

UNIVERSITE DE Saad DAHLAB-BLIDA
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Sciences de l'Eau et de l'Environnement



MEMOIRE DE MASTER II

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Eau-Environnement et Développement
Durable

**Application d'un traitement électrochimique
« Electro-Fenton » pour la dégradation de Jaune
Titan et Bleu Cibacette**

Présenté par :

Mlle Rahem Fatma Zohra

Encadré par :

Mr. A. BADIS (MCA, USDB)

Mr. S.KOURDALI (Attaché de recherché, CNRDPA)

Promoteur

Co-promoteur

Devant le jury :

BENMAMMER (MCA)

LEZHARIE (MCA)

HAMITOUCHE (MCA)

Président

Examineur

Examineur

Promotion 2010/2011

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ceux que je ne saurais jamais remercier pour leurs amour, tendresse , confiance et toutes leurs sacrifices durant toutes mes années d'études, mes chères parents,

A toi ma mère, à toi mon père.

A ma sœur unique : Amira

A mes frères : Mustapha, Omar, Zakaria

A mes très chères : oncle Abed Elhadi, sa femme Fatiha et ses enfant

A toute la famille Rahem et la famille Lounis

A mes amies surtout : Karima, Samia, Zhira, Nabila, Fariza, Ahlem

A toute la promotion 2011.



Remerciements

Avant toute chose, nous dirons « الحمد لله » de nous avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de mémoire. “Le tout puissant ” nous a bien guidé pour exécuter et le bien façonner.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d’analyses au sein du département de chimie industrielle, faculté des sciences de l’ingénieur, université de Saad Dahlab de Bilda.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus respectueux à mon promoteur Mr. BADIS Abdlmalek, pour avoir accepté de m’encadrer et de me diriger. Merci pour ces conseils, orientations et surtout ses encouragements.

Je tiens à dire un grand merci à mon co-promoteur Monsieur KOURDALI Sidali, pour toute l’aide dans tous les instants. Merci pour sa gentillesse, sa disponibilité qu’il a porté à mon travail, pour ses critiques, merci pour tout.

Mon vif remerciement est adressé aux membres du jury qui m’ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer mes chaleureux remerciements à l’ensemble du personnel du laboratoire (Morad, Taher, Zoubir et Amel) pour leur collaboration.

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

INTRODUCTION

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré du développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la préservation des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [1].

Aujourd'hui, les colorants constituent l'une des plus grandes classes de composés organiques à risque pour l'environnement. Environ 700.000 tonnes sont produites annuellement et plus de 100.000 différents types de colorants sont actuellement disponibles sur le marché mondial [2]. Ces derniers seront caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [3]. Leur évacuation directe dans l'environnement constitue une source importante de pollution, pouvant conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants [2].

En effet, le traitement des effluents colorés a reçu ces dernières années une attention croissante. Les colorants peuvent être éliminés avec une efficacité plus ou moins importante par des procédés physiques tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration, la floculation par des agents chimiques.

De ce fait, les scientifiques spécialistes dans le domaine de traitement des effluents sont en cours de développer des nouvelles techniques et qui répond aux normes qui sont même devenue très stricts et sévères selon les exigences de l'organisation mondiale de la santé (OMS). En effet, le procédé (Electro- Fenton) fait partie des procédés d'oxydation avancés (POA) qui ont montré leur efficacité dans le cas de la dépollution des polluants organiques persistants (POP). Ce procédé est basé sur la production in situ d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyde OH, qui réagit sur la matière organique pour conduire à sa minéralisation. Ces radicaux sont générés par le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif l'étude de l'efficacité du procédé Electro-Fenton à dépolluer des eaux contaminées par des colorants synthétiques (le Jaune titan et le bleu cibacette) en optimisant les conditions opératoires.

Notre travail, s'est articulé autour des quatre chapitres suivants :

- Chapitre 1 : présentation des différents procédés d'oxydation avancée, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, historique d'électro-Fenton, avantages et inconvénients, mécanisme de dégradation et les paramètres influençant leur rendement.
- Chapitre 2 : sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants synthétiques et leur classification ainsi que leur impact sur l'environnement et les différentes techniques de leur traitement.
- Chapitre 3 : décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- Chapitre 4 : sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion et on terminera par une conclusion générale.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
1. PROCÉDÉS D'OXYDATIO AVANCÉE	3
1.1 Introduction.....	3
1.2 Les différents procédés d'oxydation.....	3
1.3 Les radicaux hydroxyles.....	5
1.4 Procédé Fenton.....	6
1.4.1 Historique.....	6
1.4.2 Mécanisme de la réaction Fenton.....	6
1.4.3 Inconvénients du système Fenton.....	7
1.5 Procédé Electro-Fenton.....	7
1.5.1 Paramètres expérimentaux affectant la dégradation.....	8
1.5.2 Les avantages.....	11
1.5.3 Applications d'électro-Fenton	12
1.5.4 Comparaison des POA.....	12
2. COLORANTS SYNTHETIQUES ET LEURS IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT	15
2.1 Introduction.....	15
2.2 Colorants.....	15
2.2.1 Généralité	15
2.2.3 Classification des colorants.....	16
2.2.4 Toxicité et impact sur l'environnement.....	19
2.2.5 Méthode d'élimination des colorants.....	22
3. MATERIEL ET METHODES	25
3.1 Produits chimiques.....	25
3.1.1 Les colorants utilisés.....	25
3.2 Dispositif expérimental.....	27
3.3 Préparation de la solution du colorant.....	27
3.4 Démarche expérimentale.....	28
3.5 Techniques d'analyses.....	28
3.5.1 Mesure de l'absorbance.....	28
3.5.2 Mesure de pH.....	30
3.5.3 Analyse par CLHP.....	30

4. RESULTATS ET DISCUSSION	31
4.1 Introduction.....	31
4.2 Etude de la cinétique de dégradation du JT9.....	31
4.2.1 Spectre UV-Visible du JT9.....	31
4.2.2 La cinétique de dégradation.....	32
4.3 Etude des paramètres influençant l'oxydation de JT 9.....	34
4.3.1 Effet de concentration initiale de H ₂ O ₂	34
4.3.2 Effet de l'intensité du courant	36
4.3.3 Effet de concentration du support électrolytique.....	38
4.3.4 Effet du pH initial sur l'élimination de JT9.....	39
4.3.5 Evolution du pH en milieu réactionnel.....	42
4.3.6 Effet de concentration initiale du colorant.....	43
4.3.7 Effet de nature du support électrolytique.....	45
4.4 Résultats d'analyse par HPLC.....	47
4.5 Etude comparative sur l'efficacité d'electro-Fenton pour l'élimination du JT9 et BC.....	50
CONCLUSION	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

BC :	Bleu Cibacette
CLHP :	Chromatographie Liquide à Haute Performance
COT :	Carbone Organique Total
DCO :	Demande Chimique en Oxygène
ENH :	Electrode Normale à Hydrogène
EF :	Electro-Fenton
I :	Intensité du courant
JT9 :	Jaune titan
K_{abs} :	Constante de vitesse absolue
K_{app} :	Constante de vitesse apparente
OMS :	Organisation mondiale de la santé
PM :	Poids moléculaire
POA :	Procédé d'Oxydation Avancée
R² :	Coefficient de corrélation
SMX :	Sulfaméthoxazole
THM :	Trihalométhane
TNT :	2,4, 6-Trinitrotoluene
XeF :	Xenon fluorine
Abs :	Absorbance
A :	Ampère
C₀ :	Concentration initiale

C_t:	Concentration à temps égale t
Min :	Minute
mg:	Milligramme
ml:	Millilitre
pH:	Potentiel Hydrogène
μl:	Microlitre
%:	Pourcentage
t_R:	Temps de Rétention
λ :	Longueur d'onde

RESUME

Cette étude porte sur l'application du procédé « Electro-Fenton » pour l'élimination des colorants synthétiques, Jaune Titane (JT9) et Bleu Cibacette (BC), utilisés dans les industries algériennes (textile et papeterie). L'approche expérimentale appliquée dans ce présent travail est d'étudier l'influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène, l'intensité du courant, la concentration de support électrolytique, la concentration du colorant et la nature du support électrolytique sur la dégradation de JT9 et afin de déterminer les conditions optimales de la minéralisation.

Le suivi de la cinétique d'élimination du colorant « JT9 », par rapport à certains paramètres influençant le rendement de ce procédé, a permis d'obtenir un taux d'élimination maximal atteint 86,35% en cas du JT9 dont les conditions optimales sont : $[H_2O_2] = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $I = 0.2 \text{ A}$, $[Na_2SO_4] = 1.5 \text{ g L}^{-1}$, pH 3, $[JT9]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ pendant 120 min de traitement.

L'analyse des échantillons traités par HPLC a confirmé la diminution significative de ce colorant au cours du traitement. Cependant, elle n'a pas démontré l'existence des sous produits intermédiaires, qui pouvant être toxiques, due aux conditions opératoires de l'analyse, ceci nécessitera d'autres techniques d'analyse plus poussées capables de les détecter et de les identifier.

Un rendement plus élevé a été obtenu lors de traitement d'un autre type du colorant (BC) par rapport au « JT9 ». Ce résultat a permis de conclure que la taille et la structure chimique de colorant influence positivement ou négativement l'efficacité du traitement.

Mots clés : Electro-Fenton, Procédés d'oxydation avancée, Les colorants synthétiques.

SUMMARY

This study relates to the application of electro-Fenton for the elimination of the synthetic dyes (yellow titanium and blue cibacette) used in Algerian industries (textile and paper mill).

The experimental design methodology was applied in this memory in order to study the influence of: hydrogen peroxide concentration, intensity of the current, electrolytic concentration of support, concentration of the dye and the nature of the electrolytic support on the speed of disappearance of JT9 and in order to determine the optimum conditions for its mineralization.

The follow-up of the kinetics of elimination of dye "JT9", compared to certain parameters influencing the output of this process, made it possible to obtain a maximum rate of elimination reaches 86,35% in case of the JT9 whose optimal conditions are [H₂O₂] = 0.5g/l, I = 0.À, [Na₂SO₄] = 1.5g/l, pH 3, [JT9]₀ = 50 mg/l throughout one 120 min.

The analysis of the samples treated by HPLC confirmed the significant reduction in the dye during treatment. However, it did not show the existence of under intermediate products, which can be toxic, due to the operating conditions of the analysis what requires of other techniques able to detect them and to identify them.

A higher output was obtained during treatment of another type of dye (BC) compared to that of dye "JT9". This result made it possible to conclude that the size and chemical structure of the dye influences positively or negatively the effectiveness of the treatment.

Key words: Electro-Fenton, Proceeded of advanced oxidation, the synthetic dyes

ملخص

تبحث هذه الدراسة في تطبيق الأوكسدة الكهربية من نوع إلكتروفيبتون لإزالة الأصباغ الاصطناعية أصفر تيتان (auneJtitan) و أزرق سيباسات (BleuCibacette) المستخدمة في الصناعات الجزائرية (المنسوجات والورق). وقد تم تطبيق منهجية البحوث التجريبية في هذه المذكرة لدراسة تأثير كل من تركيز بيرو كسيد الهيدروجين, تأثير شدة التيار الكهربائي, تركيز الحامل الكهربائي, تركيز الصبغة و نوع الحامل الكهربائي على سرعة اختفاء JT 9, ومن أجل إكمال الشروط المثلى لتمعدنه.

أدت دراسة تلك العوامل إلى الحصول على أحسن نسبة تخفيض المقدرة بـ 86,35% خلال مدة لا تتجاوز 120 دقيقة في الشروط التالية: تركيزا لبيرو كسيد الهيدروجين يساوي 0,5 غ/ل , شدة التيار الكهربائي مقدرة 2,0A, تركيز الأس الهيدروجيني للوسط يساوي 3, تركيز «JT9» يساوي 50 مغ/ل

كما أكد تحليل العينات بواسطة HPLC على انخفاض كبير في معالجة الصبغة «JT9», إلا أنه لم يثبت وجود شبه نواتج وسطية و التي يمكن أن تكون سامة و هذا يرجع إلى ظروف التجارب المخبرية التي تتطلب تقنيات أخرى قادرة على كشفها و معرفتها .

نسبة تخفيض أعلى تم التحصل عليها من خلال معالجة نوع آخر من الأصباغ (BC) مقارنة بـ (JT9) وترجع هذه النسبة بصفة محتملة إلى أن الحجم والتركيب الكيميائي للصبغة يؤثر إيجابا أو سلبا على فعالية المعالجة.

الكلمات المفتاحية : إلكتروفيبتون, طرق الأوكسدة المتقدمة, الأصباغ الاصطناعية

LISTES DE FIGURES ET TABLEAUX

LES FIGURES

Figure 1.1	Nombre de travaux scientifiques publiés sur les POA depuis 1989	03
Figure 1.2	Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	04
Figure 1.3	Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton	08
Figure 1.4	Effet de l'ajout d'électrolyte sur la conversion d'un colorant, le méthylène bleu	11
Figure 2.1	Colorant azoïque Acide rouge 27 particulière	16
Figure 2.2	Structure chimique du colorant triphénylméthane violet1	17
Figure 2.3	Structure chimique du colorant indigoïde	17
Figure 2.4	Xanthene « La fluorescéine »	17
Figure 2.5	Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine	18
Figure 2.6	colorant Nitro	18
Figure 2.7	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	22
Figure 3.1	Formule chimique développée de Jaune titan	25
Figure 3.2	Formule chimique développée de Bleu Cibacette BF	26
Figure 3.3	Dispositif expérimental	27
Figure 3.4	Courbe d'étalonnage de colorant JT9 à pH=3.	29
Figure 3.5	Courbe d'étalonnage de JT9 pour des pH allant de 4 à 8	29
Figure 3.6	Courbe d'étalonnage de colorant BC à pH=3	29
Figure 4.1	Spectre UV-Visible du JT9 lors du traitement par procédé électro-Fenton. $I = 0,2A$; $[H_2O_2] = 0,5g L^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 1,5g L^{-1}$, $[JT9]_0 = 50 mg L^{-1}$	31
Figure 4.2	L'effet de la dégradation du colorant « JT9 » en fonction du temps $[H_2O_2] = 0,5 g L^{-1}$; $pH=3$; $I=0,2A$; $[Na_2SO_4]=1,5 g L^{-1}$	32
Figure 4.3	Constante cinétique de pseudo- premier ordre de la dégradation de JT9. $[H_2O_2] = 0,5g L^{-1}$; $pH=3$; $I=0,2A$; $[Na_2SO_4]=1,5 g L^{-1}$	33
Figure 4.4	Effet de concentration initiale de H_2O_2 sur l'élimination de JT9. $[JT9]_0 = 50 mg L^{-1}$; $pH=3$; $I=0,2A$; $[Na_2SO_4]=1,5 g L^{-1}$	34

Figure 4.5	l'évolution du taux d'élimination en fonction de la concentration de H_2O_2 $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	35
Figure 4.6	Effet de l'intensité du courant sur l'élimination de JT 9. $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}=3$	36
Figure 4.7	l'évolution du taux d'élimination en fonction de l'intensité du courant $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$.	37
Figure 4.8	Effet de concentration initiale de support électrolytique sur l'élimination de JT9 $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5\text{g L}^{-1}$).	38
Figure 4.9	l'évolution du taux d'élimination en fonction de la concentration du support électrolytique $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5\text{g L}^{-1}$)	38
Figure 4.10	Effet du pH initial sur l'élimination de JT9. $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	40
Figure 4.11	l'évolution du taux d'élimination en fonction du pH ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g, L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$)	40
Figure 4.12	La variation de pH en fonction du temps. $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	42
Figure 4.13	Effet de concentration initiale d'JT9 sur l'EF. $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5\text{g L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	44
Figure 4.14	l'évolution du taux d'élimination en fonction de la concentration du colorant «JT9 ». $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g, L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	44
Figure 4.15	Effet de nature du support électrolytique sur l'élimination de JT9. $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5\text{g.L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$	45
Figure 4.16	L'évolution du taux d'élimination en fonction de la nature du support électrolytique ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g, L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $\text{pH}=3$)	46
Figure 4.17	Chromatogramme de la solution d'JT9. $[\text{JT9}]_0 =50\text{mg L}^{-1}$ (Solution témoin).	47
Figure 4.18	Chromatogrammes de la dégradation de l'JT9. $[\text{JT9}]_0 =50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] =0,5 \text{ g L}^{-1}$	48
Figure 4.19	Chromatogrammes de la dégradation de l'JT9. $[\text{JT9}]_0 =50\text{mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] =0,5 \text{ g L}^{-1}$	48
Figure 4.20	Etude comparative sur l'efficacité d'electro-Fenton pour l'élimination du JT9 et BC. $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $\text{pH}=3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5\text{g L}^{-1}$; $[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ et $[\text{BC}]=50 \text{ mg L}^{-1}$	50

LES TABLEAUX

Tableau 1.1	Classification des procédés d'oxydations avancées	04
Tableau 1.2	Potentiel d'oxydation pour différents oxydant dans l'eau	05
Tableau 1.3	Comparaison des procédés d'oxydation avancée	13
Tableau 2.1	Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients	23
Tableau 3.1	produits chimiques utilisés avec leurs formule chimique et sources	25
Tableau 3.2	principales caractéristiques du colorant Jaune titan	26
Tableau 3.3	principales caractéristiques du colorant Bleu Cibacette BF	26
Tableau 4.1	Constante cinétique de pseudo- premier ordre de la dégradation de JT9	34
Tableau 4.2	Temps de rétention des différents pics.	48
Tableau 4.3	Les intensités et les surfaces de différents pics	49

CHAPITRE 1 : PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

1.1 Introduction

Dans l'intention de développer des techniques du traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques, les procédés d'oxydation avancée POA (ou AOP Advanced oxydations process) ont vu le jour dès les années 1970 [4,5]. Ces procédés ont été proposés pour réduire la toxicité et améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique ou les minéraliser totalement [6,7].

Ils sont définis par Glaze et al.[8] comme étant des « *procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ».

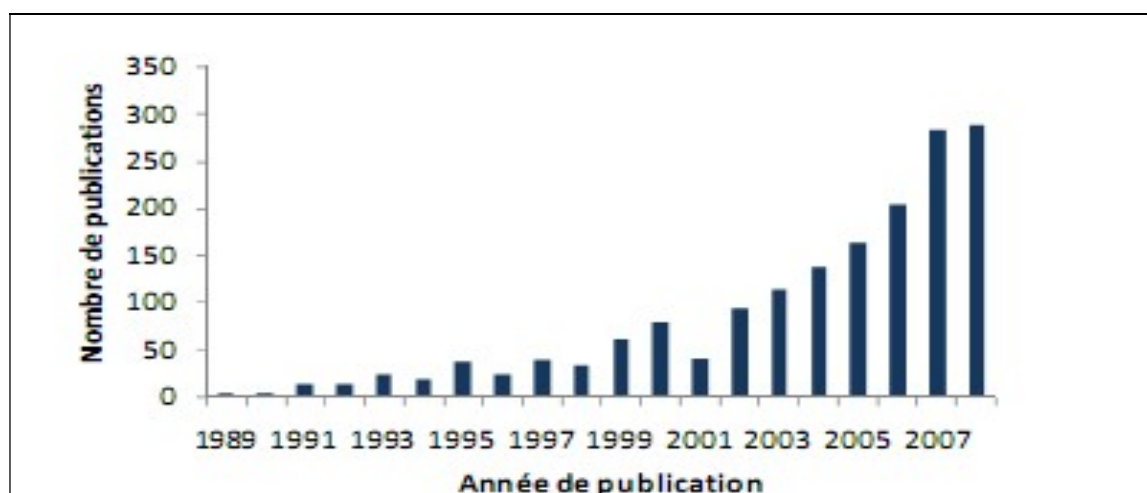


Figure 1.1: Nombre de travaux scientifiques publiés sur les POA depuis 1989[9].

1.2 Les différents procédés d'oxydation

Nous pouvons distinguer cinq types de procédés d'oxydations avancées [10] :

- la photolyse (UV, UV/H₂O₂) ;
- l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV);
- Procédés basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Electro-Fenton) ;

- Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO₂/UV) ;
- Procédés basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

Comme ils peuvent être classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène, Tableau 1.1) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH[•] (produit chimique, électrochimique, sonochimique ou photochimique, Figure 1.2) [11].

Tableau 1.1 : Classification des procédés d'oxydations avancées

Phase hétérogène	Phase homogène
La photocatalyse hétérogène (TiO ₂ /UV)	UV
La radiolyse	H ₂ O ₂ /UV (Photochimie assisté)
Oxydation par voie humide	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV : Photo Fenton
	H ₂ O ₂ / (Fe ³⁺)/UV Photo Fenton
	H ₂ O ₂ / Fe(II) (Fenton)
	Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)
	O ₃ /H ₂ O ₂
	Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)
	Les procédés électrochimiques d'oxydation

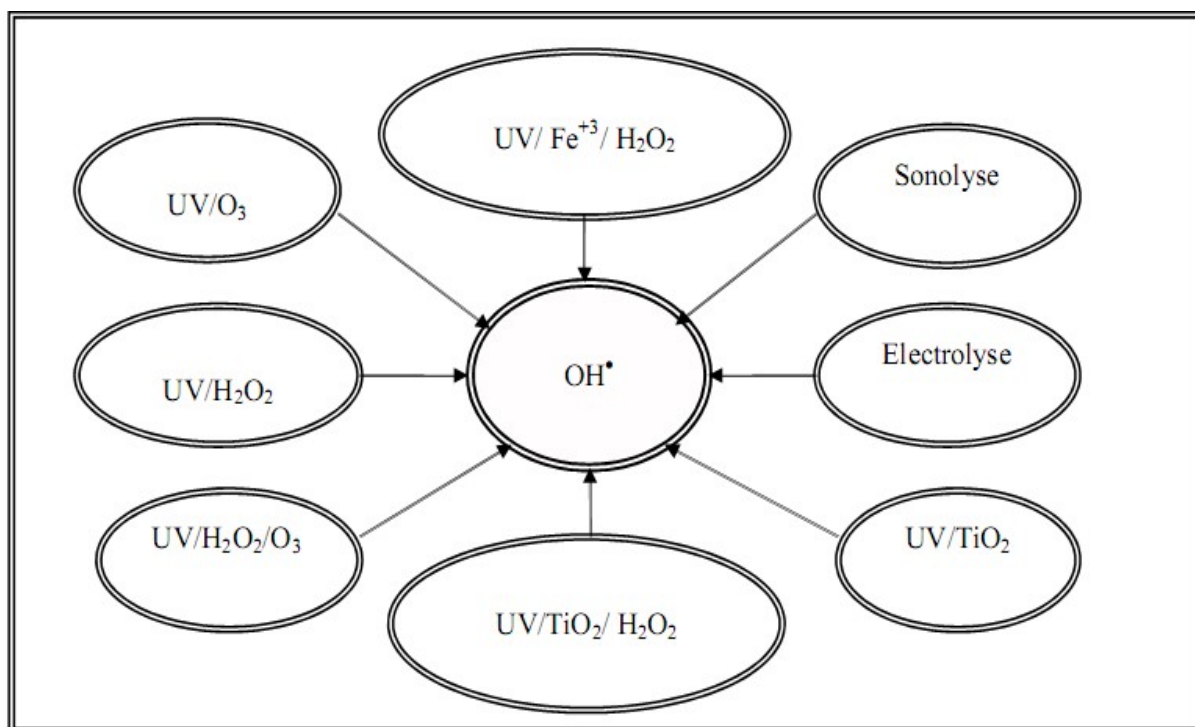


Figure 1.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

1.3 Les radicaux hydroxyles

D'après Guivarch [7], les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux. Ils sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement, à d'autres agents couramment utilisés (Tableau 1.2). Contrairement aux oxydants puissants comme XeF (Xenon fluorine) et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalométhanés cancérigènes avec des substances organiques [5].

Les radicaux libres (OH \cdot) répondent à un ensemble de critères d'exigence [4,10] :

- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Ne pas être toxique.
- Ne pas être corrosif pour les équipements.
- Etre le plus rentable possible.

Tableau 1.2: Potentiel d'oxydation pour différents oxydant dans l'eau [7].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
OH \cdot	2.8
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
HO ₂ \cdot	1.70
MnO ⁴⁺	1.67
ClO ₂	1.50
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

ENH: Electrode Normale à Hydrogène.

Ils réagissent avec les substituant selon trois types de réactions [1] :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



- Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):



- Transfert d'électrons (oxydoréduction):

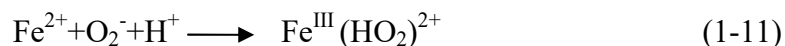
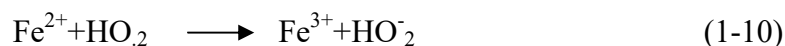
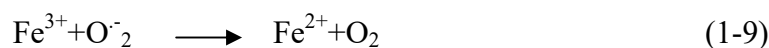
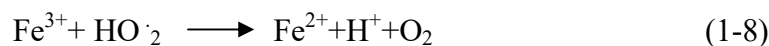
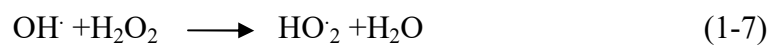
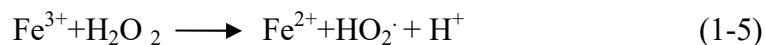
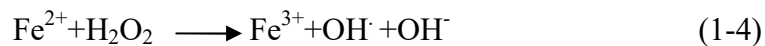


1.4 Procédé Fenton1.4.1 Historique

En 1894 Henry J. Fenton remarque qu'il est possible d'activer H₂O₂ avec les sels de fer (Fe²⁺) et de cette manière d'oxyder l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation. Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de OH· est l'étape clé et que le nous nommons aujourd'hui «Fenton classique» [9].

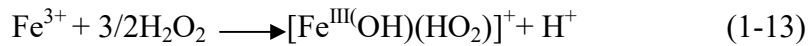
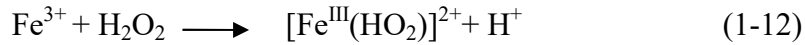
1.4.2 Mécanisme de la réaction Fenton

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide (pH<4) passe par la formation de radicaux hydroxyles (OH·) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques, selon les réactions suivantes [12] :

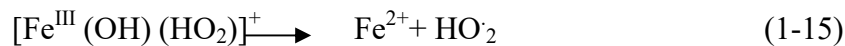
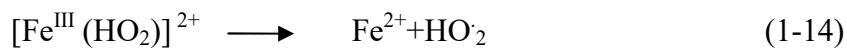


Parmi toutes ces réactions, seule la réaction dite de Fenton (1-4) génère des radicaux HO·, tandis que les réactions (1-6), (1-8) et (1-11) consomment les radicaux HO· et HO₂·. La vitesse de la réaction dans l'équation (1-8) est beaucoup plus lente que celle dans réaction (1-4) [13]. Les ions Fe²⁺ sont consommés rapidement et ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions (1-8) et (1-9) notamment la réaction limitante (1-8) dont la vitesse de réaction est relativement lente, et les ions Fe³⁺ s'accumulent via les réactions (1-4), (1-6), (1-10) et (1-11) conduisant à leur précipitation sous forme Fe(OH)₃ [7].

L'ion ferrique Fe(III), produit dans la réaction (1-4), peut également catalyser la décomposition de H₂O₂ selon la réaction (1-5). D'autres réactions de H₂O₂ avec Fe(III) qui mènent rapidement à la formation des complexes de fer (Fe³⁺) [1] :



La décomposition des ces complexes (1-12 et 1-13) se produit lentement entraînant la régénération des ions Fe²⁺ selon les réactions (1-14 et 1-15) suivantes [1] :



1.4.3 Inconvénients du système Fenton

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

- Absence de régénération du Fe²⁺ (catalyse très lente en présence de l'excès de H₂O₂ par la réaction (1-5) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- Nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- Usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- Production de boues d'hydroxydes ferriques Fe(OH)₃.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe²⁺ doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton [14].

Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux [10].

1.5 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de régénérer un constituant ou les deux réactifs de la réaction de Fenton *in-situ*. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode,

H₂O₂ peut être électro-générée par la réduction de l'oxygène dissous ou le Fe³⁺ réduit en Fe²⁺. A l'anode, le Fe²⁺ peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique [9].

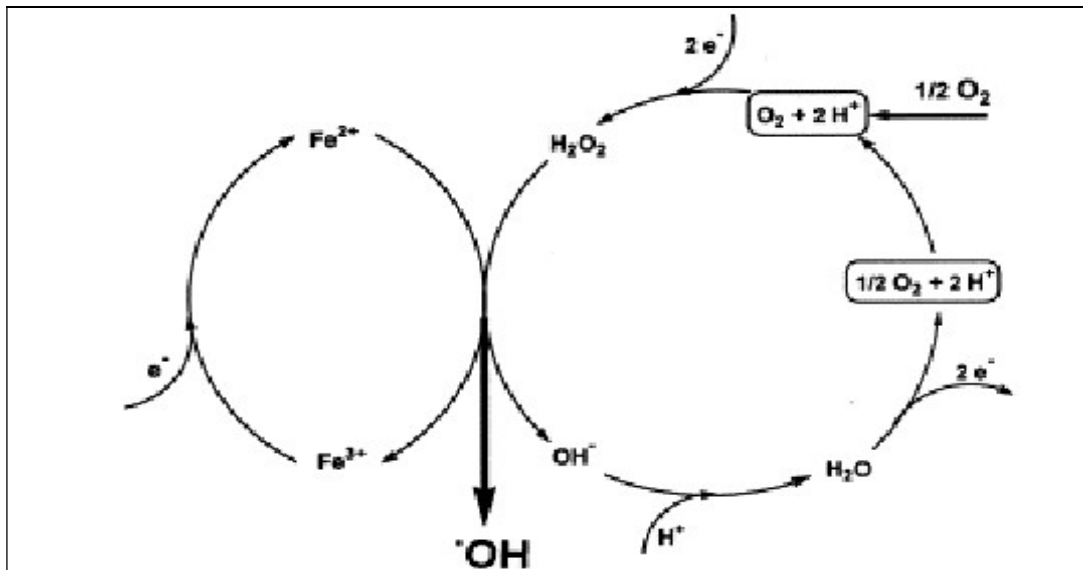
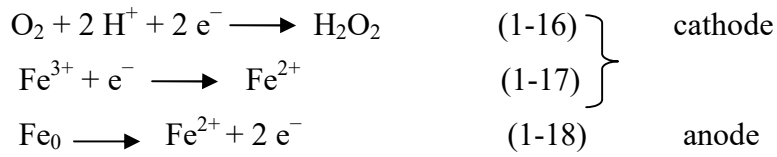


Figure 1.3 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [5].

1.5.1 Paramètres expérimentaux affectant la dégradation

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, nous trouvons le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur [Fe³⁺]) [9 ,10].

- Les électrodes

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

en particulier l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme [10]. Selon Fockedey et Van [15], la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone. Guivarch et *al.*[16] ont montrés que les matériaux carbonés (feutre de carbone) facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont d'impact faible d'un point de vue environnemental. En plus, ils sont plus utilisés dans le procédé électro-fenton car ils sont moins onéreux et surtout moins polluants. Les électrodes les plus utilisés comme anode sont les métaux lourds, le platine est préférable dans la plus part des travaux car il libère moins d'ions métalliques toxiques selon Brillas et *al.*, [17] et permet la production d'oxygène par oxydation de l'eau qui assure une source supplémentaire des radicaux hydroxyles.

- Le pH

L'efficacité du traitement dépend fortement du pH. Pour les pesticides, Diagne et *al.* [18] ont montré que le pH optimal de dégradation obtenu pour le methyl paration était de 3. Pour des pH supérieurs à 3, le taux de minéralisation diminue rapidement. Ce pH optimal de 3 obtenu également pour d'autres composés (Brillas et *al.* [17]; Qiang et *al.*[19]; Guivarch et *al.*[7]), correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale. Cependant, dans un milieu très acide ($\text{pH} < 2$), il a été démontré que H_2O_2 devient très stable suite à la formation d'un ion oxonium (H_3O_2^+) par solvation d'un proton. Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène électrophile réduit fortement sa réactivité avec le catalyseur [20,21].

Selon Arnold et *al.*[51], la diminution de la vitesse d'oxydation commence pour un $\text{pH} > 2.8$, elle est encore plus prononcée pour des $\text{pH} > 6$, Cette diminution est liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes de fer $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(s)}$ dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible. La diminution de concentration des espèces libres de Fe(III) inhibe la régénération de Fe^{2+} et par conséquent la production des radicaux OH^\cdot , mais elle est également responsable de la passivation des électrodes par agglomération des particules sur la surface [10].

- Le catalyseur (sel de Fe^{II} ou Fe^{III})

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. $\text{Fe}(\text{II})$ fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H_2O_2 . La

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

Dans leur étude sur l'influence de la concentration de Fe(III) sur la dégradation du phénol, Tomat *et al.* [23] ont conclu que pour une gamme de concentration variant de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu, car la concentration de H_2O_2 dépend de la solubilité de l'oxygène, la quantité de Fe^{2+} régénérés chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. D'après Qiang *et al.* [19] sous un potentiel constant, une hausse de concentration en Fe^{3+} entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelahi *et al.* [24] la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe^{3+} augmente.

- Le courant d'électrolyse

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques. L'accélération de la dégradation associée à l'augmentation du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe^{2+} , soit une production plus importante en radicaux OH^\cdot [1]. Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution.

Boye *et al.* [25] suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs du courant sur de courtes durées pour minéraliser le 2,4,5-T (2,4,5-trichlorophenoxyacetic acide) par le procédé électro-Fenton. L'élévation du courant électrique accélère la cinétique de minéralisation mais également l'augmentation de la quantité de charge électrique consommée. Elle favorise aussi le dégagement du dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule [7].

- L'électrolyte

La Figure 1.4 montre que le taux de conversion du colorant méthylène bleu dépend de la concentration en électrolyte mais également de sa nature [7]. En présence de sels d'halogénure, le taux et l'étendue de la dégradation diminuent, alors qu'elle est plus prononcée avec du sulfate de sodium. Les électrolytes halogénures inhibent les taux de dégradation par consommation des radicaux OH^\cdot par les ions de chlore. Parmi les cinq sels

d'électrolytes utilisés, le pourcentage de conversion du méthylène bleu est plus élevé pour la concentration la plus grande en Na_2SO_4 . Ce sel électrolyte est couramment utilisé par les différentes équipes de recherche sur le procédé électro-Fenton notamment Boye *et al.* [25] et Brillas *et al.* [26]

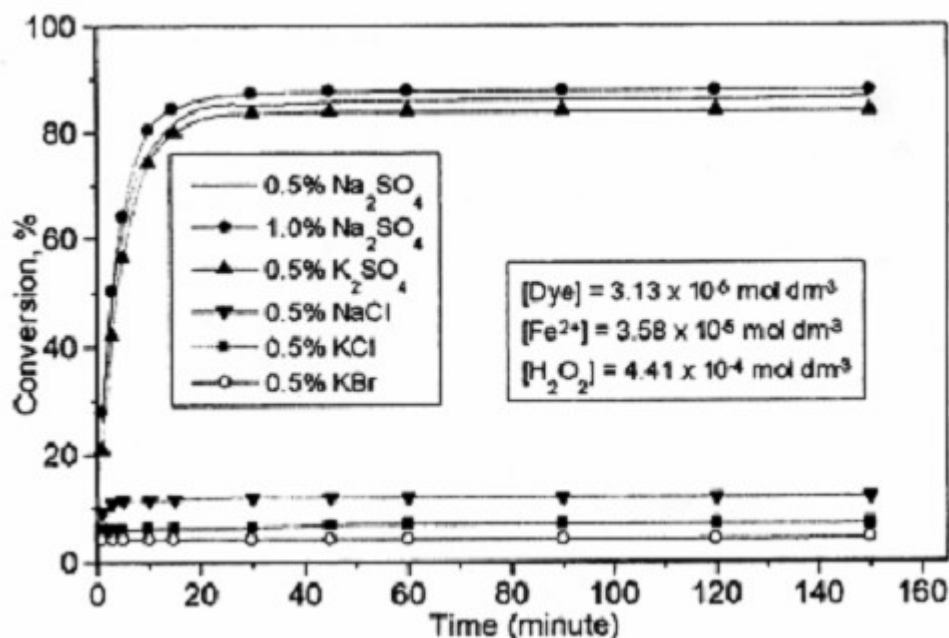


Figure1.4: Effet de l'ajout d'électrolyte sur la conversion d'un colorant, le bleu méthylène [7].

1.5.2 Les avantages

Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants:

- Production *in situ* et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électro-génération catalytique de celui-ci; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton;
- Opérationnalité optimale à température ambiante et pression atmosphérique;
- La quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des

eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement [14].

1.5.3 Applications d'électro-Fenton

Le traitement des effluents contaminés par des polluants organiques persistant par le procédé électrochimique « électro-Fenton » semble être particulièrement attractif. Cette méthode a été appliquée pour :

- Traitement des eaux usées contenant des herbicides (Brillas et *al.*, 2003 [27] ; Irmak et *al.*, 2006 [28] ; Boy et *al.*, 2003 [25] ; Ozcan et *al.*, 2008 [29]) ;
- Traitement des différents colorants (Hammami et *al.*, 2008 [30]; Ruiz et *al.*, 2011 [31]; Panizza et Oturan, 2010 [32] ; Flox et *al.*, 2006 [33]) ;
- Dégradation de 4-nitrophénol (Oturan et *al.*, 2001) [34] ;
- Minéralisation de l'aniline (Brillas et Casado, 2002) [35] ;
- Traitabilité des lixiviats de décharge (Deng et Englehardt, 2006) [36] ;
- Dégradation de 2,4, 6-Trinitrotoluene (TNT) (Ayoub et *al.*, 2011) [37].

1.5.4 Comparaison des POA

Le Tableau 1.3 représente une comparaison des procédés d'oxydation avancée en termes d'avantages et d'inconvénients. D'après cette comparaison, on peut conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économiques par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants ou encore pour éliminer les boues formées.

Tableau 1.3 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée [5].

Technique	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> -oxydant puissant. - production relativement simple. - formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - traitement très onéreux. - réactions limitées par le transfert de masse d'O₃. - dégradation plus lente que les radicaux OH[·] - efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - faible pénétration des rayons UV dans les eaux troubles. - sous produits d'oxydation inconnus. - minéralisation incomplète
Procédés Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - oxydant puissant. - décoloration rapide de la solution. -minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite un apport constant en H₂O₂ - régénération du catalyseur limitée.
H₂O₂/UV H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - source directe de radicaux OH[·] - activation par UV et/ ou sel de fer. - Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - nécessite l'ajout de réactif chimique. - efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - coefficient d'absorption H₂O₂ faible. - eaux usées troubles posent des problèmes. - production de sous produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - installation simple. - dégradation efficace des organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - limitation par le transfert de masse. - récupération nécessaire du

		<p>photocatalyseur après réaction.</p> <ul style="list-style-type: none"> - colmatage des filtres. - efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - eaux usées troubles posent des problèmes.
Électro-coagulation	<ul style="list-style-type: none"> - faible quantité de produits chimiques. - élimination efficace des substances organiques. - grande efficacité de courant. 	<ul style="list-style-type: none"> - production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter. - agglomération d'hydroxydes insolubles. - formation de boues. - passivation de l'anode.
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple). - Simple d'utilisation. - Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminuant au cours du traitement. - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts. - Précipitation de Fe³⁺ pour des pH trop élevés.
Plasma d'air humide	<ul style="list-style-type: none"> - Simple d'utilisation. - Peu coûteux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité limitée pour certains polluants organiques - Milieu corrosif

CHAPITRE 2 :

COLORANTS SYNTHETIQUES ET LEURS IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT

2.1 Introduction

La pollution des milieux aquatiques (mer, rivière barrages) par les effluents organiques (effluents industriels, eaux usées et domestiques) est devenue une véritable inquiétude chez les scientifiques car elle a commencé à menacer la stabilité de la vie aquatique d'une part, et l'assurance de l'eau potable à l'être humain d'autre part. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer augmentera. Et par conséquence nous ingurgitons ces mêmes polluants sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes [3].

2.2 Colorants

2.2.1 Généralité

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Jusqu' à la fin du XIXème siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, parmi eux, les bleus dont l'indigo [38].

Depuis la découverte de la "mauvéine" par Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858 [1], l'industrie des colorants synthétiques était née, et de très nombreux colorants ont été élaborés [2]. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, en 1991. En effet, il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais colour index noté C.I). Dans ce système, il a été dénombré environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [1].

2.2.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques,.. etc.) [2].

➤ Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [39].

- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Il est estimé que 10-15% de la quantité initiale sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [3].

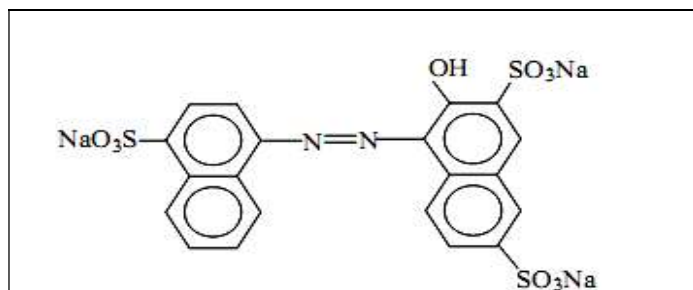


Figure 2. 1 : Colorant azoïque Acide rouge 27 [3].

- Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [3]. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. Nous les retrouvons également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [40].

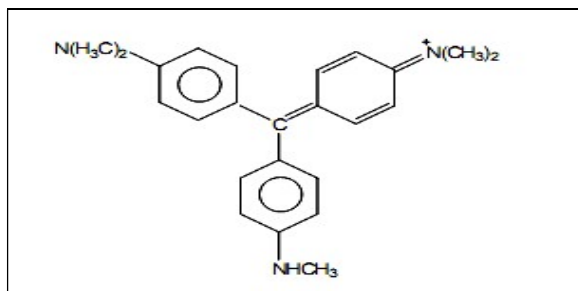


Figure 2.2: colorant triphénylméthane violet1 [3].

- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [3].

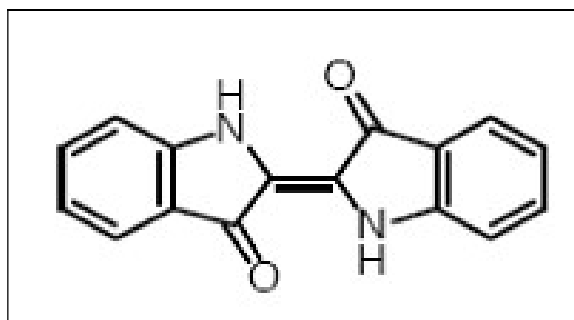


Figure2.3: colorant indigoïde [40].

- Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [40]. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [3].

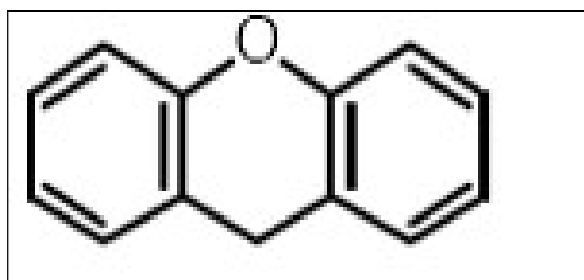


Figure2. 4 : Xanthene « La fluorescéine » [40].

- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques [3]. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, ils trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [2]. Leur formule générale dérivée de l'antracène. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [3].

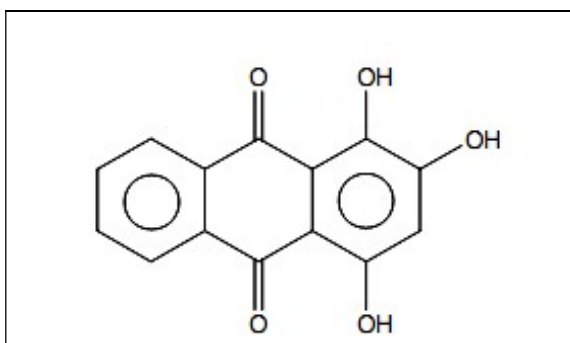


Figure 2.5 : colorant anthraquinonique: la purpurine [3].

- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) ; en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [40].

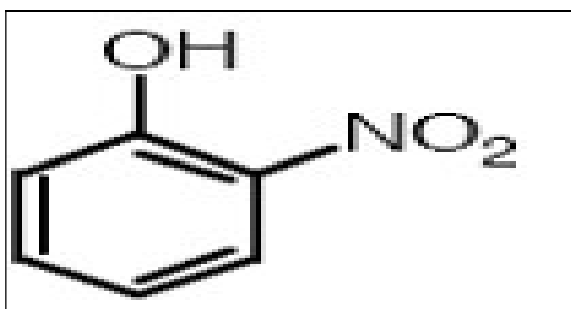


Figure 2.6 : colorant Nitro [40].

➤ Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [3,41].

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [41].

- Les colorants acides ou anioniques
- Les colorants basiques ou cationiques
- Les colorants de cuve
- Les colorants directs
- Les colorants à mordants
- Les colorants réactifs
- Les colorants développés ou azoïques
- Les colorants dispersés

2.2.3 Toxicité et impact sur l'environnement

A/ Toxicité

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [39]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [1].

Dans ce contexte, la plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes comme l'aniline, la benzidine [40]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg L⁻¹ en colorant azoïque dans l'eau potable [2]. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse.

Dans un autre contexte, des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane

sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [1].

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

B/ Impacts sur l'environnement

✓ Les dangers évidents

- Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel [9]. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [12].

- Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. En effet, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [40].

- Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [41].

✓ Les dangers à long terme- La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles [39].

- Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [40].

Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents des industries textiles. Il a été trouvé que la fuchsine inhibe l'activité vitale des algues pour une concentration de 1 mg L^{-1} et des petits crustacés pour une concentration 20 mg L^{-1} . Dans le cas du bleu de méthylène, ces concentrations sont $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ et 2 mg L^{-1} respectivement.

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [2]. (Illustration du phénomène de bioaccumulation d'insecticides, Figure 2.7).

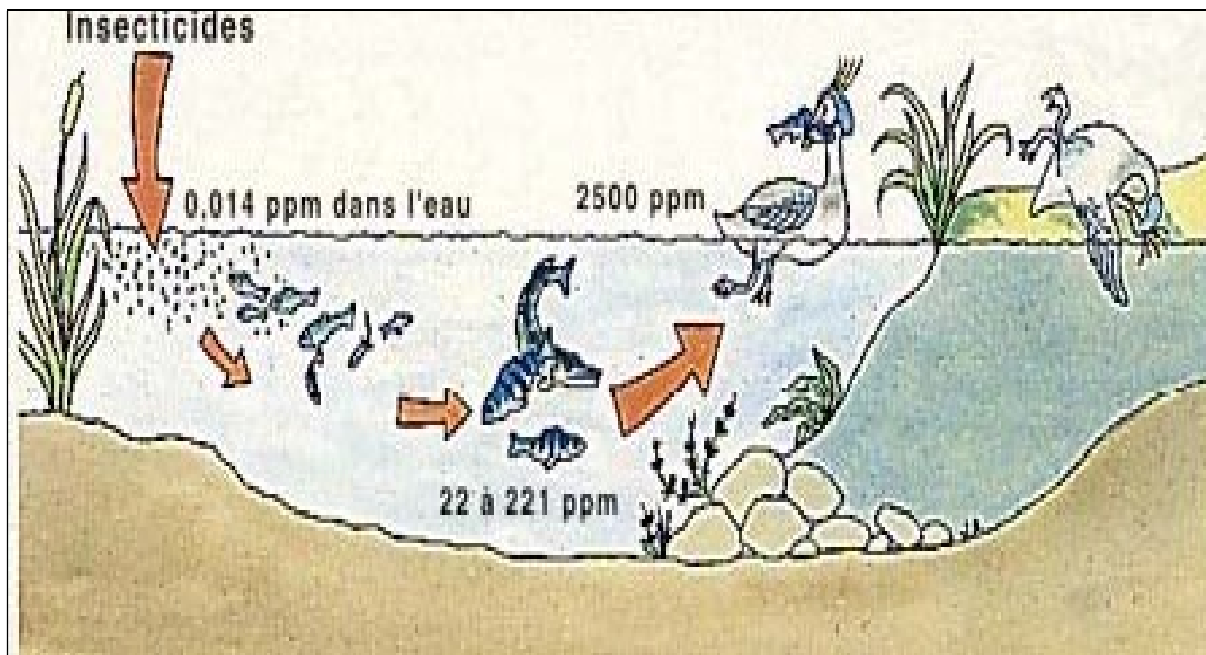


Figure 2 .7: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [1].

- Sous produits de chloration (SPC):

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L^{-1} . Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [40].

2.2.4 Méthode d'élimination des colorants

Les procédés classiques utilisés par les stations de traitement des eaux usées sont mal et parfois pas du tout adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer [2]. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Le tableau 2.1 présente les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.

Tableau 2.1 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [40].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation /Floculation	Alun FeCl ₃	- Equipement simple - Décoloration relativement rapide - Réduction significative de la DCO.	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur
Filtration Sur Membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	- Utilisation simple et rapide - Pas d'addition de produits chimiques - Faible consommation énergétique - Réduction de la couleur	- Investissement important sélectif - Encrassement rapide de membranes - Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Charbon actif Silice	- Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	- Investissement et coûts de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération des adsorbants - Onéreuse Sélectif - Formation de boue
Oxydation Chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	-Traitement de gros volumes -Diminution efficace de la coloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -Oxydant puissant	- Investissement et coûts de fonctionnement très élevés - Efficacité limitée pour certains colorants - Produits d'oxydation inconnus - Coût élevé - Produits d'oxydations inconnus -Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérigènes)
Réduction Chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	- Décoloration efficace des azoïques	- Formation d'amines aromatiques - Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	- Approprié aux colorants insolubles - Décolore la plupart des colorants par un	- Spécifique à certains colorants - Décoloration variable - Grandes quantités de boue générées - Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non

		mécanisme de réduction - Réutilisation du méthane produit Comme source d'énergie sur site	dégradés -Nécessite des grands réservoirs d'aération
--	--	--	--

CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES

3.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés aux cours des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 3. 1.

Tableau 3.1 : produits chimiques utilisés avec leurs formule chimique et sources.

Produit	Formule	Source
Soude (98%)	NaOH	Cheminova
Bicarbonate de sodium (99,8%)	Na ₂ CO ₃	Panreac
Acide sulfurique (98,9%)	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène (30%)	H ₂ O ₂	Prolabo
Chlorure de sodium (98%)	NaCl	Panreac
Jaune titan	C ₂₈ H ₁₉ N ₅ Na ₂ O ₆ S ₄	Prolabo
Acetonitrile (Grade HPLC)	C ₂ H ₃ N	Panreac
Méthanol (Grade HPLC)	CH ₃ OH	Panreac
Chlorure de potassium (99,5%)	KCl	Panreac
Bleu cibacette BF	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	Textile de Boufarik

3.1.1 Les colorants utilisés

1. Le colorant « Jaune titan »

C'est un colorant azoïque de formule brute : C₂₈H₁₉N₅Na₂O₆S₄ ; P.M=695 g mol⁻¹ (Figure 3.1).

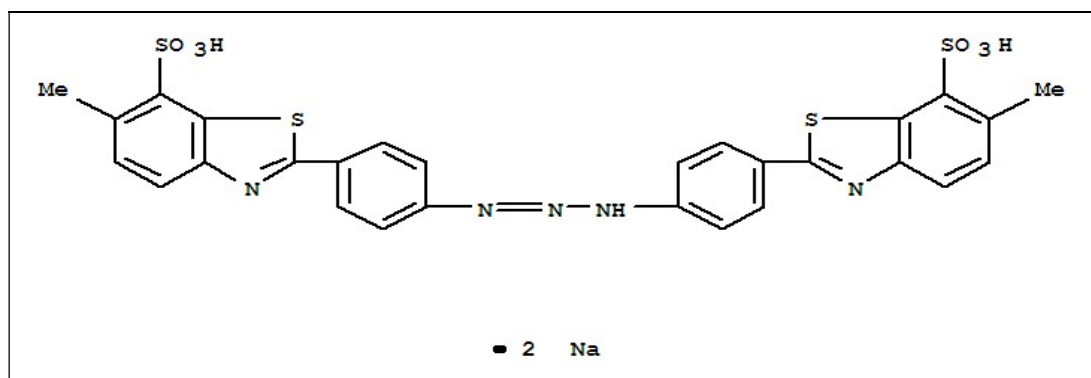


Figure 3.1: Formule chimique développée du Jaune titan.

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau3.2 : principales caractéristiques du colorant Jaune titan.

Non Français	Jaune thiazole ; Jaune titan
C.I. name	C.I.direct yellow 9
Solubilité	Soluble dans l'eau (20g L ⁻¹)
Couleur	Poudre brun
Absorption maximum	334 nm
Application	Textile, papeterie, indicateur de pH

2. Le colorant « Bleu Cibacette BF »

C'est un colorant anthraquinonique de formule brute ; C₁₇H₁₆N₂O₃ ; P.M=296 (Figure 3.2).

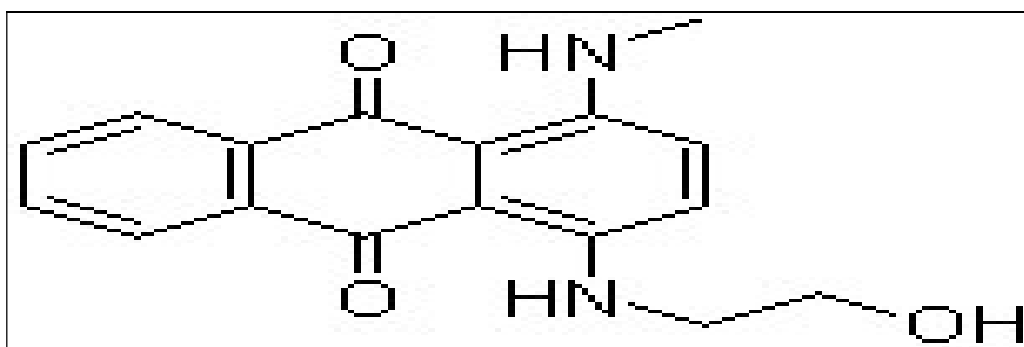


Figure 3.2 : Formule chimique développée de Bleu Cibacette BF

Tableau 3.3 : principales caractéristiques du colorant Bleu Cibacette BF.

Non Français	1-méthylamono-4-éthanol amino anthraquinone
Solubilité	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine
Couleur	Bleu
Absorption maximum	630 nm
Application	Textile ; papeterie

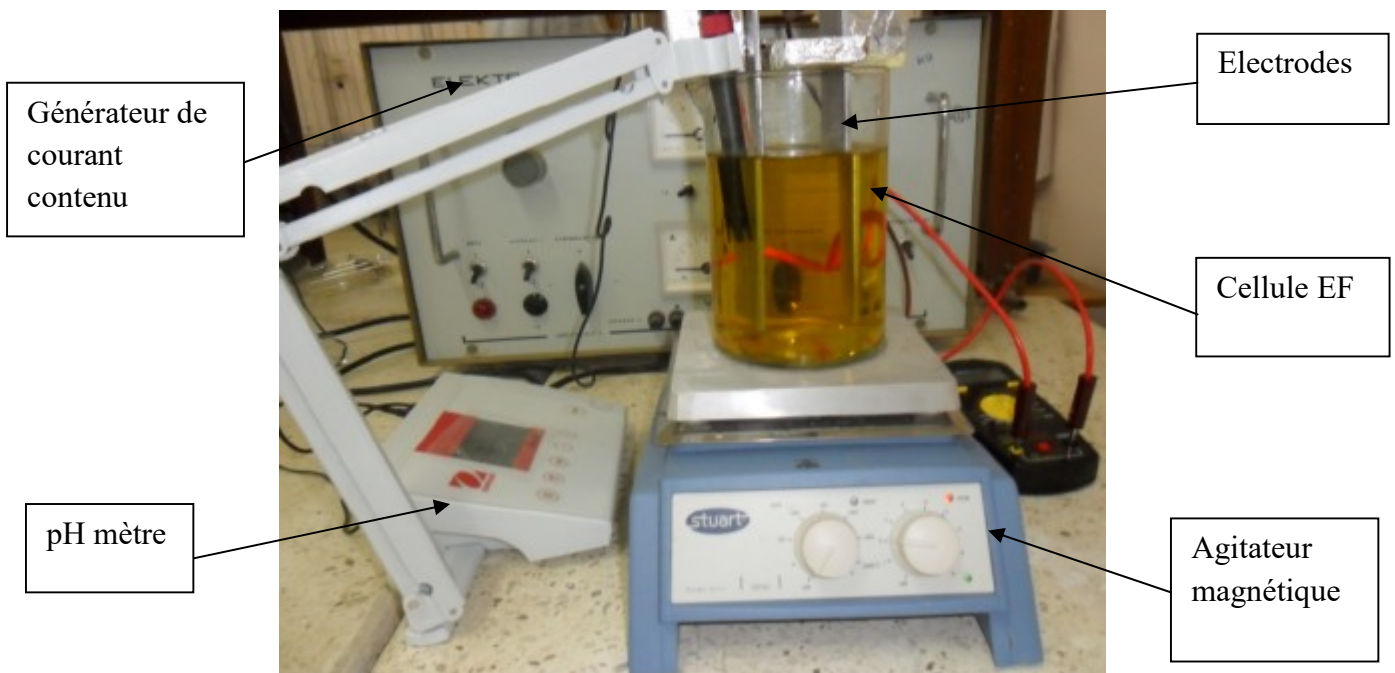
3.2 Dispositif expérimental : Figure 3.3

Figure 3.3 : Dispositif expérimental.

Le protocole expérimental est constitué des éléments suivants :

- Un générateur de courant continu de marque Electrolyseur mlw;
- Multimètre de type MEET U.S.A ;
- Agitateur magnétique de marque Stuart;
- Deux électrodes en acier ordinaire riche en fer plongées dans la solution ;
- Un bécher de 1000 ml ;
- pH mètre.

3.3 Préparation de la solution du colorant

La solution synthétique du Jaune titan (50 mg L^{-1}) a été préparée à partir d'une solution mère (500 mg L^{-1}) pour servir l'ensemble des expériences. Elle contient une quantité de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 comme un support électrolytique.

Le même processus est suivi pour la préparation de solution du bleu cibacette.

3.4 Démarche expérimentale

Tous les essais relatifs au procédé électro-fenton ont été effectués en mode batch. Après introduction de la solution à traiter (préalablement préparée avec une concentration connue) dans la cellule électrochimique, le pH est ajusté à sa valeur initiale désirée par l'ajout de la soude (NaOH, 2N) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄, 1N) sous agitation modérée.

Les deux électrodes, après le traitement chimique, sont maintenues l'un à côté de l'autre à une distance de 4 cm et ils sont plongés dans la solution puis une quantité de H₂O₂ a été ajoutée à des concentrations suggérées.

Après mise en marche de l'électrolyse sous une agitation de 150 tr min⁻¹ dont le rôle est d'homogénéiser le mélange réactionnel. Durant l'expérience, le prélèvement est réalisé à raison de 5ml à des intervalles du temps bien déterminés.

Le contrôle de la variation du pH est effectué par la mesure immédiate de sa valeur après chaque expérience.

3.5 Techniques d'analyses

3.5.1 Mesure de l'absorbance

Cette méthode reste jusqu'à ce jour un outil important notamment, pour l'appréciation de la teneur en matière organique présente dans l'eau.

L'absorbance dans le domaine UV de la matière organique (colorant) contenue dans la solution synthétique à une longueur d'onde de 334 nm a été mesurée à l'aide d'un Spectrophotomètre de type SHIMADZU à double faisceau, avec un trajet optique de 1cm (cuve en verre).

A partir d'une solution de 50 mg L⁻¹ de Jaune titan et de Bleu cibacette, des dilutions successives ont été préparées à des concentrations bien définies. Le balayage dans le domaine de l'ultraviolet de solution de Jaune titan a donné une absorbance maximale à $\lambda = 334$ nm, alors que, le balayage dans le domaine visible donne une absorbance maximale à $\lambda = 630$ nm pour le bleu cibacette.

Les mesures sont présentées dans les Figures 3.4, 3.5 et 3.6.

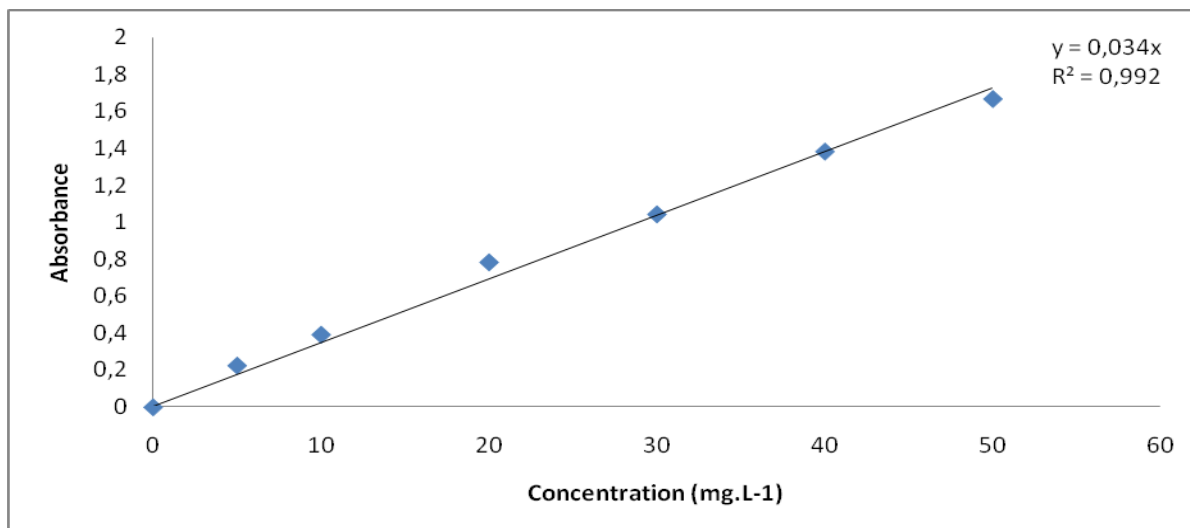


Figure 3.4 : Courbe d'étalonnage de colorant JT9 à pH=3.

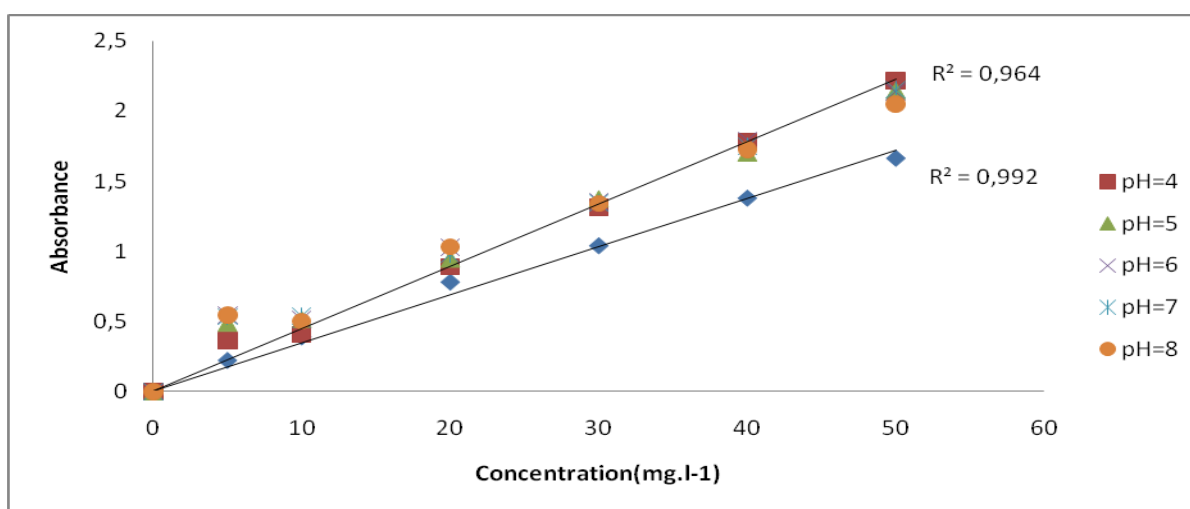


Figure 3.5: Courbe d'étalonnage de JT9 pour différents pH à $\lambda_{max} = 334$ nm.

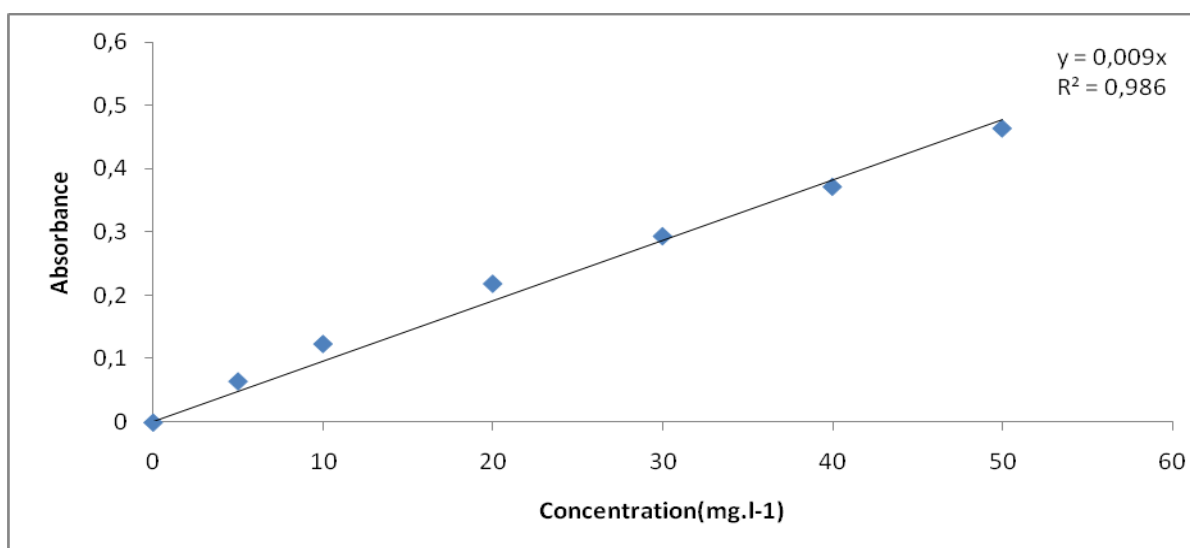


Figure 3.6 : Courbe d'étalonnage de colorant BC à pH=3.

L'efficacité du procédé est déterminée en calculant les taux d'élimination des colorants en utilisant la relation suivante : $R(\%) = (C_0 - C_t) / C_0$

R : Le taux d'élimination est exprimé en pourcentage (%);

C₀ : Concentration initiale est exprimée en mg L⁻¹;

C_t : Concentration à temps t est exprimée en mg L⁻¹.

3.5.2 Mesure de pH

Toutes les mesures de pH sont effectuées au cours des expériences à l'aide d'un pH-mètre de type OUAUS équipé d'une électrode en verre, étalonné avant chaque utilisation.

3.5.3 Analyse par CLHP

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative.

La phase mobile est constituée d'un mélange de 30% acétonitrile et 70% d'eau bidistillée en volume dont le débit est réglé à 0.6 ml min⁻¹, et la longueur d'onde est fixée à 334 nm. A fin d'éviter toute contamination avec les composés résiduels, un Nettoyage de la colonne chromatographique était effectué par un mélange méthanol/eau (70/30(v/v)) avant chaque analyse. Avant l'injection dans la colonne, les échantillons ont été filtrés par des filtres seringue spécifique pour CLHP de 0.45µm afin d'éviter tout encrassement de la colonne.

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de quelques colorants par le biais du procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Pour cela, nous avons essayé de déterminer les paramètres les plus influençant sur l'efficacité du traitement des eaux colorées (colorant azoïque JT9) par ce procédé, ainsi que faire sortir les conditions optimales pour assurer un meilleur rendement de sa minéralisation. Ce travail était réalisé grâce à une stratégie méthodologique permettant l'optimisation du choix des essais et leur enchaînement au cours de la réalisation expérimentale.

Par la suite, nous avons appliqué les conditions optimisées obtenues dans la partie précédente pour le traitement d'un autre type du colorant « Bleu Cibacette ».

4.2 Etude de la cinétique de dégradation du JT9

4.2.1 Spectre UV-Visible

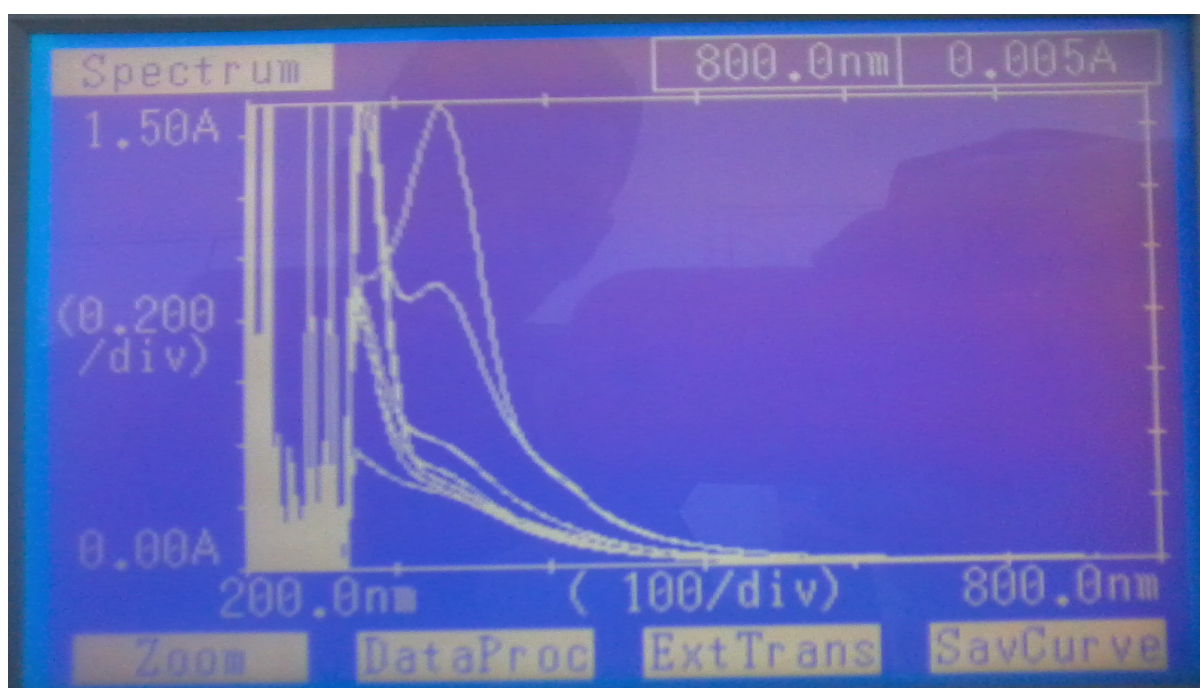


Figure 4.1 : Spectre UV-Visible du JT9 lors du traitement par procédé électro-Fenton.

($I = 0.2A$, $[H_2O_2] = 0.5g L^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 1.5g L^{-1}$, $[JT9]_0 = 50 mg L^{-1}$)

La Figure 4.1 montre la diminution de l'absorbance du pic qui caractérise le colorant traité par le procédé électro-Fenton en fonction du temps. L'absorbance à $\lambda = 334 nm$ diminue

progressivement puis elle disparaît complètement au bout de 120 min. La diminution significative de ce pic peut être assimilée à la coupure de la liaison $-N=N-$, site le plus actif pour l'attaque oxydante des radicaux hydroxyles [42].

4.2.2 La cinétique de dégradation

Sous des conditions expérimentales ainsi déterminées ($[JT9]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ et $I = 0,2A$), nous avons suivi la dégradation du JT9 pour les trois concentrations : 10, 30 et 50 mg L^{-1} . Les résultats sont présentés dans la Figure 4.2 ci-dessous.

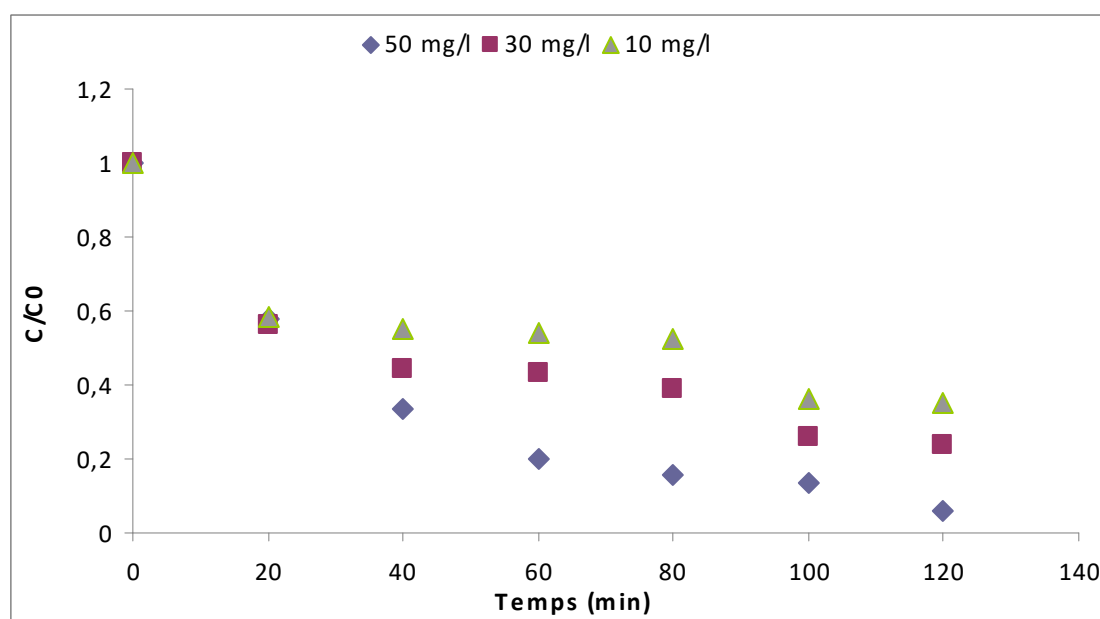


Figure 4.2 : Evolution de la dégradation du colorant « JT9 » en fonction du temps
 $([H_2O_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}; \text{pH}=3; I=0,2A; [Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1})$

Les courbes de la Figure 4.2 montrent l'évolution de la concentration du JT9 pendant l'électrolyse. La diminution de concentration du colorant JT9 passe par deux phases suivantes :

- $0 < t < 20 \text{ min}$: où la vitesse de dégradation est rapide, elle est identique pour les trois concentrations de JT9. Cette rapidité peut être expliquée à l'accélération de production des radicaux hydroxyles car nous avons mis une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène.
- $t > 20 \text{ min}$: au delà de ce temps nous avons remarqué que la vitesse de dégradation se progresse lentement jusqu'à 120 min où elle est devenue nulle. Ceci peut être dû

probablement à la diminution de la concentration du H_2O_2 . Ainsi la formation des produit aliphatiques qui sont très stables et résistants à la dégradation par les OH^\cdot

La vitesse de dégradation du JT9 est donné par l'équation (4-1), l'intégration de cette équation différentielle est donnée par l'équation (4-2) en considérons un état quasi stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, c'est-à-dire leurs non accumulation dans la solution. Ils sont non sélectifs et d'une extrême réactivité sur les composés organiques à cause de leur durée de vie qui est de l'ordre de quelques secondes [14].



$$V = -\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = K_{\text{abs}}(\text{colorant}) [\text{colorant}] [OH^\cdot] = K_{\text{app}}(\text{colorant}) [\text{colorant}] \quad (4-1)$$

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

$$\ln \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = K_{\text{app}}(\text{colorant}) t \quad (4-2)$$

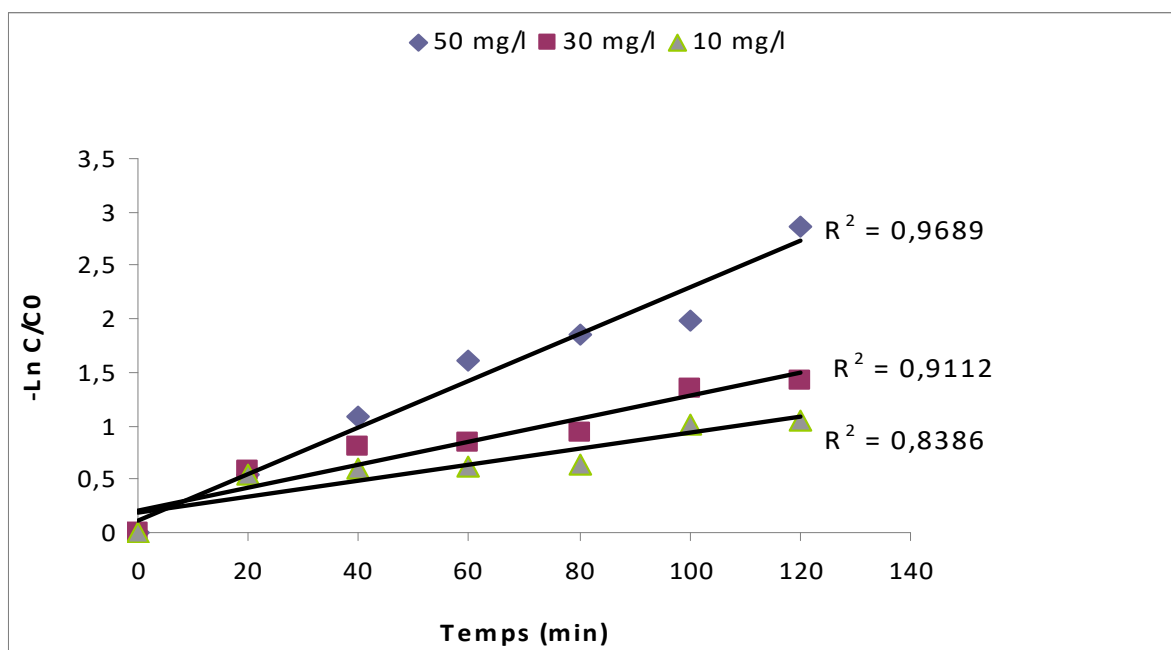


Figure 4.3 : Constante cinétique de pseudo- premier ordre de la dégradation de JT9.

$$([H_2O_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}; \text{pH}=3; I=0, 2\text{A}; [Na_2SO_4] = 1, 5 \text{ g L}^{-1})$$

Le modèle pseudo d'ordre 1 décrit bien les résultats de cinétique expérimentale (Figure 4.2) avec des coefficients de corrélation proches de 1.

La détermination de la constante cinétique apparente du JT9 est faite à partir de la pente de la courbe $\text{Ln}(C/C_0)=f(t)$ (Figure 4.3).

Tableau 4.1: Constante cinétique du pseudo- premier ordre de la dégradation de JT9

Concentration initiale (mg L^{-1})	K_{app} (min^{-1})	R^2
50	0,021	0,968
30	0,010	0,911
10	0,007	0,838

D'après ce tableau 4.1, on constate que la constante de vitesse (K_{app}) diminue lorsque la concentration initiale en JT9 diminue.

4.3 Etude des paramètres influençant l'oxydation de JT 9

4.3.1 Effet de concentration initiale de H_2O_2

Afin de mieux comprendre l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur l'élimination de JT9, une série d'expériences a été effectuée à des différentes valeurs de concentration du peroxyde d'hydrogène sur des solutions d'JT9 à 50 mg L^{-1} maintenus à pH 3. Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures 4.4 et 4.5.

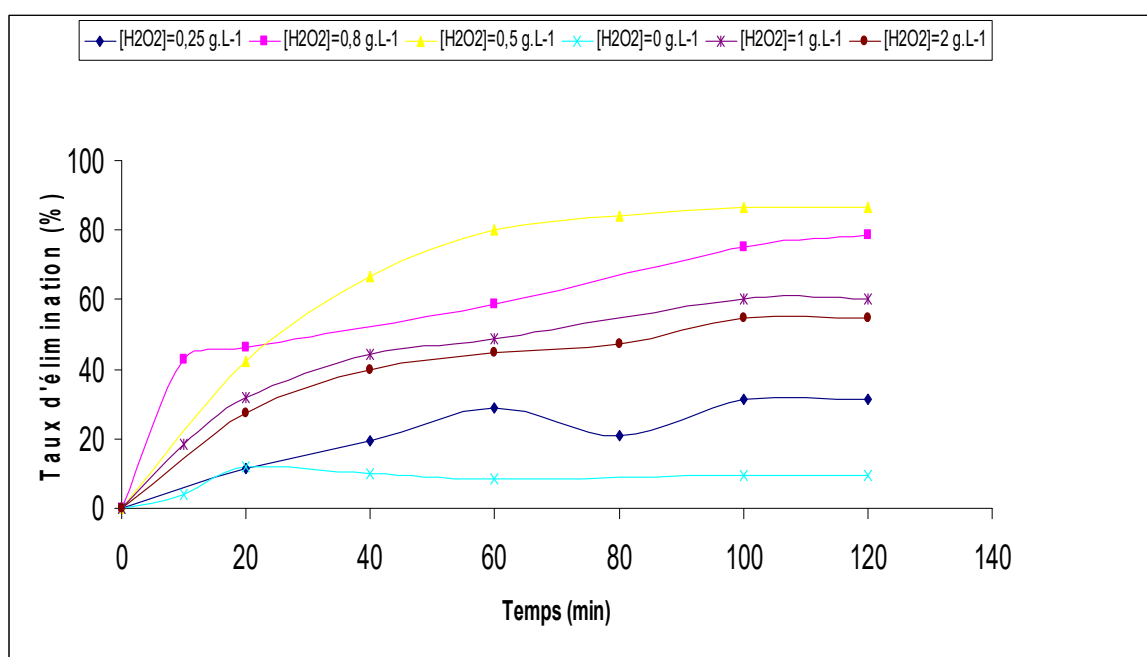


Figure 4.4 : Effet de concentration initiale de H_2O_2 sur l'élimination de JT9
 ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$).

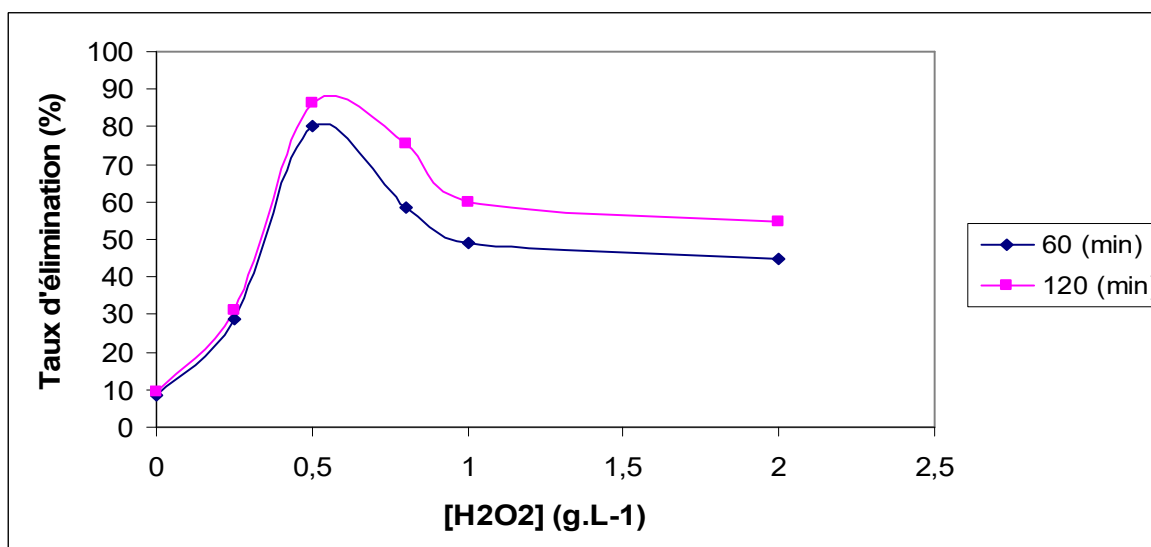
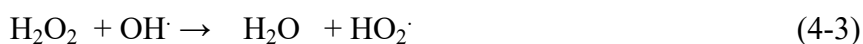


Figure 4.5: Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration de H_2O_2 ($[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$).

Les résultats représentés dans les Figures 4.4 et 4.5 montrent que l'augmentation de la concentration de H_2O_2 se traduit par une augmentation du taux d'élimination. Ce dernier commence à s'abaisser lors que la concentration dépasse $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Ce dernier atteint 9,52% en absence de H_2O_2 , puis 31,11, 78,64 et 86,35% pour des concentrations 0,25, 0,8 et $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 respectivement durant 120 min d'électrolyse. Ce résultat s'accord avec la littérature [10, 43, 44, 45] du fait que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) étant la principale source des espèces oxydantes, une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction Fenton.

Cependant, il apparait clairement d'après les deux Figures (4.4 et 4.5) qu'il est insignifiant d'augmenté la concentration de H_2O_2 . En effet, pour des concentrations de H_2O_2 de 1 et 2 g L^{-1} , le taux d'élimination atteint 60 et 54,58% respectivement après 120 min de traitement. Ceci est dû d'après Sun et *al.* [46] et Kesraoui Abdessalem et *al.* [47] à l'excès de H_2O_2 qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles et la réaction entre les radicaux hydroxyles et le H_2O_2 selon les réactions 4-3, 4-4 et 4-5. D'autres auteurs appellent ce phénomène « auto-inhibition » [48].



Selon Hameed, B.H. [43], il prédit que le but de l'addition de H_2O_2 est l'augmentation du taux de dégradation qui assure une augmentation de production des $OH\cdot$, mais pour une overdose, le H_2O_2 peut piéger les radicaux hydroxyles ($OH\cdot$). En effet, l'excès de H_2O_2 n'améliore pas la dégradation des polluants organique. Ainsi que la génération du radical hydro peroxyde ($HO_2\cdot$), en présence d'un excès de H_2O_2 , quoique $HO_2\cdot$ qui rentre de son tour dans une chaine des réactions radicalaire. Ce dernier est moins réactif et il ne contribue pas à la dégradation oxydative des substances organiques.

4.3.2 Effet de l'intensité du courant

Une fois la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène déterminée, il convient d'établir la valeur du courant appliqué pour lequel la dégradation de JT9 serait favorisée. Pour cela, des intensités de courant allant de 0,05A jusqu'à 0,3A ont été appliquées pour une solution de JT9 préparée à 50 mg L^{-1} , à $\text{pH}=3$ en utilisant Na_2SO_4 comme électrolyte support. Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures 4.6 et 4.7.

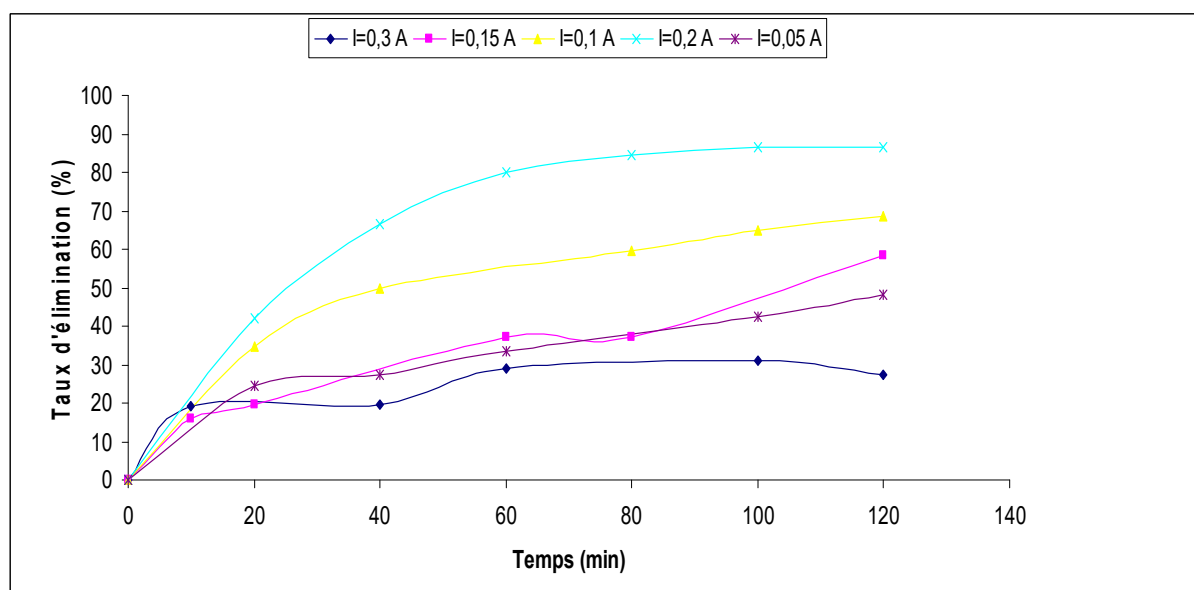


Figure 4.6: Effet de l'intensité du courant sur l'élimination de JT 9
([JT9]₀=50 mg L⁻¹ ; H₂O₂=0,5 g L⁻¹, [Na₂SO₄]=1,5 g L⁻¹;pH=3).

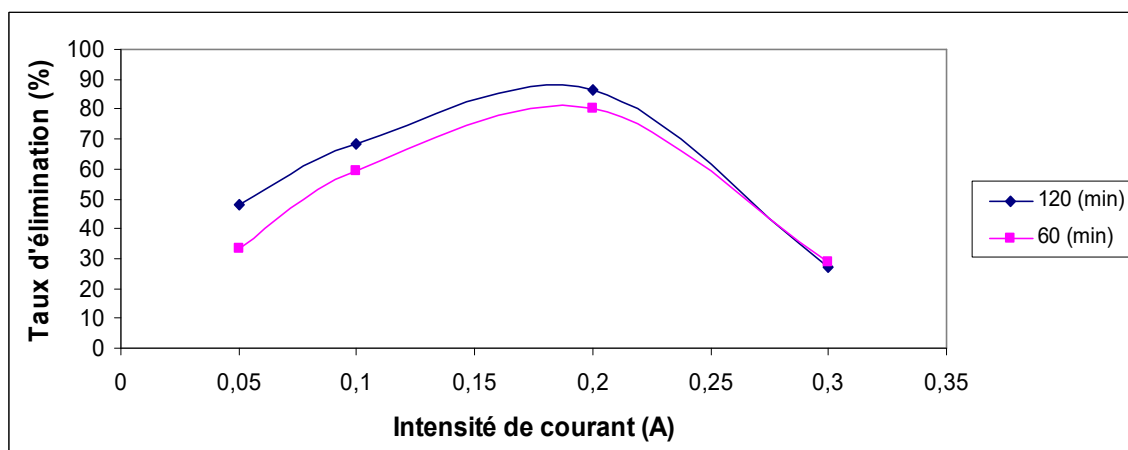


Figure 4.7: Evolution du taux d'élimination en fonction de l'intensité du courant ($[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $H_2O_2=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$).

D'après les figures (4.6 et 4.7) ci-dessus, nous constatons après 120 min de traitement le taux d'élimination atteint 48,17, 58,47, 68,41, 86,35 et 27,29% pour des courants appliqués de 0,05, 0,15, 0,1, 0,2 et 0,3A respectivement. Ainsi que la vitesse d'oxydation de colorant JT9 (vitesse de chute de sa concentration) croît avec l'augmentation du courant. Cette amélioration du taux d'élimination peut être justifiée selon Wang *et al.* [23] et Isarain-Chávez *et al.* [49] par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques conduisant à une génération plus rapide du réactif de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$) dans le milieu et par conséquent une quantité plus importante des OH^\cdot .

Mais cette augmentation de vitesse d'oxydation trouve ses limites à des intensités de courant plus (dans notre cas 0,3A) en conduisant à l'évolution de certaines réactions secondaires, tel que le dégagement intense d'hydrogène à la cathode selon la réaction (4-6) et la libération d'oxygène à l'anode selon la réaction (4-7), et par conséquent réduit l'efficacité de courant [50]. Des observations similaires ont été déjà rapportées dans quelques travaux [14, 49, 51].



Nous pouvons conclure aussi, que la valeur du courant optimale est égale à 0,2A, puisque aucun changement significatif en termes de taux d'élimination n'a été observé au delà de cette valeur.

En effet, tout surcroît de courant sera inutile, car cela provoque une surconsommation d'énergie électrique sans apport d'une amélioration de traitement.

4.3.3 Effet de concentration du support électrolytique

Nous avons suivi le taux d'élimination de JT9 en faisant varier la concentration initiale du sulfate de sodium (Na_2SO_4) de 0,5 à 4 g L^{-1} , alors que les autres paramètres ont été fixés ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$ et $\text{pH}=3$) afin de déterminer la concentration d'électrolyte la plus adaptée à son élimination. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 4.8 et 4.9.

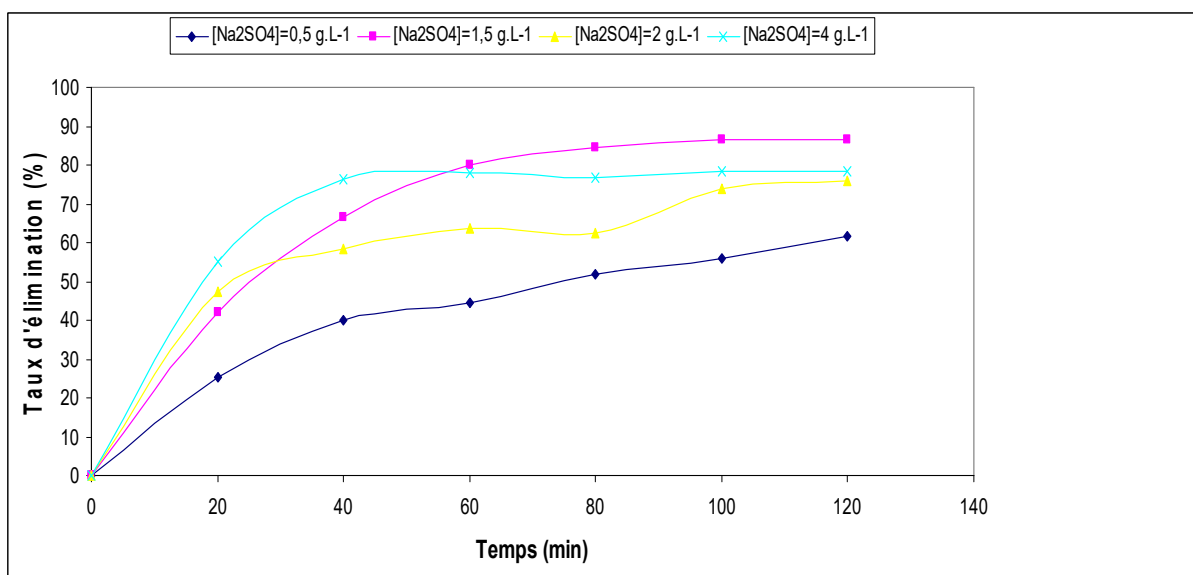


Figure 4.8 : Effet de concentration initiale de support électrolytique sur l'élimination de JT9 ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$).

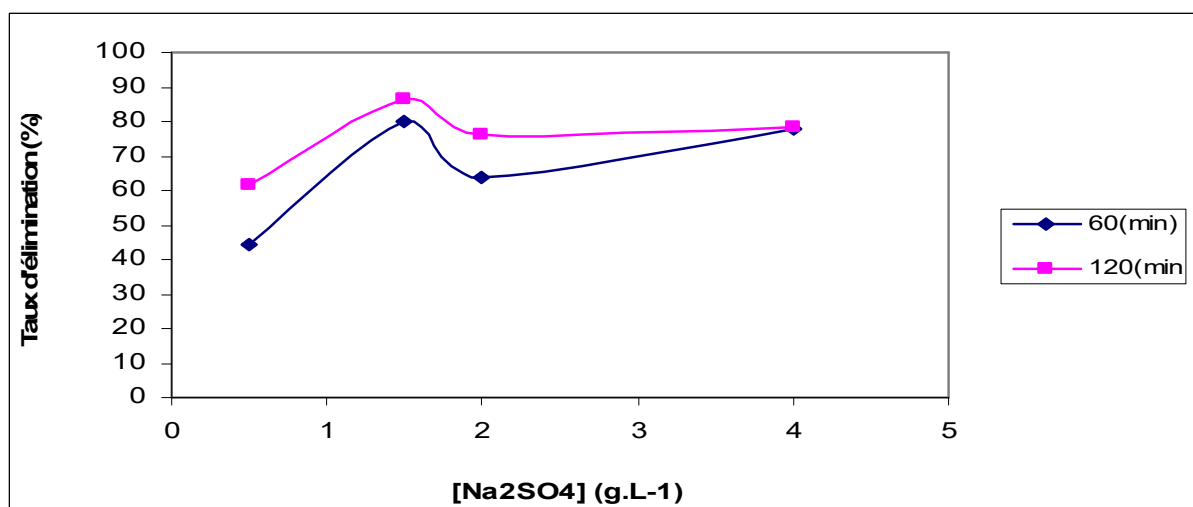


Figure 4.9 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration du support électrolytique ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$; $I=0,2\text{A}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$)

Il ressort d'après les figures 4.8 et 4.9 que le taux d'élimination passe de 61,82 à 86,35% quand la concentration d'électrolyte augmente de 0,5 à 1,5 g L⁻¹ respectivement, puis il commence à diminuer à 76,06 et 78,53% pour des concentrations de 2 et 4 g L⁻¹ respectivement.

Cette diminution peut être justifiée selon Wang et *al.* [52] qui a signalé que la concentration élevée du support électrolytique dans la solution engendre une conductivité élevée de la solution et un voltage élevé lorsque le courant maintenu constant. De ce fait, si le voltage est très grand, l'évolution des réactions 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.* [53], le taux de dégradation de colorant rouge méthyle diminue lorsque la concentration de Na₂SO₄ augmente. Ceci est due à la possibilité de la consommation des radicaux hydroxyles par la forte concentration des ions SO₄²⁻ selon la réaction (4-8) suivante :



Donc 1,5 g L⁻¹ de sulfate de sodium (Na₂SO₄) est choisis comme une valeur optimale de concentration de support électrolytique.

4.3.4 Effet du pH initial sur l'élimination de JT9

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle important dans le mécanisme de production des radicaux OH[·] et affecte le comportement et la spéciation des réactifs de Fenton (Fe²⁺, H₂O₂).

Pour ce faire, nous avons suivi l'effet de pH initial sur l'élimination du colorant « JT9 » contenu dans les solutions synthétiques préparés à différents pH allant de 2,5 jusqu'au 8. L'évolution du taux d'élimination en fonction du temps à différents pH est représentée dans les Figures 4.10 et 4.11.

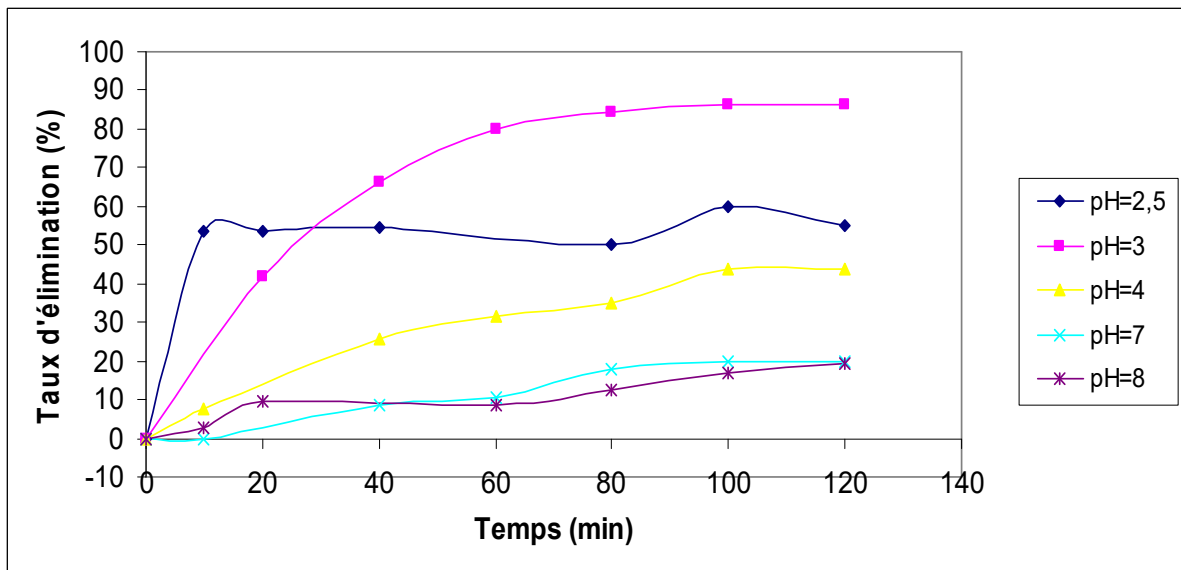


Figure 4.10 : Effet du pH initial sur l'élimination de JT9 ($[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $[Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$)

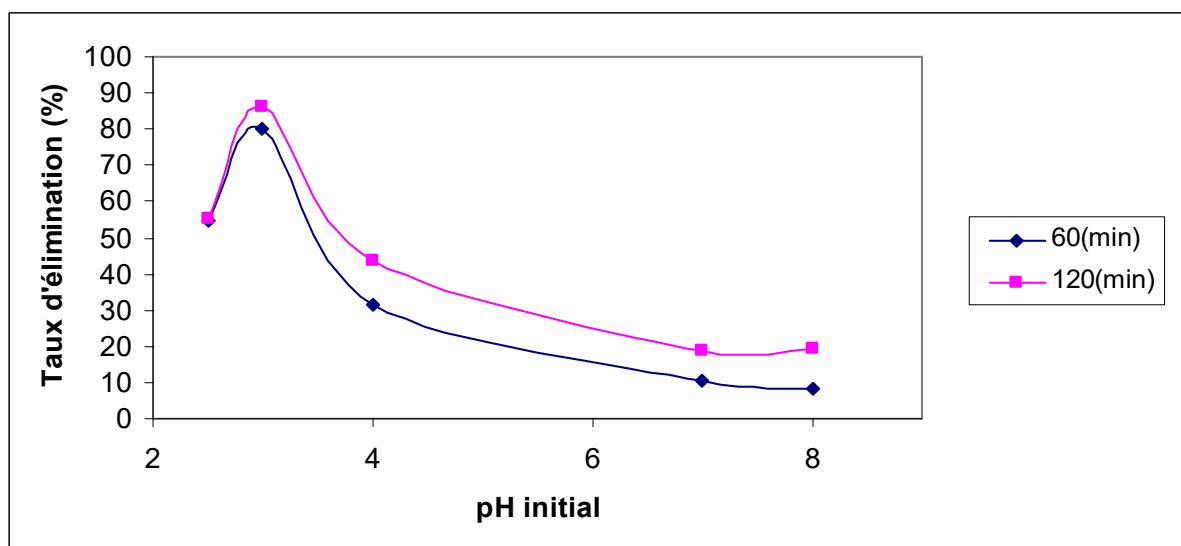


Figure 4.11 : Evolution du taux d'élimination en fonction du pH ($[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $[Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$)

D'après ces essais, il ressort que le pH a un effet significatif sur l'élimination du colorant « JT9 ».

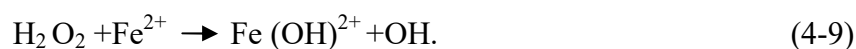
- Une faible efficacité du traitement a été observé à pH 4, 7 et 8 où le taux d'élimination atteint 7,11, 13,52 et 9,70% respectivement après 20 min d'électrolyse ; alors qu'après 60 min de traitement, il passe à 31,70, 10,52 et 8,41%, puis il passe à 18,58 et 19,47% pour les deux dernières valeurs de pH, et ne dépasse pas 43,88% pour un pH égal à 4 après 120 min de traitement.

- Par ailleurs, une forte efficacité a été obtenue de l'ordre de 53,58 et 50,76% pendant 20 min, correspondante aux valeurs de pH 2,5 et 3, puis elle atteint 54,47 et 80,11% à pH 2,5 et 3, respectivement après 60 min d'électrolyse. Il faut noter que le taux maximum d'élimination de l'JT9 (86,35%) a été obtenu à pH égal 3 durant 120 min du traitement.

Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit:

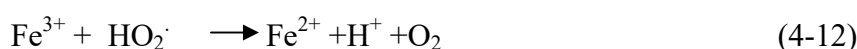
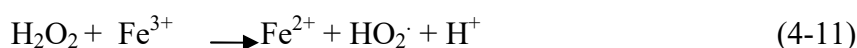
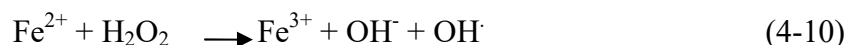
- à pH<3 : En solution aqueuse, la forme la plus dominante du fer est Fe^{2+} ; ainsi ce pH correspond, selon Pignatello et Baehr [54], à pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyle est optimale.

D'après certaines études, il a été montré que les pH acides proches de 3 sont toujours optimaux pour l'oxydation, la présence de Fe^{2+} actif et dans lequel peu d'intermédiaires sont formés et rapidement dégradés [55]. Li et al. [56], trouvent que l'acidité optimale pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène par le catalyseur (Fe^{2+}) est entre pH égale 2 et 3 (Réaction 4-9). Par ailleurs, Hsueh et al. [44] trouvent que un pH compris entre 2,5 et 3 est un optimal pour favoriser la dégradation de trois colorants azoïques (Rouge MX-5B, Noir R5 et Orange G).



- à pH=4 : les formes dominantes du fer dans la solution sont les complexes Fe^{III} -hydroxy tels que $[Fe^{III}(OH)]^{2+}$, $[Fe^{III}(OH)_2]^+$ et $[Fe_2^{III}(OH)_2]^{4+}$ qui catalysent la décomposition du H_2O_2 selon Gallard et al. [57].

Atmaca [51] a trouvé que la disparition de la couleur de landfill leachate est surbaissé à pH 4, en effet l'efficacité de son traitement (Réaction 4-10) est très limité et les réactions 4-11 et 4-12 sont avoir lieu. Dans ce contexte la concentration de Fe^{II} dans le réacteur augmente avec la diminution de la concentration de Fe^{III} , il est mieux de connaître que les propriétés de la composition des complexes de Fe^{II} sont plus mauvaises que Fe^{III} .



- à pH >4 : Selon Zhang et al. [58] la dégradation de amarante (colorant azoïque) diminue à pH égale 6 correspond à l'apparition des complexes ferriques (hydroxyle de

fer : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$) et la disparition de la forme ionique de fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui joue le rôle catalyseur dans la réaction Fenton. En effet, la formation des hydroxydes de fer pas seulement diminue l'activité de catalyseur, et la régénération de Fe^{2+} mais aussi elle retarde la dissolution de transfert d' O_2 en masse et sa formation par sa présence en solution et partiellement la couche qui modifié la surface d'électrode.

De même Ghoneim *et al.* [20] ont constaté que l'efficacité de la dégradation du colorant azoïque « Jaune FCF » est diminué rapidement à cause de l'instabilité de peroxyde d'hydrogène à pH supérieurs à 5, il se décompose en O_2 et H_2O , ainsi la désactivation de l'action du catalyseur Fe^{2+} par la formation des complexes d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et par conséquent la réduction de production des radicaux d'hydroxydes $\text{OH}\cdot$. Des résultats similaires sont rapportés par Sun *et al.* [59] lors de l'étude la décoloration d'un autre colorant azoïque (le bleu direct 15) et par Hameed *et al.* [43] lors de la dégradation de verte malachite.

En se basant sur les résultats obtenus et travaux cités dans la littérature, le choix du pH a été fixé à 3. cette valeur de pH a permis d'avoir de bons résultats en traitement des eaux usées de textile [60], de teinture [61], cosmétique [62], l'oxydation des pesticides organophosphorés [63].

4.3.5 Evolution du pH en milieu réactionnel :

Au cours des essais qui visent à mettre en évidence l'effet du pH initial sur la dégradation du colorant « JT9 », l'évolution du pH a été enregistrée en fonction du temps après chaque prélèvement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 4.12.

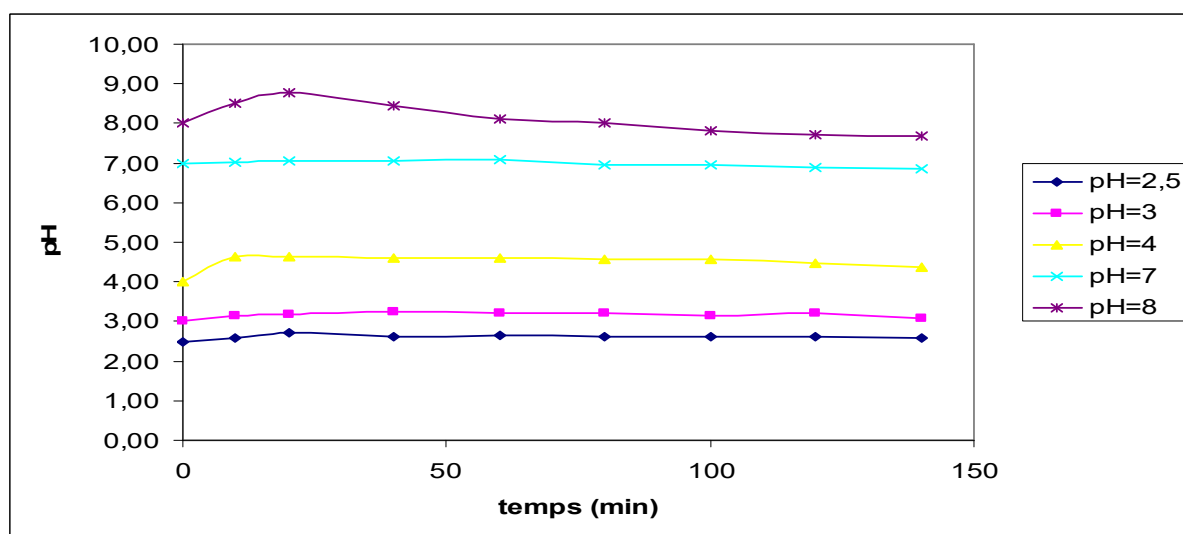


Figure 4.12 : La variation du pH en fonction du temps d'électrolyse ($[\text{JT9}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$).

D'une manière générale, la Figure 4.12 montre que le processus d'EF est accompagné simultanément d'une faible augmentation du pH où ce dernier est arrivé pendant 120 min d'électrolyse à 2,61, 3,21 et 4,47 pour les pH 2,5, 3, 4 respectivement. Exceptionnellement, une augmentation importante du pH 4 et 8 a été enregistrée après 20 min de traitement où elle atteint 4,65 et 8,78 respectivement. Concernant le pH 7, il est arrivé à 6,90 après 120 min d'électrolyse.

Selon Ghosh et *al.* [64], l'évolution du pH est due principalement aux réactions électrochimiques qui se dérouleraient aux électrodes telles que le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode selon la réaction (4-13), et la libération des anions hydroxyle OH⁻ par l'électrolyse de l'eau. Ainsi elle est due aussi à la formation de boue sous forme Fe(OH)₃ au fond de la cellule électrochimique en consommant les anions hydroxydes.

D'autre part et selon Feng et *al.* [65], une autre possibilité qui peut contribuer à l'augmentation du pH est la formation des intermédiaires qui ont un caractère basique.



4.3.6 Effet de concentration initiale du colorant

L'influence de la concentration initiale du colorant « JT9 » a été examinée pour des réparations allant de 5 à 100 mg L⁻¹ dans une solution contenant 0,5g.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène et sous une intensité de courant de 0,2 A à pH 3. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 4.13.

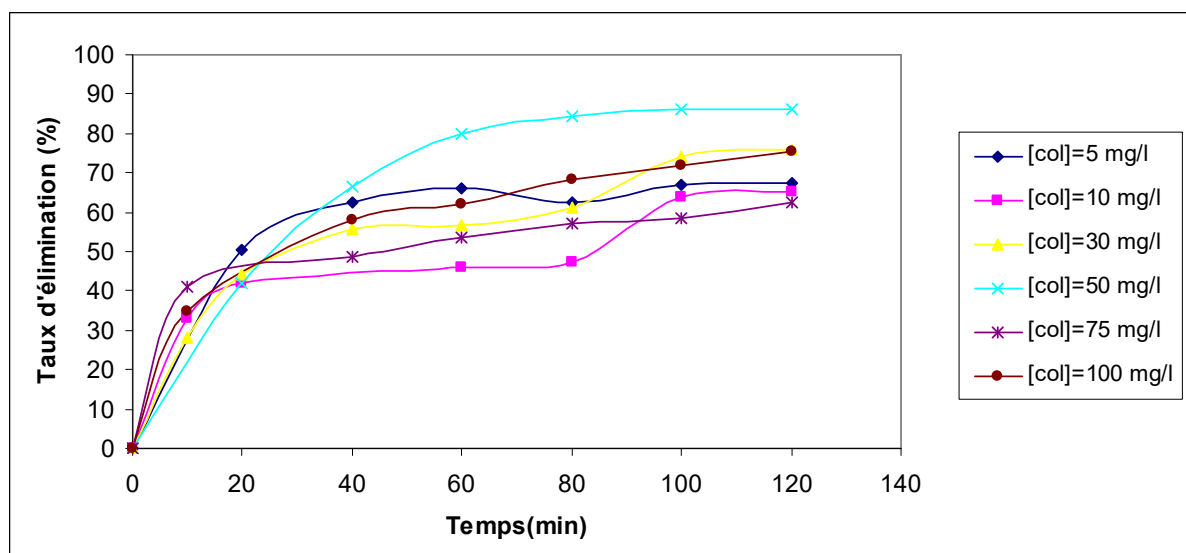


Figure 4.13 : Effet de concentration initiale du JT9 sur l'EF.

(pH=3 ; I=0,2A; [H₂O₂]=0,5 g L⁻¹; [Na₂SO₄]=1,5 g L⁻¹)

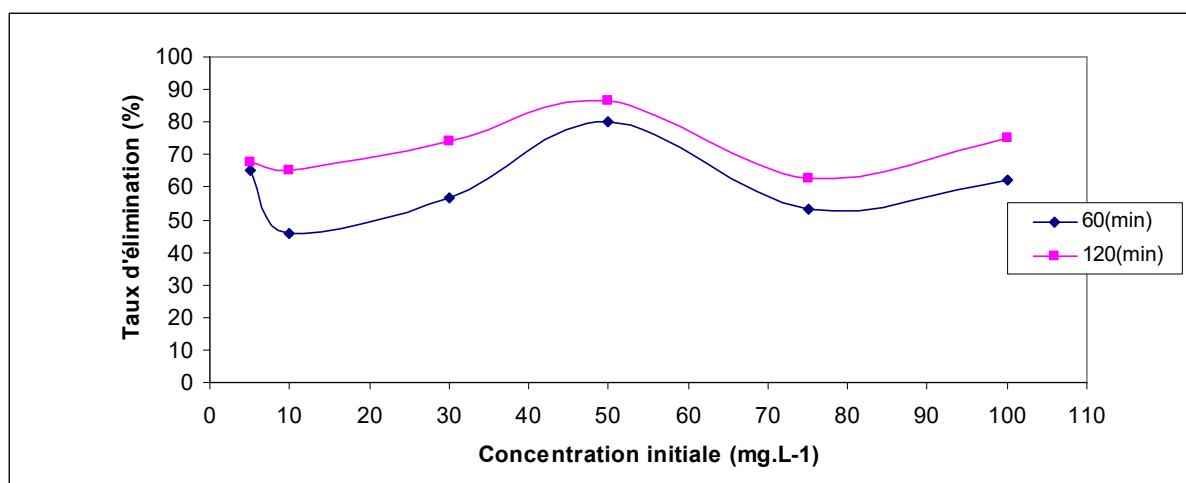


Figure 4.14 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration du colorant

«JT9» ([H₂O₂]=0,5 g, L⁻¹ ; I=0,2 A ; [Na₂SO₄]=1,5 g L⁻¹)

D'une manière générale, Ces résultats (Figures 4.13 et 4.14) nous ont permis de conclure que le procédé électro-Fenton peu être applicable dans une large gamme de concentration du colorant «JT9». En effet le taux d'élimination atteint 67,58, 65, 74,21, 86,35, 62,58 et 75,26% après 120 min d'électrolyse pour des concentrations 5, 10, 30, 50, 75 et 100 mg L⁻¹, respectivement. Nous constatons même que le taux maximum d'élimination est d'autant plus important à forte concentration qu'à faible concentration.

L'étude faite par Ozcan *et al.* [29] a montré que le taux d'abattement de COT augmente par l'augmentation de concentration initiale de herbicide « picloram ». Ceci peut être expliqué par la présence de grande quantité des composés organiques pour la même quantité des OH⁻ générés, par contre lorsque la concentration initiale est faible d'autres réactions secondaires seront dominantes dans le système qu'elles consomment les radicaux hydroxyles (OH⁻) produits et par conséquent le taux d'abattement diminue. Les mêmes conclusions ont été rapportées par Kesraoui-Abdessalem [5].

Dans le même contexte, Dirany [10] a remarqué que le temps d'électrolyse pour une oxydation complète du médicament (SMX) est plus court lorsque la concentration est faible. Elle peut s'expliquer par la faible concurrence entre les molécules du SMX et les sous-produits intermédiaires formés lors du traitement avec les radicaux hydroxyles *in situ*. Panizza *et al.* [32] sont arrivés à des résultats similaires lors du traitement du colorant « Rouge Alizarin S » par le procédé électro-Fenton équipé d'une cathode en graphite.

4.3.7 Effet de nature du support électrolytique

Afin d'étudier l'influence de la nature du support électrolytique sur l'oxydation du colorant « JT9 », des solutions de différents types d'électrolyte (Na₂SO₄, NaCl, KCl, Na₂CO₃) sont préparées dans des mêmes conditions opératoires (Figure 4.15 et 4.16). Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 4.15 et 4.16.

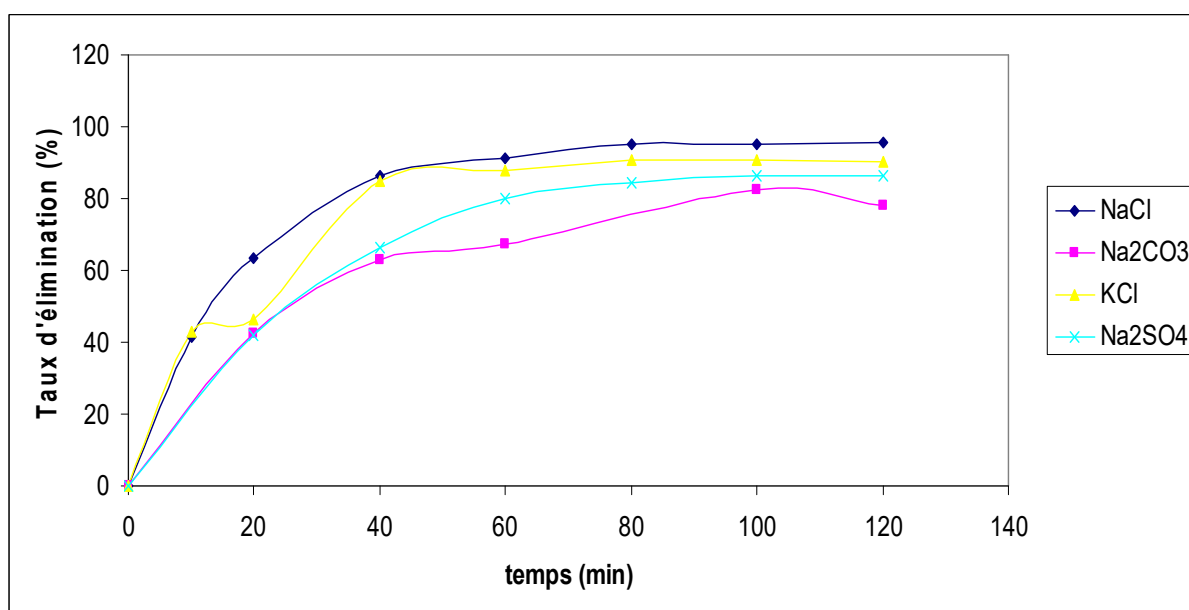


Figure 4.15: Effet de nature du support électrolytique sur l'élimination de JT9
([JT9]₀=50 mg.L⁻¹ ; pH=3 ; I=0,2A,[H₂O₂]=0,5g.L⁻¹).

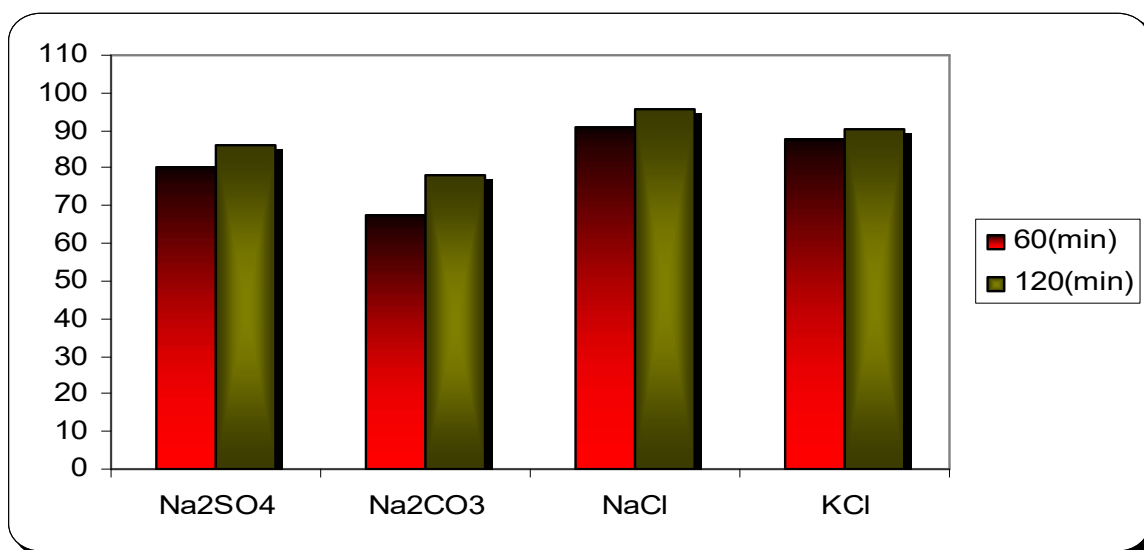


Figure 4.16 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la nature du support électrolytique ($[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]=0,5 \text{ g, L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $pH=3$)

Il ressort d'après les Figures 4.15 et 4.16 que Le taux d'élimination du colorant « JT9 » est plus élevé en cas de NaCl et KCl, il atteint 95,53 et 90,24% respectivement après 120 min de traitement, alors qu'il est arrivé à 86,35 et 78,29% pour la même durée en cas Na₂SO₄ et Na₂CO₃ respectivement.

L'obtention de ces taux élevés pour le NaCl et KCl peut expliquer par le pouvoir d'oxydation de l'acide hypochloreux (HOCl) sur les composés organiques qui peu être formé par l'oxydation de chlore selon les réactions (4-16, 4-17) ce qui augmente l'oxydation du colorant « JT9 ». Mais l'utilisation de ce type d'électrolytes reste très limité à cause de la formation des composés cancérigènes (THM). Les mêmes conclusions ont été rapportées par Ghoneim et *al.* [20].

Par ailleurs, Fan et *al.* [66] montrent lors une étude sur la dégradation de rodamine B (RhB) par le procédé électro Fenton que le taux de dégradation de ce composé atteint 93,8% en cas de sulfate de sodium, par contre il est très faible (20,6%) en cas de bicarbonate de sodium. Ceci peut du à la consommation des radicaux hydroxyles par le bicarbonate de sodium (Na₂CO₃), cette dernière donne un électron au radical hydroxyle pour qu'il devient un anion hydroxyle (OH⁻).



4.4 Résultats d'analyse par HPLC

Dans le but de connaître l'éventuelle existence des produits intermédiaires générés ou formés au cours de la réaction Fenton dans le système électrochimique, nous avons procédé par la méthode de chromatographie liquide à haute pression (HPLC). Tous les échantillons sont passés en HPLC dans les mêmes conditions d'éluion et longueur d'onde d'absorption.

La Figure 4.17 représente le chromatogramme obtenu lors de l'analyse de la solution du colorant « JT9 » (50 mg L^{-1}) à $t=0$ qu'il révèle l'existence d'un seul pic principale caractérisé par un temps de rétention de 1.483 et des petits pics qui ont des temps de rétentions de 2.062, 2.223, 2.519 et 2.910 où ces derniers peut correspond à des impuretés.

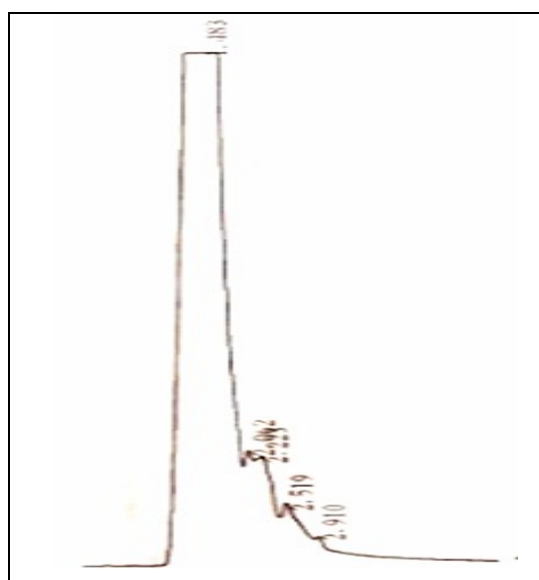


Figure 4.17 : Chromatogramme de la solution d'JT9 ($[\text{JT9}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$)

(Solution témoin).

Les chromatogrammes, présentés aux Figures 4.18 et 4.19 correspondent aux échantillons des solutions synthétiques du colorant « JT9 » traitées et prélevées à différents intervalles du temps (20, 40, 60, 80 et 100 min). Le Tableau 4.2 indique le temps de rétention des différents pics relatifs à ces chromatogrammes.

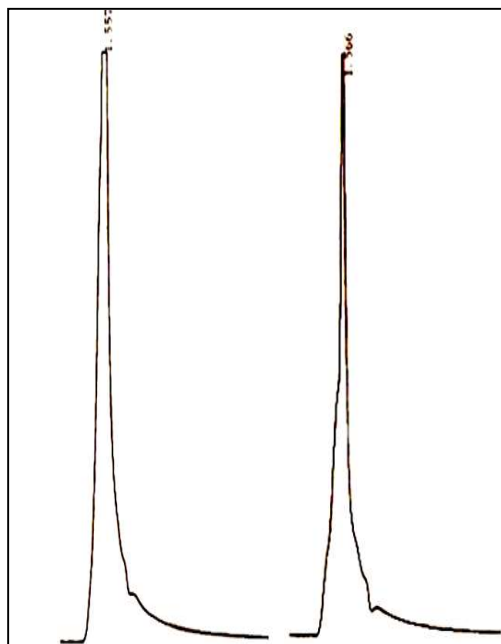


Figure 4.18 : Chromatogrammes de la dégradation de l'JT9
 ($[JT9]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$).

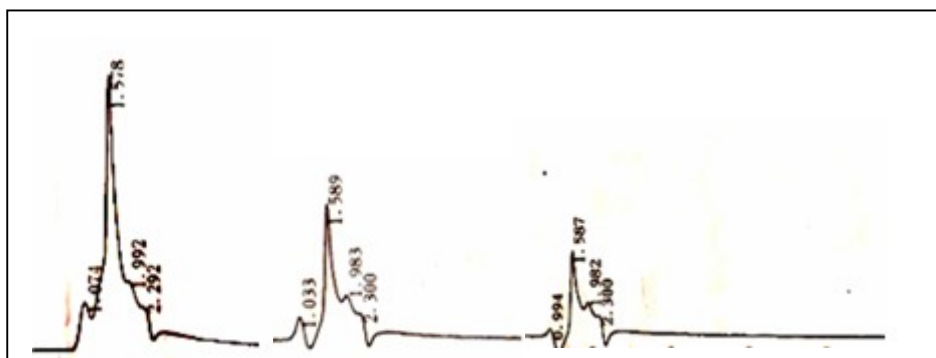


Figure4.19 : Chromatogrammes de la dégradation de l'JT9
 ($[JT9]_0 = 50\text{mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$).

Tableau 4.2 : Temps de rétention des différents pics.

t_R pic 1 (min)	t_R pic2 (min)	t_R pic 3 (min)	t_R pic 4 (min)	t_R pic 5 (min)
1.557	1.566	1.578	1.589	1.587
/	/	1.074	1.033	0.994
/	/	1.992	1.983	1.982
/	/	2.292	2.300	2.300

D'une manière générale, il ressort d'après les Figures 4.18 et 4.19 que le même pic principal qui caractérise le colorant traité « JT9 » se répète dans tous les chromatogrammes mais leurs intensités et leurs surfaces diminuent en fonction du temps ce qui révèle la réduction du colorant dans la solution traitée (Tableau 4.3)

Tableau 4.3 : Les intensités et les surfaces de différents pics

Temps	0	20	40	60	80	100
Intensité (hauteur)	12114	7742	3907	1556	1335	638
Surface	276788	143443	83623	26476	20734	9660

En plus, nous avons enregistré l'apparition d'autres pics qui ne sont pas bien séparés dans la Figure 4.19 et qu'ils peuvent correspondre à des impuretés et ne correspondent pas aux produits intermédiaires car ils sont apparus dans la solution témoin. Contrairement dans la Figure 4.18, ils ne sont pas bien apparus parce que le pic principal est large par rapport aux autres ainsi qu'ils sont très adjacents.

Notre but de l'analyse de solution du colorant « JT9 » par HPLC est l'identification des sous produits générés au cours de traitement et la proposition d'un mécanisme de dégradation. Mais dans notre cas, les chromatogrammes n'apparaissent pas des pics qui peuvent correspondre aux sous produits intermédiaires (le temps d'élution a été prolongé jusqu'à 30min). Ceci peut être justifié par :

- les conditions de séparations ne sont appropriées pour détecter les produits intermédiaires (la nature et la proportion de la phase mobile, le débit d'élution et la nature de détecteur)
- le type de la phase stationnaire qui n'est pas adéquate.

Dans le même contexte, lors d'une étude sur l'oxydation d'un mélange de deux colorants azoïques (Levafix bleu et rouge réactive) du rejet de textile par l'électro-Fenton, Hsueh et *al.* [44] ne sont pas arrivés à identifier d'un nouveau pic apparus à $t=10$ min, sachant qu'ils ont enregistré à $t=0$ min deux pics caractérisant ces deux colorant. Des résultats similaires ont été obtenus par Hameed et Lee [43] lors d'une étude sur la dégradation d'un colorant « le vert malachite » par le procédé Fenton.

4.5 Etude comparative sur l'efficacité d'électro-Fenton pour l'élimination du JT9 et BC :

Dans cette partie du travail qui a pour objective de comparer l'efficacité du procédé « Electro-Fenton » appliqué pour traiter des solutions colorés par deux types du colorants (Jaune Titan « JT9 » et bleu cibacette « BC »). Pour cela, les paramètres déjà optimisés ($[H_2O_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $pH=3$; $[Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$ et $[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), lors de l'étude de l'élimination du colorants « JT9 » par Electro-Fenton, ont été appliqués pour traiter une solution contient le colorant « bleu cibacette (BC)».

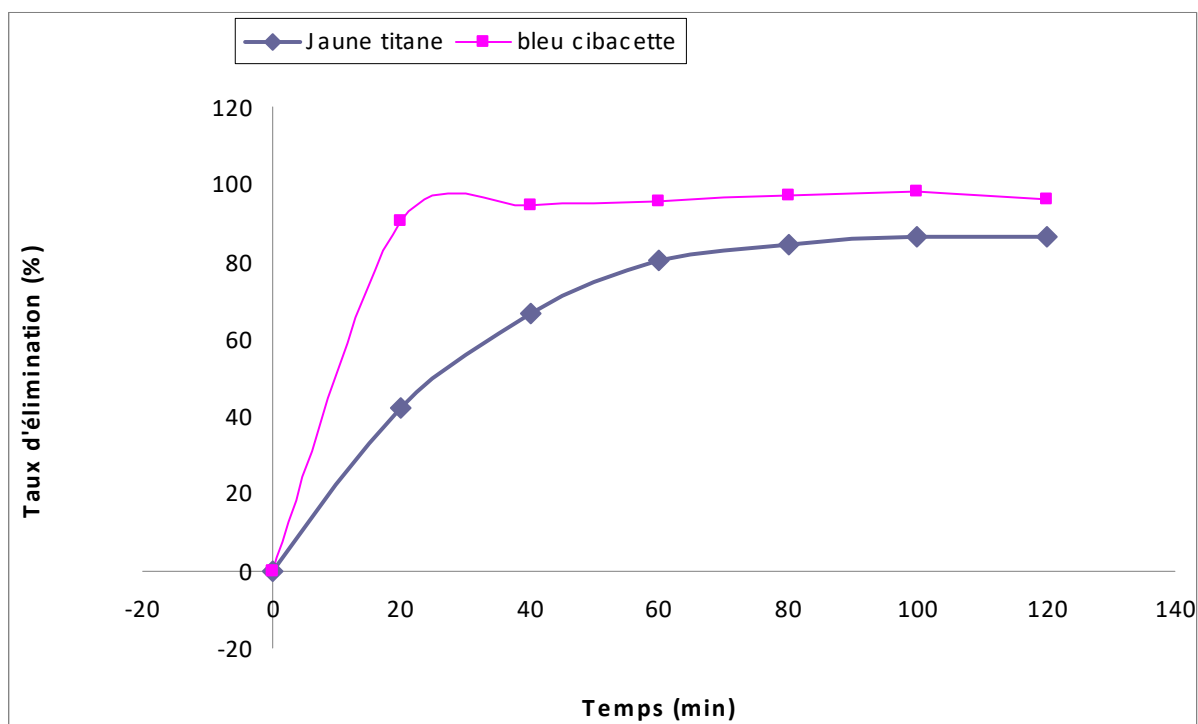


Figure 4.20 : Etude comparative sur l'efficacité d'électro-Fenton pour l'élimination du JT9 et BC ($[H_2O_2]=0,5 \text{ g L}^{-1}$; $I=0,2 \text{ A}$; $pH=3$; $[Na_2SO_4]=1,5 \text{ g L}^{-1}$; $[JT9]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ et $[BC]=50 \text{ mg L}^{-1}$)

La Figure 4.20 montre que la vitesse de dégradation du colorant « BC » par le procédé électro-Fenton est plus rapide par rapport à la vitesse de dégradation du colorant « JT9 ». En effet le taux d'élimination de BC atteint 90,66% après 20min de traitement, alors qu'il atteint 42,05% dans le cas du colorant « JT9 ». Puis il passe à 96 et 86,35% pour les deux colorants «BC » et « JT9 » respectivement pendant 120 min d'électrolyse.

Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit :

- La taille et la structure chimique du BC qu'est inférieure à celui du JT9.

- Le nombre de cycle aromatique dans la molécule « JT9 » est plus grand que dans la molécule « BC », ce qui augmente le temps de dégradation d'JT9 par les radicaux hydroxyles.

- Les radicaux hydroxyles réagissent plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) [1]. Ainsi plus le noyau aromatique possède de substituants -OH et plus la vitesse d'oxydation est rapide.

CONCLUSION

Cette étude, s'inscrit dans un cadre général de la dépollution des eaux résiduaires et industrielles, a pour objectif d'appliquer le procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" au traitement des solutions aqueuses chargées en colorants synthétiques. Cette technique, basée sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles à travers la réaction Fenton ayant d'aptitude d'oxydation élevée, a été appliquée à deux colorants : jaune titane (colorant azoïque) et bleu cibacette (colorant anthraquinonique), utilisés dans les industries algériennes (textiles et papeteries).

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de conclure sur les principaux points suivants :

➤ Le procédé « Electro-Fenton » a montré une grande efficacité d'élimination du colorant « JT9 » pendant 120 min de traitement (86,35% dans les conditions optimales). L'étude de l'influence des paramètres opératoires nous informe que :

- La variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène de 0,25 à 2 g L⁻¹, a permis d'obtenir une concentration optimale de 0,5g L⁻¹; ceci s'explique par le fait que H₂O₂ étant la principale source des radicaux hydroxyles, une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction Fenton, Néanmoins, l'addition de l'excès de H₂O₂ n'améliore pas la dégradation.
- L'augmentation de l'intensité du courant appliqué a un effet positif sur le traitement d'où le taux d'élimination passe de 48,17% à 86,35% après 120 min d'électrolyse pour une intensité de courant varie entre 0,05 et 0,2A. Cependant, cette amélioration est limitée lorsque l'intensité du courant dépasse 0.2A dans les conditions expérimentales fixées ([H₂O₂]= 0.5g/l, [Na₂SO₄]=1.5g/l, pH 3, [JT9]₀=50mg L⁻¹).
- Une amélioration aussi meilleure de 25% est obtenue par augmentation de la concentration de Na₂SO₄ de 0.5 à 4 g L⁻¹.
- Le pH initial est un facteur déterminant dans le processus d'EF dont la meilleure efficacité d'élimination est obtenue à pH acide égal 3, qu'il correspond à une dominance de la réaction Fenton.

- La variation de la concentration de « JT9 » a montré que le procédé Electro-Fenton peu être applicable dans une large gamme de concentration (5 à 100 mg L⁻¹).
 - Un meilleur taux d'élimination de « JT9 » est obtenu (95,53 et 90,24%) lors de l'utilisation de NaCl et KCl par rapport aux autres types d'électrolyte. Cette amélioration est probablement justifiée par l'effet supplémentaire d'un autre oxydant qui peut être formé au cours du traitement (HOCl) en présence des ions chlorure (Cl⁻).
- l'analyse par CHPL nous a permis de confirmer la dégradation du colorant « JT9 » par une diminution significative de sa concentration ; Cependant, elle n'a pas démontré l'existence des sous produits intermédiaires, qui peuvent être toxiques, due aux conditions opératoires de l'analyse ce qui nécessitera d'autres techniques capables de les détecter et de les identifier.
- L'application des conditions opératoires optimales d'élimination de JT9 sur l'élimination de BC a permis d'obtenir un taux de 96%. L'obtention de ce dernier est due probablement à son poids moléculaire faible par rapport à celui de JT9.

En perspectives, il est souhaitable de continuer ce travail en traitant les points suivants :

- ❖ Détection des produits intermédiaires et de les identifier issus de la dégradation du JT9 et du BC par analyse CLHP-MS ;
- ❖ Tester la toxicité de ces produits intermédiaires et étudier leurs impacts sur les espèces aquatiques ;
- ❖ Optimisation des résultats par modélisation (selon le plan d'expérience) ;
- ❖ Evaluation du coût de fonctionnement de ce procédé ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] 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, (2008), Université de Paris-Est (France).
- [2] TAFER, R., « Photo dégradation direct et indirect de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) », Thèse de magister, (2007), Université de Mentouri (Constantine).
- [3] LAMRI, N., « Elimination du colorant organique en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption » , Thèse de magister , (2010) , Université de Mentouri (Constantine).
- [4] KOURDALI, S., « Etude comparative entre l'électrocoagulation et l'électro- Fenton pour l'élimination des acides humiques et des microorganismes des eaux de surfaces, Thèse de magister, (2009), Département de Chimie ,Université Saad Dahlab (Blida).
- [5] KESRAOUI-ABDESSALEM, A., « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Thèse de Doctorat, (2008), Université de Paris –Est(France).
- [6] Chen S., Sun D., Chung J.S., “Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment”, Journal of Hazardous Materials, (2007), V.144, pp.577-784.
- [7] Guivarch, E.Z., « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de Doctorat(2004), Université de Marne-La-Vallée (France).
- [8] Glaze,W., Chapin, D., “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”,Ozone Sci. Eng., V9 ,(1987) ,pp.335-342.
- [9] 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, (2010), Université de Toulouse (France).
- [10] 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 », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, (2010), (France).

- [11] ZIDANI, L., « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancées (POAs) » , Thèse de magister, Université de Batna.
- [12] Laat, D.J., Gallard, H., Ancelin, S. et Legube, B., "Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂", *Chemosphere*, (1999), V.39, pp.2693-2706.
- [13] Lu, M.C., Chen, J.N. et Chang, C.P., "Oxidation of dichlorous zith hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, (1999), B65, pp.277-288.
- [14] BOUAFIA, S., « Dégradation des colorants textiles par les procédée d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton », Thèse de Doctorat, (2010), Université de Paris-Est (France).
- [15] Fockedey, E. et Van Lierde A., "Coupling and cathodic reactions for phenolelectro-oxidation using three dimensional electrodes", *Wat.Res.*, (2002), V.36, pp.4169-4175.
- [16] Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. et Oturan, M.A., "Degradation of azo Dyes in water by Electro-Fenton process", *Environ.Chem.Lett.*, (2003), V.1, pp.38-44.
- [17] Brillas E., Mur E. et Sanchez L., "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", *Appl.Cat. B: Env.*, (1998), V.16, pp.31-42.
- [18] Diagne, M., Oturan, N. et Oturan, M.A., "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Chemosphere*, 66 (2007), pp.841-848.
- [19] Qiang, Z., Chang, J. H. et Huang, C. P., "Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes", *Water Research*, 37 (2003), pp.1308-1319.
- [20] Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S. et Zidan, M.N, "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions", *Desalination*, (2011), V.274, pp.22-30 .

[21] Tian, S.H., Tu, Y.T., Chen, D.S, Chen, X. et Xiong, Y., “Degradation of Acid Orange II at neutral pH using $\text{Fe}^{2+}(\text{MoO}_4)_3$ as a heterogeneous Fenton-like catalyst “, Chemical Engineering Journal ,(2011),V.169, pp. 31–37.

[22] Arnold, S., Hickey, W. J et Harris, R. F.,” Degradation of atrazine by Fenton’s reagent: Condition optimization and product quantification”, Environment Science & Technology, 29 (1995), pp. 2083-2089.

[23] Tomat, R. et Vecchi, A.,” Electrocatlytic oxidation of toluene promoted by OH⁻ Radicals”, Journal of Applied Electrochemistry, (1971), V.1, pp.185-188.

[24] 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, (2004), Université de Marne-La-Vallée (France).

[25] Boye , B., Dieng , M.M. et Brillas , E., “Anodic oxidation, electro-Fenton and Photo electro fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid”, Journal of Electroanalytical Chemistry ,(2003),V. 557 ,pp.135-146.

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

[27] Brillas, E. , Banos, M.A., Jose et Garrido, A., “Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation,electro-Fenton and photoelectro-Fenton” , Electrochimica Acta, (2003),V.48, pp.1697-1705 .

[28] Irmak,S., Yavuz, H.I.et Erbatur, O.,” Degradation of 4-chloro-2-methylphenolin aqueous solution by electro-Fenton and photo electro-Fenton processes ” Applied CatalysisB:Environmental,(2006),V.63,pp.243–248

[29] Ozcan, A., Sahin, Y., Koparal, A.S. et Oturan, M.A., “Degradation of picloram by the electro-Fenton process”, Journal of Hazardous Materials,(2008),V.153, pp.718–727 .

[30] Hammami, S., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M. et Oturan, M.A.,” Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton Process using a carbon felt electrode:

Application of the experimental design methodology”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2007), V.610, pp.75–84.

[31] Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Aracely, H-R, J.M.Peralta-Hernández, “Mineralization of Acid Yellow36 azodye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode”, *Chemosphere*,(2011),V.82,pp.495–501 .

[32] Panizza, M. et Oturan, M.A.,” Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process Using agraphite-felt cathode” ,*Electrochimica Acta*(2010),doi:10.1016/j.electacta.2011.05.105

[33] Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., AidaViridiana, V-Z, et Abdelhedi, R.,” Electro-Fenton and photo electro-Fenton degradation of indigoCarmin in acidic aqueous medium » *Applied Catalysis B: Environmental*,(2006),V.67,pp.93–104 .

[34] Oturan, M. A., Pieroton , J., Chartrin, P., et al., “Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton methods”, *Environ. Sci. Technol* , (2001),V.507, pp.3474-3479.

[35] Brillas, E. et Casado, J., “ Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment”,*Chemosphere* ,(2002),V.47, pp.241-248

[36] Deng, Y. et Englehardt, J.D., “Treatment of landfill leachate by the Fenton process”, *Water Research*, (2006), V.40, pp. 3683-3694.

[37] Ayoub, k., Nélieu, S., Eric D.van Hullebusch, Labanowski, J., Isabelle, S-A., Bermonda, A. et Cassirg, M.,” Electro Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution” *Applied Catalysis B: Environmental*,(2011),V.104,pp. 169–176 .

[38] LABIB, I., « Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques », Thèse de magister, (2006), Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahlab (Blida).

[39] BARKA, N., « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de Doctorat, (2008), Université Ibn Zohr de Agadir (Maroc)

[40] TEBOUL, F., « biodégradation des colorants industriels a l'aide d'une souche bactérien Issue de la betterave rouge », Thèse de magister (2010), Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahlab (Blida).

[41] ERRAIS, I., « Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption des colorants anioniques », Thèse de Doctorat , (2011), Université de Strasbourg

[42] Wang , A., Qu , J. , Ru, J., Liu, H. et Ge , J.,” Mineralization of anazo dye Acid Red14 by electro-Fenton's Reagent using an activated carbon fiber cathode”, *Dyes and Pigments*, (2005), V.65, pp.227-233

[43] Hameed, B.H et Lee, T.W. , “Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process” *Journal of Hazardous Materials* , (2009) , V.164, pp.468–472 .

[44] Hsueh, C.L., Huang, Y.H. , Wang, C.C. et Chen, C.Y., “Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system” , *Chemosphere* , (2005), V.58, pp.1409–1414

[45] 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* , (2010) , V.183, pp.888–893.

[46] Sun, J-H, Shi, S-H, Lee, Y-F et Sun, S-P , “Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue15 in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal* , (2009) , V.155, pp.680–683.

[47] Kesraoui 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* , (2010) , V.250, pp.450–455.

[48] Ting, W-P , Lu, M-C et Huang, Y-H, “Kinetics of 2,6-dimethyl aniline degradation by electro-Fenton process” , *Journal of Hazardous Materials*, (2009), V.161, pp.1484–1490.

[49] Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R.M., Garrido, J.O., Arias, C., Centellas, F., Cabot, P.L. et Brillas, E., “Degradation of the beta-blocker propranolol by electrochemical advanced Oxidation processes based on Fenton's reaction chemistry using boron-doped diamond anode” *Electrochimica Acta* , (2010) , V. 56, pp.215–221.

[50] Ghosh, P., Samanta, A.N. et Ray, S.,” Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation”, *Desalination*, (2011), V.266 pp.213–217 .

[51] Atmaca, E., "Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, (2009), V.163, pp.109–114.

[52] Wang, Y.R., 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*, (2011), V.45, pp.3883 -3889

[53] 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*, (2007), V.57, pp. 380–387 .

[54] Pignatello, J.J. et Baehr, K., "Ferric complexes as catalysts for "Fenton degradation of 2,4-D and metolachlor in soil. *J. environ Qual.*, (1994), V.23, 365-369.

[55] Flotron, V, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires (2004). Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.

[56] 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*, (2009), V.164, pp.18–25.

[57] Gallard, H., Delaat, J. et Legube, B., "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solution", *Wat.Res.*, (1999), V.33,13, pp.2929-2936.

[58] Zhang, G., Yang, F. et Liu, L., "Comparative study of Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ electro-oxidation systems in the degradation of amaranth using anthraquinone/polypyrrole composite film modified graphite cathode ", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2009), V.632, pp.154–161.

[59] Sun, J-H, Shi, S-H, Lee, Y-F et Sun, S-P, "Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, (2009) ,V.155, pp.680–683.

[60] Liu , R., Chiu, H.M., Shiau, C-S., Yu-Li Yeh R. et Hung Y-T., “Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes”, *Dyes and Pigments* ,(2007),V.73,pp. 1-6.

[61] Arslan Alaton, I.et Teksoy, S., “Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity”, *Dyes and Pigments*, (2007), V.73,pp.31-39.

[62] Bautista, P., Mohedano, A.F.et Gilarranz M.A.,” Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment.”,*Journal of Hazardous Materials* ,(2007),V.143,pp. 128-134.

[63] Badawy, M.I., Ghaly , M.Y. et Gad-Allah, T.A.,” Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater”, *Desalination* 194 (2006),V.194,pp. 166-175.

[64] Ghosh, P., Samanta, A.N. et Ray, S.,” Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation”, *Desalination*,(2011),V.266 pp.213–217 .

[65] 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*,(2006),V.40, pp.641 – 646.

[66] 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* , (2010) , V.176, pp.678 684.

.
.