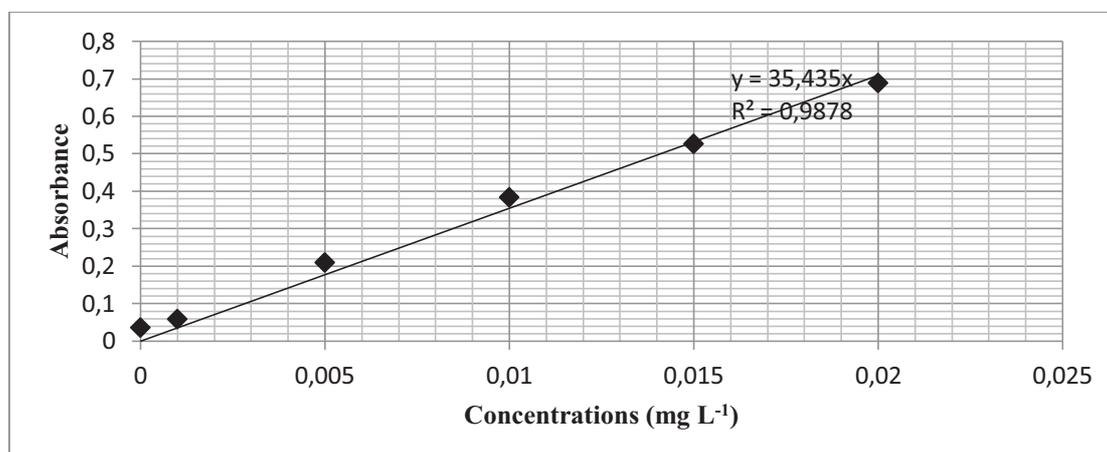
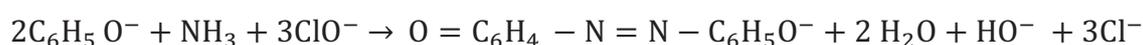


Figure C.2 : Courbe d'étalonnage pour l'analyse du phosphore.

C.4. Dosage de l'azote ammoniacal par la méthode au bleu d'indophénol

- Principe

La méthode décrite mesure la totalité de l'azote ammoniacal, soit $\text{N} - \text{NH}_3 + \text{N} - \text{NH}_3 + \text{N} - \text{NH}_4^+$, symbolisé par $\text{NH}_{3,4}$. Il s'agit de la méthode de Koroleff (1969) qui est simple et qui offre une bonne précision ainsi qu'une bonne sensibilité. Il s'agit de la méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol et dont le principe est basé sur la formation, en milieu alcalin ($10.4 < \text{pH} < 11.5$), d'un composé type indophénol par réaction de l'ammoniac avec du phénol et de l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate comme catalyseur. La coloration obtenue est mesurée par spectrophotométrie à 630 nm.



Dans un premier temps, l'ammoniac forme une monochloramine avec l'hypochlorite en milieu légèrement basique. Cette dernière réagit avec le phénol en présence d'un excès d'hypochlorite pour former le bleu d'indophénol absorbant à 630 nm.

- Mode opératoire

Dans chaque prise d'essai de 100 mL, on introduit 03mL du réactif (A), solution de phénol-nitroprussiate. Directement après homogénéisation, 03ml du réactif (B) solution alcaline d'hypochlorite sont ajoutés au mélange. L'échantillon final homogénéisé est placé à l'obscurité pendant une nuit à température ambiante. Les mesures sont alors effectuées au spectrophotomètre. Des mesures sur eau filtré ou décanté sont faites (essais témoins) sont effectuées parallèlement.

Dans le blanc l'eau distillée remplace les 100ml de la prise d'essai.

Les teneurs en azote ammoniacal sont déduites à partir de courbe d'étalonnage

- Réactifs

Réactif (A) : Solution de phénol-Nitroprussiate de sodium (eau distillée, 35g de Phénol, 400mg de Nitroprussiate de sodium pour 1litre).

Réactif (B) : Solution alcaline d'hypochlorite (280g de citrate trisodique, 22g de soude, solution d'hypochlorite de sodium correspondant à 1,4g de chlore soit 44ml d'une solution à 10° de chlore).

C.5. Dosages des protéines par la méthode de Lowry

- Réactif de Lowry (A) : (1 g Na_2CO_3 + 50 mL NaOH (0.1N))
- Réactif de Lowry (B) : (5g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10g Tartrate de Na et K, 1litre d'eau distillée)
- Réactif de Lowry : Mélanger le jour de la manipulation : (50mL Lowry A + 1mL Lowry B).

C.6. Spectres d'absorption des colorants étudiés

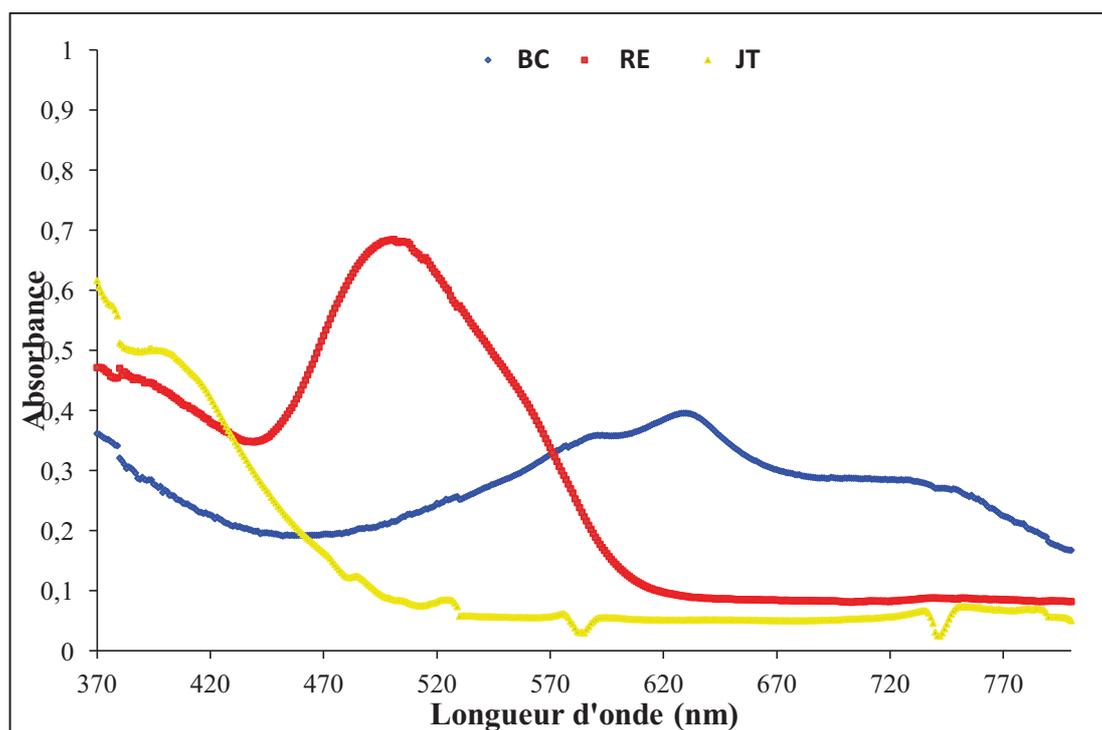
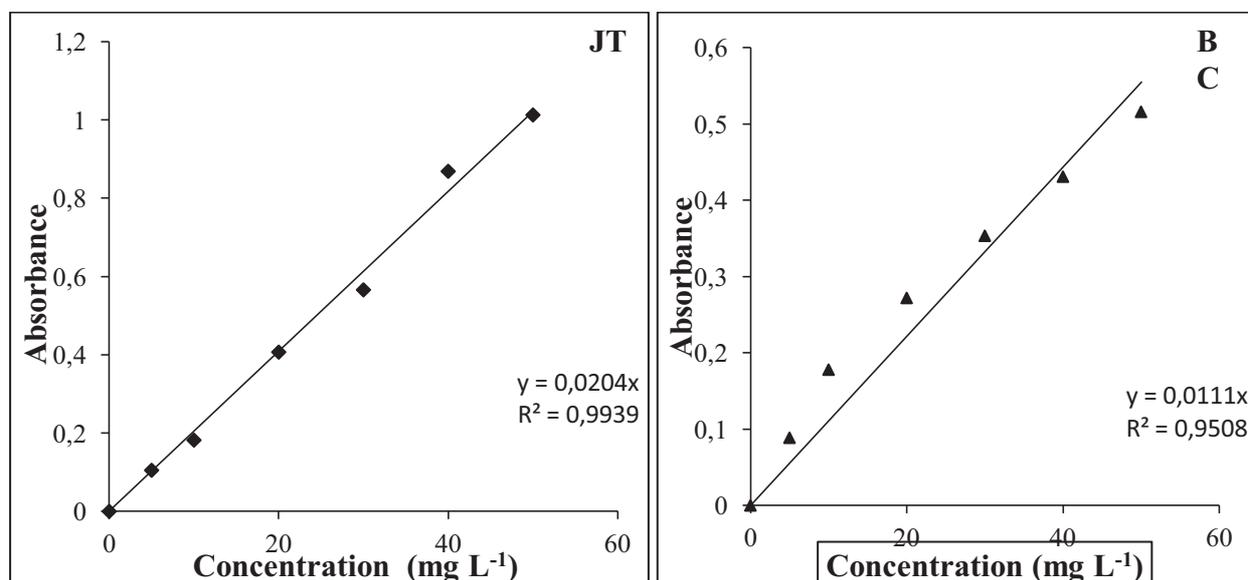


Figure 4.2 : Spectres d'absorption des colorants étudiés.

C.6. Courbes d'étalonnages des colorants



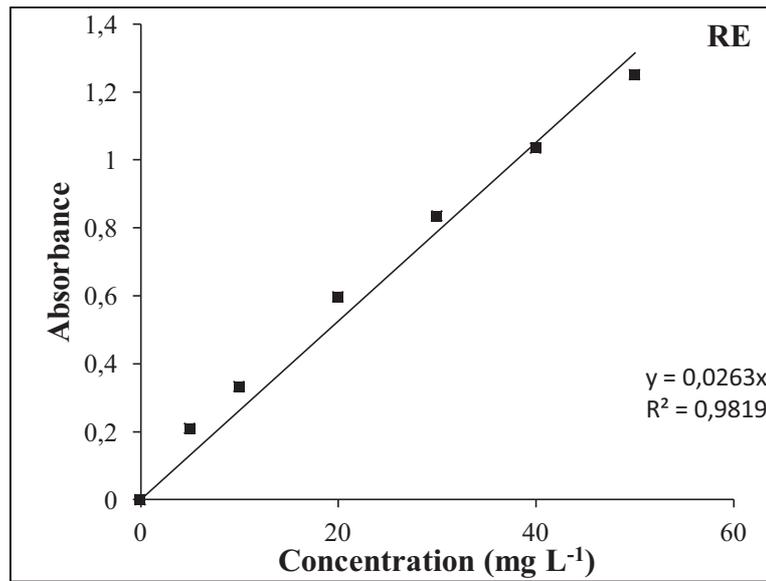
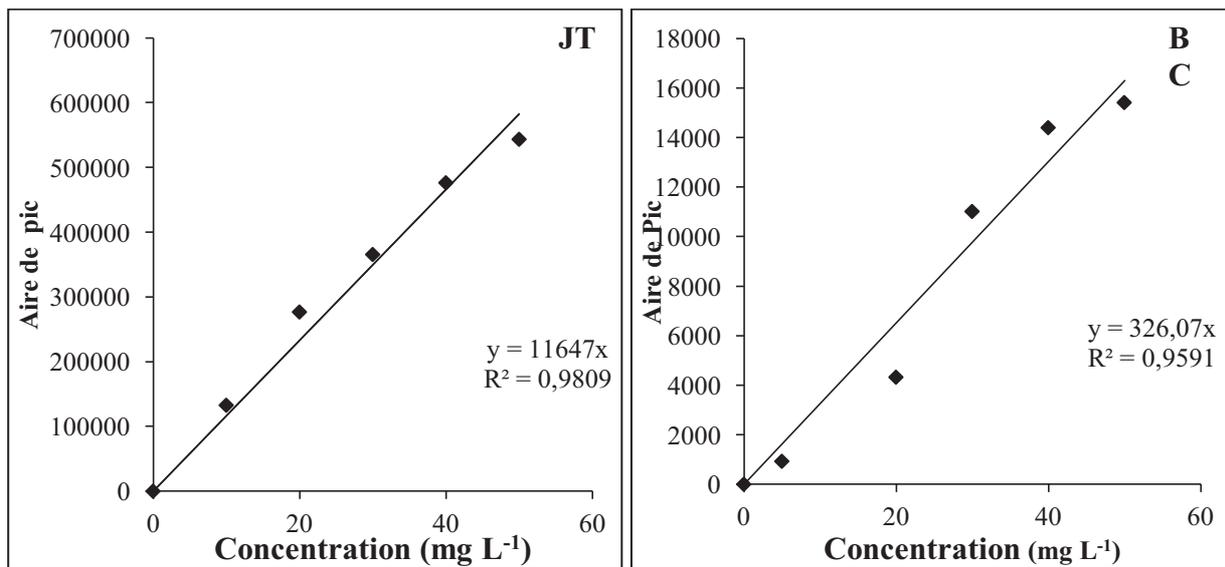


Figure C.6.1 : Courbes d'étalonnages obtenues pour le dosage des colorants par UV- vis



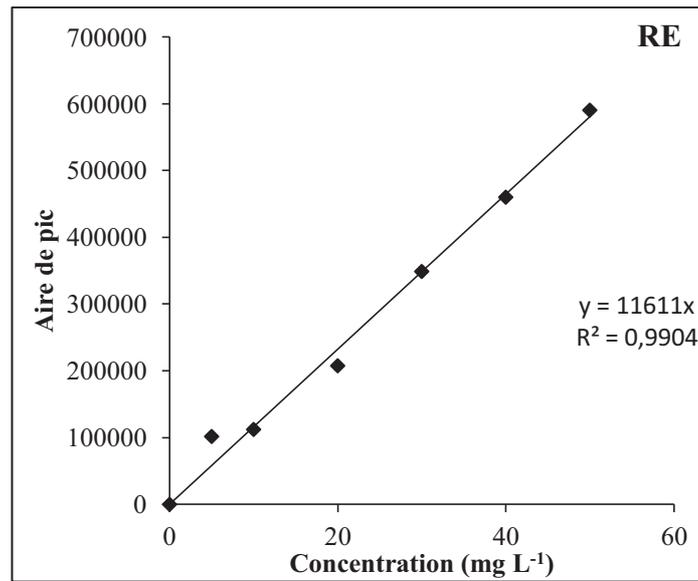


Figure C.6.2 : Courbes d'étalonnages obtenues pour le dosage des colorants par HPLC.

C.7. Courbe d'étalonnage des protéines

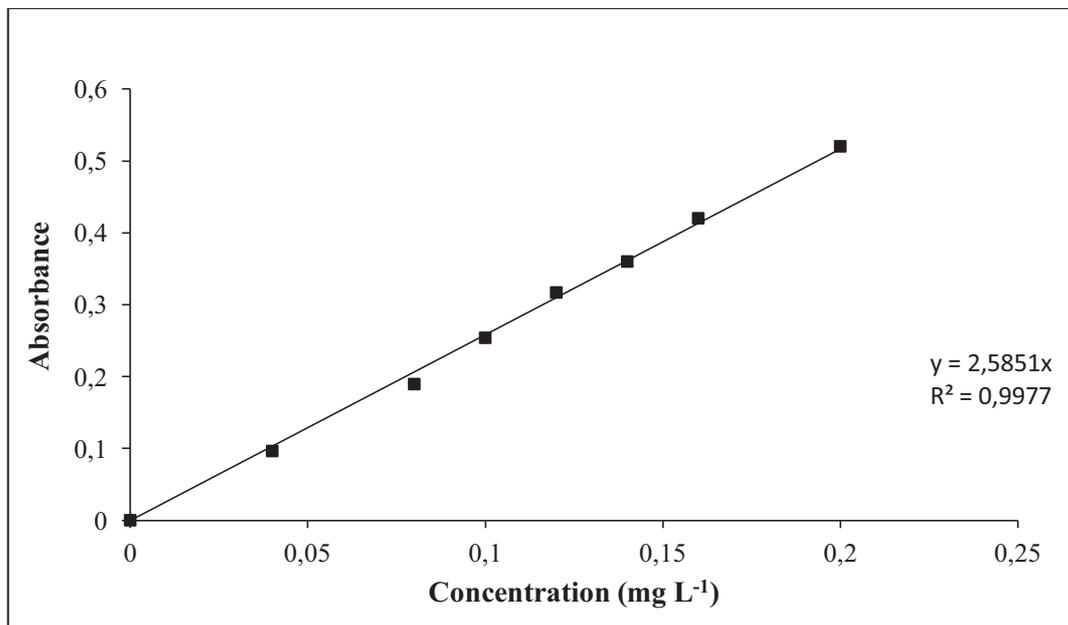


Figure C.7 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des protéines

APPENDICE.D

PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et développement dans les industries, et les centres de recherche. Développée initialement par l'agronome (R. FISHER, en 1930) elle s'est ensuite développée dans de nombreux autres domaines d'application.

Les plans d'expériences jouent un rôle prépondérant dans différents secteurs industriels comme la chimie, l'agro-alimentaire, l'automobile et l'électronique. Ils permettent d'optimiser des procédés ou des produits aussi bien au stade du développement, de la production ou du contrôle de la qualité. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes.

D.1. Présentation de la méthode

La méthodologie de la recherche expérimentale est une méthodologie (ensemble de méthodes et modes de raisonnement) destinée à tout expérimentateur. Elle a pour objet de lui permettre d'optimiser l'efficacité de sa recherche expérimentale. Pour ce faire, elle va l'aider à exprimer au mieux son problème et lui proposer des stratégies expérimentales (enchaînements d'expériences dans le temps) optimales en fonction des objectifs qu'il s'est fixé et des moyens dont il dispose. Les objectifs peuvent être d'explorer un domaine expérimental inconnu (recherche exploratoire dans le domaine de variation d'un ensemble de facteurs), d'isoler les facteurs influents (criblage), d'élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés (étude quantitative des facteurs, étude quantitative des réponses), d'effectuer des optimisations, de mettre au point des formulations avec ou sans contraintes, d'améliorer la qualité de produits, ...

D.2. Avantages de la méthodologie de la recherche expérimentale

La méthodologie de la recherche expérimentale permet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. Les avantages bien connus des plans d'expériences sont :

- L'efficacité : seules les expériences indispensables sont réalisées.
- L'exactitude : pour un effort expérimental donné, la plus exactitude possible sera atteinte.
- Les interactions : les synergies existant entre les paramètres sont identifiées et mieux comprises.

La valeur ajoutée qu'apporte la méthodologie de la recherche expérimentale pour la recherche et le développement, la production et l'industrialisation est :

- Gain de temps dans la résolution des études.
- Fiabilité des produits développés et industrialisés.
- Optimisation de l'utilisation des ressources.

D.3. Démarche

Les étapes de la méthode des plans d'expériences sont les suivants :

1. formaliser le problème, si possible au moyen d'un modèle graphique;
2. sélectionner les paramètres, fixer leurs modalités (niveau de variations des paramètres) et sélectionner leurs interactions;
3. construire le plan;
4. réaliser les essais;
5. analyser les résultats;
6. conclure après choix du réglage des paramètres qui peuvent être maîtrisés et essais de confirmation.

D. 4. Facteurs, réponses et niveaux

On appelle facteurs, les paramètres supposés influencer la réponse qui caractérise le comportement du phénomène étudié. Il est important de pouvoir attribuer à chacun des facteurs deux niveaux, l'un sera qualifié de " niveau bas " l'autre de " niveau haut ". Si le facteur est qualitatif, le niveau bas et le niveau haut correspondront à deux modalités du

facteur, par exemple deux types de solvant. Dans la pratique, le niveau bas sera codé à l'aide du nombre -1 et le niveau haut à l'aide d'un nombre +1.

D.5. Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples. Ils sont aussi les plus utiles car ce sont eux qu'on utilise au début de toute étude. Les plans factoriels complets à deux niveaux permettent aussi d'étudier k facteurs à raison de deux niveaux par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons des k facteurs à leurs deux niveaux, soit 2^k combinaisons.

D.6 Plans composites

Ces plans permettent une modélisation du second degré. La démarche séquentielle a déjà été signalée. Elle comprend un plan factoriel, un plan en étoile et des points centraux. Elles se révèle très pratique pour maîtriser le nombre des essais

D.7. Plans de Box-Behnken

Ces plans permettent de modéliser les réponses avec un modèle du second degré tout en respectant certains critères d'optimalité.

D.8. Plans de DOEHLERT

Les points d'expériences des plans proposés par DAVID H. DOEHLERT en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux forment un hexagone régulier. Il y a un point au centre et six points au sommets de la figure. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnues, donc sept coefficients. Il est possible d'utiliser un modèle du second degré pour interpréter les résultats.

Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis. La recherche d'un optimum ou d'une valeur cible sera facilitée par ces plans

D.9. Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes:

- on déplace l'origine des mesures,
- on change l'unité des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine z aux variables centrées réduites x (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante :

$$x = \frac{z - z_0}{\text{Pas}}$$

où

$z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2$,

$\text{pas} = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2$.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenues et quels que soient les unités des facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [101].

D.10. Evaluation de la qualité des modèles

L'évaluation de la qualité du modèle permet de savoir si le modèle résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques. Quatre techniques ont été décrites pour effectuer cette évaluation [101].

a. Examen graphique des résultats

Lorsque cet examen est possible, il est toujours riche d'enseignements et permet souvent d'éviter de grosses fautes d'interprétation [101].

b. Analyse de la variance

b.1 Propriétés de y , \hat{y} et e

Pour le modèle des moindres carrés, les N résultats expérimentaux y_i et les réponses calculées par le modèle \hat{y} ont la même moyenne générale \bar{y} , la moyenne des écarts e_i est égale à 0. Les sommes des carrés vérifient la relation [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2$$

b.2 Analyse de la variance

L'égalité (4.2) peut s'écrire [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Retranchant $N \bar{y}^2$ aux deux membres de l'égalité. On obtient :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

La dispersion des y_i autour de leur moyenne, encore appelée dispersion totale, se décompose en deux parts :

- la dispersion des \hat{y}_i autour de leur moyenne. Elle correspond à la dispersion expliquée par le modèle,
- la dispersion des écarts autour de leur moyenne correspond à la dispersion résiduelle. Elle est appelée somme des carrés des écarts.

Les degrés de liberté correspondant à chacune de ces sommes de carrés sont :

$$\begin{array}{ll} N - 1 & \text{pour } \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2 \\ q & \text{pour } \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2 \\ N - q - 1 & \text{pour } \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \end{array}$$

Par définition la variance est obtenue en divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté de ces sommes. On obtient ainsi les variances :

$$\begin{array}{ll} \text{Variance totale} & = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2}{N-1} \\ \text{Variance d'ajustement} & = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2}{q} \\ \text{Variance résiduelle} & = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1} \end{array}$$

Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliquée par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test F. Le modèle sera déclaré globalement significatif si $F \geq F_{1-\alpha, q, N}$

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}$$

c. Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, trois statistiques très répandues :

c. 1. Les coefficients de corrélation multiple R^2

On appelle R^2 le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devrait expliquer:

$$R^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}$$

D'après cette formule on voit que le rapport R^2 varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien, s'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses.

c.2. Le R^2 ajusté

Par définition ce coefficient est donné par la relation

$$R_{ajusté}^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N-1}}$$

Ces deux rapports varient entre 0 et 1. Ils mesurent en quelque sorte le degré d'ajustement du modèle. Plus ils sont voisins de 1 et plus le modèle représente bien les points expérimentaux.

c.3. Le Q_2

Par définition ce coefficient est donné par la relation :

$$Q_2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2 \right) - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{e_i^2}{(1-h_i)^2}}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}$$

Où h_i est $i^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice $X (XX)^{-1} X$. Souvent un seuil est fixé pour se prononcer sur la qualité de l'ajustement, en général un Q_2 d'une valeur 0,7 ou plus signifie que l'ajustement est d'une bonne qualité.

d. Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation graphique des résidus. En abscisse on porte les valeurs des réponses prédites par le modèle \hat{y}_i et en ordonnées, on porte les valeurs des résidus e_i . On regarde si les résidus semblent être distribués aléatoirement ou non. Un modèle est bon si les points (\hat{y}_i , e_i) semblent disposés au hasard

D.11. Plan de Doehlert

Les matrices d'expériences proposées ici sont appelées « réseaux uniformes de Doehlert ». Elles possèdent plusieurs propriétés :

- *Distribution uniforme des points expérimentaux*

Ces matrices d'expériences présentent une distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace des variables codées. Les points sont disposés suivant un réseau rhombique. Les réseaux uniformes sont particulièrement utiles lorsqu'on veut couvrir un domaine expérimental, de forme quelconque, d'un ensemble de points distribués uniformément, pour explorer la totalité du domaine (bornes et intérieurs) sans proposer de modèle a priori représentant la réponse. La densité de points sera déterminée par la taille de la maille initiale.

- *Extension du réseau dans le domaine expérimental*

A la lumière des résultats obtenus, on pourra en effet chercher à explorer un domaine voisin, en réutilisant les points du réseau limitrophes de la nouvelle zone à explorer. De plus, dans une région particulière, le réseau pourra être resserré, par exemple en divisant la taille de la maille initiale par 2, afin de préciser la connaissance en cet endroit.

- *Extension des variables étudiées*

Il est toujours possible d'ajouter de nouvelles variables à étudier sans que la matrice ne perde de sa qualité.

- *Nombre d'expérience peu élevé*

Le nombre de points distincts N d'un réseau uniforme pour un nombre de facteurs k donné est : $N = k^2 + k + 1$.

- *Nombre de niveaux des variables différents*

Une qualité intéressante de ces matrices d'expériences est le nombre de niveaux distinct pris par chacune des variables. On démontre que la première variable est à 5 niveaux, la dernière est à 3 niveaux et toutes les autres (sauf pour $k = 2$) sont à 7 niveaux. En effet, les contraintes d'une expérimentation peuvent amener par exemple, à donner à une ou plusieurs variables le moins de niveaux possibles. D'autres, au contraire, imposent que les variables aient autant de niveaux qu'il y a d'expériences. Pour résoudre ces deux problèmes, nous avons la possibilité de faire subir des rotations aux matrices d'expériences au moyen de matrices de rotation générées à partir des matrices d'Hadamard.

D.11.1. Construction

Les réseaux uniformes de DOEHLERT sont générés à partir d'un simplexe.

- *Obtention du réseau*

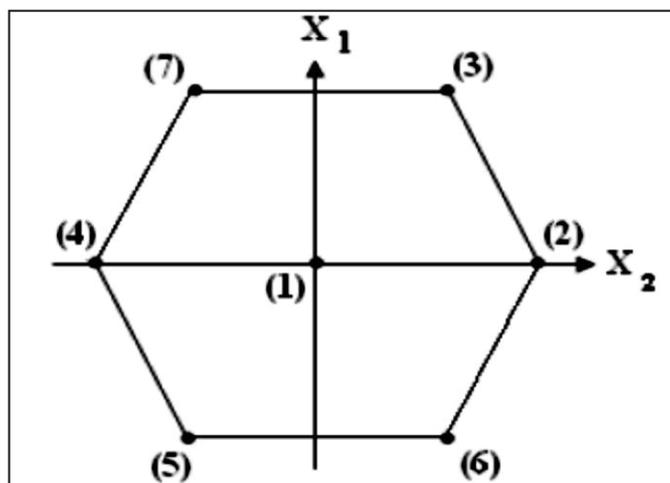
✓ $K = 2$

Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

N°	X₁	X₂
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866

Pour construire la matrice d'expériences du réseau uniforme, il faut, pour chaque variable soustraire successivement les coordonnées de chaque point à tous les autres. Bien entendu, il est inutile de soustraire les coordonnées du point (0, ..., 0) aux autres puisque les points restent inchangés.

N°	X ₁	X ₂	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	(1) - (2)
(5)	0,500	-0,866	(1) - (3)
(6)	-0,500	-0,866	(2) - (3)
(7)	-0,500	0,866	(3) - (2)



Cette matrice d'expériences permet le calcul des coefficients d'un modèle de surface de réponse de degré 2.

✓ $K=3$

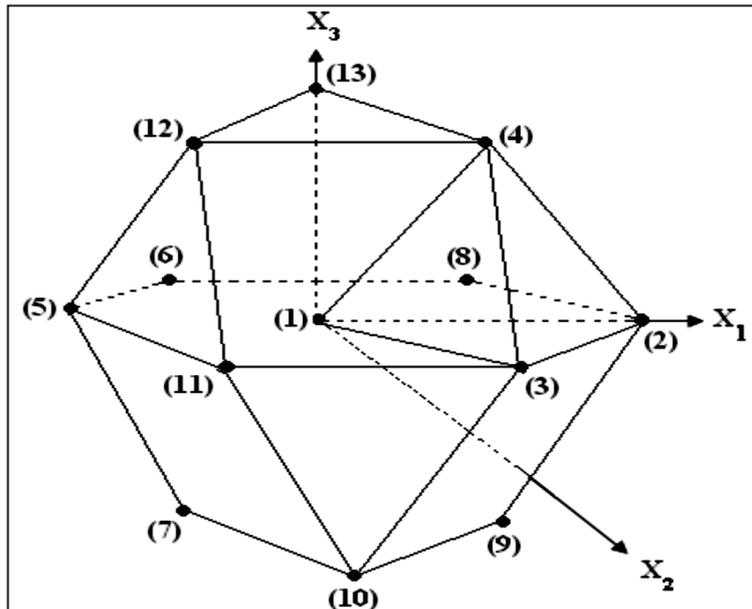
Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

N°	X ₁	X ₂	X ₃
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000

La matrice d'expérience de réseau uniforme est :

N°	X ₁	X ₂	X ₃	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	0,000	
(4)	-1,000	0,000	0,000	
(5)	-0,500	-0,866	0,000	(1) - (2)
(6)	0,500	-0,866	0,000	(1) - (3)
(7)	-0,500	0,866	0,000	(1) - (4)
(8)	0,500	0,289	0,816	(2) - (3)
(9)	-0,500	-0,289	-0,816	(3) - (2)
(10)	0,500	-0,289	-0,816	(2) - (4)
(11)	0,000	0,577	-0,816	(3) - (4)
(12)	-0,500	0,289	0,816	(3) - (2)
(13)	0,000	-0,577	0,816	(4) - (2)

Comme on peut le remarquer, la figure géométrique engendrée par les 12 sommets (à l'exclusion du point (1)) est un cube octaédre qui peut être obtenu en joignant les milieux des arêtes d'un cube.



APPENDICE E

BILAN SCIENTIFIQUE

Les résultats obtenus dans cette étude ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs publications internationales et nationales dans des revues avec comité de lecture et ont été communiqués dans diverses manifestations scientifiques internationales et nationales.

E.1 Articles scientifiques

1. **KOURDALI, S.**, BADIS, A. et BOUCHERIT, A., "Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, (2014), 110–120.
2. **KOURDALI, S.**, BADIS, A., SAIBA, A., BOUCHERIT, A. et BOUTOUMI, H., "Humic acid removal by electrocoagulation using aluminium sacrificial anode under influencing operational parameters" , *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 5442–5453.

E.2 Communications nationales et internationales

▪ Communications nationales

1. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., « impacts des eaux traitées par Electro-Fenton sur les bivalves : Etude de la réponse biochimique chez la moule ». 3eme Journée Scientifique sur le Génie des Procédés (JSJP3-2012), Université Sâad Dahlab-Blida, 19 Novembre 2012.
2. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., « Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination des acides humiques par électro-fenton en utilisant les plans d'expériences ». 5eme Journée Scientifique sur le Traitement et Réutilisation des Eaux, Université Sâad Dahlab-Blida, 15 Juin 2011.
3. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., « Etude de l'effet des paramètres expérimentaux dans la réduction des acides humiques par électrocoagulation : Modélisation et optimisation par plan d'expérience ». 5eme Journée Scientifique sur le Traitement et Réutilisation des Eaux, Université Sâad Dahlab-Blida, 15 Juin 2011.

▪ Communications internationales

4. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., « Faisabilité de l'étude écotoxicologique des eaux colorées traitées par le procédé « Electro-Fenton » : Etude de la réponse biochimique chez la moule (activité catalase) ». Journées Internationales de Biotechnologie (Tunisie), 19-22 Décembre 2012.

5. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., « Bioessais écotoxicologiques : Etude de la faisabilité des biomarqueurs dans la surveillance des eaux traitées par des procédés d'oxydations avancées (Electro-Fenton) ». Journées Internationales de Biotechnologie, (Tunisie), 21-24 Décembre 2013.

6. **KOURDALI, S.**, BADIS, A., MOKRANE, Z., « feasibility of the ecotoxicological study of the colored water treated by process "Electro-Fenton" ». 4th international Workshop on Industrial Biotechnology, Tlemcen, 10-11 Avril 2013.

7. **KOURDALI, S.** et BADIS, A., Degradation of direct Dye utilized in Algeria textile industries by Electro-Fenton: Optimization process and assessment of toxicity using biomarkers of stress ». Journées Internationales de biotechnologie, (Tunisie), 20-24 Décembre 2013.