
Liste des abréviations

°C	Degré Celsius
A	Absorbance
atm	Atmosphère
BDD	Diamant Dopé au Bore
C	Concentration
CI	Color Index
cm	Centimètre
d	Facteur de dilution
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DEPA	Danish Environmental Protection Agency
e⁻	Électron
E⁰	Potentiel d'oxydation
EF	Electro-Fenton
ESH	Electrode Standard d'Hydrogène
FC	Feutre de Carbone
g/L	Gramme par Litre
h	Heure
Hz	Hertz
I	Intensité du courant
k	Constante de vitesse
K	Degré Kelvin
kHz	Kilohertz
K_s	Produit de solubilité
L	Litre
M	Mole par Litre
m	Mètre
mA	Milli Ampère
MHz	Mégahertz
min	Minute
 mL	Millilitre
 mM	Milli Mole par Litre
 mS	Milli Siemens
 nm	Nanomètre

OG	Orange G
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
POA	Procédé d'Oxydation Avancé
POP	Polluant Organique Persistant
Pt	Platine
R	Composé organique
s	Seconde
SEF	Sono-Electro-Fenton
t.an⁻¹	Tonne par an
tr. min⁻¹	Tour par minute
US	Ultrasons
UV	Ultra-Violet
V	Volt
V	Volume de la solution
V_{agitation}	Vitesse d'agitation
W	Watt
E	Coefficient d'extinction molaire
λ	Conductivité molaire
λ_{max}	Longueur d'onde maximale
μ	Mobilité ionique
μg/L	Microgramme par Litre
Mm	Micromètre
μM	Micromole par Litre
μs	Microseconde

Table des matières

Liste des figures	4
Liste des tableaux	8
Introduction générale	9
Références bibliographiques	12

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction	13
I.1 Généralités sur les colorants	14
I.1.1 Les colorants synthétiques	14
I.1.2 Les colorants textiles	15
I.1.3 Classification des colorants	16
I.1.4 Les colorants azoïques	18
I.1.5 Orange G	19
I.2 Traitement des effluents colorés	21
I.3 Procédés d'oxydation avancée POA	21
I.3.1 Définition	21
I.3.2 Radicaux hydroxyles	22
I.3.2.1 Description et caractéristiques de HO [•]	22
I.3.2.2 Réactivité des radicaux hydroxyles HO [•]	23
I.3.2.2.a Mode d'action	23
I.3.2.2.b Cinétique de réaction	24
I.3.3 Classification des procédés d'oxydation avancés	25
I.4 Procédé Fenton	25
I.5 Procédé Electro-Fenton	29
I.6 Procédé Sono-Electro-Fenton	32
I.6.1 Ultrasons	32
I.6.1.1 Définitions et classification	33
I.6.1.2 Génération des ondes ultrasonores	34
I.6.1.3 Dynamique d'une cavitation acoustique	35
I.6.1.4 Les effets induits par les ultrasons	38
I.6.1.4.1 Effets physique	38
I.6.1.4.2 Effets chimique	40
I.6.1.5 Influence de différant paramètres sur le phénomène de cavitation	43
I.6.1.5.1 Fréquence des ultrasons	43
I.6.1.5.2 Puissance acoustique	44
I.6.1.5.3 Propriétés physico-chimiques du milieu liquide	44
I.6.2 Couplage ultrason/POA	44

I.6.3 Couplage procédés électrochimique /ultrasons	45
Conclusion	46
Références bibliographiques	48
Chapitre II : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé Fenton	
Introduction	59
II.1 Matériel et réactifs	60
II.1.1 Réactifs	60
II.1.2 Dispositif expérimental	60
II.2 Méthodes	61
II.2.1 Dosage du colorant	61
II.2.2 Dosage du peroxyde d'hydrogène	62
II.2.3 La demande chimique en oxygène (DCO)	63
II.2.4 Démarche expérimentale de l'étude de l'oxydation du colorant OG par Le réactif Fenton	64
II.3 Résultats et discussion	64
II.3.1 Évaluation des conditions d'oxydation optimales	64
II.3.1.1 Choix des réactifs inorganiques ajoutés	64
II.3.1.2 Effet du pH initial	66
II.3.1.3 Effet de la vitesse d'agitation	69
II.3.1.4 Effet de la température	70
II.3.1.5 Effet de la concentration initiale en Fe^{2+}	71
II.3.1.6 Effet de la concentration initiale en H_2O_2	72
II.3.1.7 Effet de la concentration initiale du colorant	74
II.3.2 Suivi de la dégradation de l'OG par spectrophotométrie UV-visible	75
II.3.3 Suivi de la DCO	76
II.3.4. Dégradation de l'OG dans différentes matrices naturelles	77
Conclusion	84
Références bibliographiques	86
Chapitre II : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé électro-Fenton	
Introduction	93
III.1 Matériel et réactifs	95
III.1.1 Réactifs	95
III.1.2 Dispositif expérimental et procédure	95

III.2 Résultats et discussion	96
III.2.1 Effet de l'intensité du courant appliquée	96
III.2.2 Effet de l'électrolyte support	100
III.2.3 Effet du pH initial de la solution	102
III.2.4 Effet de la concentration initiale en Fe ²⁺	104
III.2.5 Effet de la température	107
III.2.6 Effet de la concentration initiale du colorant	108
III.3 Suivi de la dégradation de l'OG par spectrophotométrie UV-visible	110
III.4 Dégradation de l'OG dans des matrices naturelles	111
Conclusion	113
Références bibliographiques	115
Chapitre IV : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé sono-électro-Fenton	
Introduction	122
IV.1 Matériel et réactifs	123
IV.1.1 Réactifs	123
IV.1.2 Dispositif expérimental et procédure	123
IV.2 Résultats et discussion	124
IV.2.1 Effet des ultrasons dans le procédé électro-Fenton	124
IV.2.2 Effet du pH initial de la solution	130
IV.2.3 Effet de la concentration initiale de colorant	132
IV.2.4 Effet de l'intensité du courant électrique	133
IV.2.5 Effet de la concentration en Fe ²⁺	135
IV.3 Effet de matrices naturelles sur la dégradation de l'OG	136
IV.4 Suivi de la DCO	139
Conclusion	140
Références bibliographiques	142
Conclusion générale	148
Annexes	151

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique : Les colorants, Généralités, impacts et méthodes d'élimination conventionnelles et avancées

Figure I-1 : Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b)

Figure I-2 : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques Acide rouge 27

Figure I-3 : Structure moléculaire de l'Orange G

Figure I-4 : Mécanisme de formation du radical libre selon Fenton, Haber et Weiss, Barb et al

FigureI-5 : Schéma réactionnel simplifié du système Fenton en milieu acide A^{n-} : anion inorganique (Cl^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} , etc.), RH : composé organique

Figure I-6 : Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.

Figure I-7 : Mécanisme réactionnel électro-Fenton

Figure I-8 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance

Figure I-9 : Domaine ultrasonore et ses applications

Figure I-10 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique

Figure I-11 : Formation d'un jet de liquide lors de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface

Figure I-12 : Zones de réactivité sonochimique

Chapitre II : Dégradation du colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé Fenton

Figure II-1 : Dispositif expérimental utilisé dans la dégradation de l'OG par le procédé Fenton

Figure II-2 : Spectre d'absorption UV-visible de l'Orange G en solution aqueuse

Figure II-3 : Courbe d'étalonnage de l'OG en phase aqueuse

Figure II-4 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de la DCO

Figure II-5 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le réactif de Fenton en fonction de la nature de l'acide utilisé pour l'ajustement du pH

Figure II-6 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction du pH initial

Figure II-7 : Spéciation des espèces de Fe (II) et Fe (III) en fonction du pH à T = 25 °C

Figure II-8 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la vitesse d'agitation

Figure II-9 : Effet de la température sur la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton

Figure II-10 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+}

Figure II-11 : Effet de la concentration initial de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton

Figure II-12 : Effet de la concentration initial de l'OG sur la cinétique de dégradation

Figure II-13 : Changements dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG au cours de traitement par le réactif de Fenton

Figure II-14 : Dégradation et variation de la DCO d'une solution de l'OG lors du traitement par le réactif de Fenton

Figure II-15 : Dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source naturelle et l'eau de mer par le réactif de Fenton

Figure II-16 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en Na_2SO_4

Figure II-17 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en NaNO_3

Figure II-18 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en NaCl

Figure II-19 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en KH_2PO_4

Figure II-20 : Effet des ions inorganiques sur la dégradation de l'OG par le procédé Fenton

Chapitre III : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé électro-Fenton

Figure III-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation électrochimique de l'OG par le procédé électro-Fenton

Figure III-2 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton

Figure III-3 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de l'intensité de courant

Figure III-4 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton

Figure III-5 : Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton

Figure III-6 : Variation de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction du pH

Figure III-7 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de pH de la solution

Figure III-8 : Changement de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+}

Figure III-9 : Effet de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la vitesse initiale de dégradation de l'OG

Figure III-10 : Variation de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction de la température

Figure III-11 : Effet de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation

Figure III-12 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de l'OG

Figure III-13 : Changement dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé électro-Fenton

Figure III-14 : dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source et l'eau de mer par le procédé électro-Fenton

Chapitre IV : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation électrochimique de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-2 : Etude de la dégradation du colorant OG par les différents procédés

Figure IV-3 : Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-4 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la puissance ultrasonore

Figure IV-5 : Changement dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-6 : Variation de la cinétique de dégradation sonoélectrochimique de l'OG en fonction du pH

Figure IV-7 : Dégradation de l'OG par le procédé EF et le procédé combiné SEF à différent pH

Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation

Figure IV-9 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-10 : Changement de la cinétique de dégradation sonoélectrochimique de l'OG en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+}

Figure IV-11 : Vitesses initiales de dégradation du colorant en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} par les procédés EF et SEF

Figure IV-12 : Dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source et l'eau de mer par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-13 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton

Figure IV-14 : Diagramme de spéciation pour le système de chlorine-eau calculé pour l'électrolyse de 0,1 M de NaCl à 25 °C dans une cellule non divisée

Figure IV-15 : Variation de la DCO d'une solution de l'OG lors du traitement par le procédé sono-électro-Fenton

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique : Les colorants, Généralités, impacts et méthodes d'élimination conventionnelles et avancées

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

Tableau I-2 : Classification chimique des colorants

Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange G

Tableau I-5 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées

Tableau I-6 : Principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux HO[•]

Tableau I-7 : Constantes de vitesse pour les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques

Tableau I-8 : Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans le système du procédé Fenton

Chapitre II : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé Fenton

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé Fenton

Chapitre III : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé électro-Fenton

Tableau III-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé électro-Fenton

Chapitre IV : Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé sono-électro-Fenton

Tableau IV-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé sono-électro-Fenton

Introduction générale

L'eau est un constituant fondamental de la vie, recouvrant 72% du globe terrestre [1]. Ceci donne une impression d'abondance sur la terre, alors que 97,2% de la masse d'eau est formée par de l'eau salée (océan et mers) et seulement 2,8% d'eau douce, dont 2,15% sont stockées sous forme de glaciers (polaires ou en altitude) [2]. Par conséquent, les réserves d'eau douce directement utilisables par les êtres humains ne constituent que 0,65% de la masse globale d'eau de notre planète [2]. Cette eau est de plus répartie inégalement puisque un être humain sur cinq n'a pas accès à une eau de consommation saine [2].

Depuis toujours l'eau a été indissociable de l'activité humaine, le développement industriel (et/ou) agricole se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [2]. La raréfaction des ressources en eau et la dégradation de leur qualité constituent un défi primordial. Sa protection est donc une préoccupation majeure pour l'ensemble de la planète et une priorité pour les autorités publiques [2]. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Parmi les problèmes environnementaux liés à la pollution organique des eaux, ceux qui sont provoqués par les colorants sont très fréquents. Ces composés synthétiques sont produits à très grandes quantités et ont de très larges utilisations. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels et surtout dans le textile. La fixation des colorants sur les fibres est relative et les effluents rejetés sont chargés en colorants. Les problèmes de pollution ont un impact psychologique important sur la population [2]. Un effluent coloré de l'industrie textile, est par exemple, perçu par l'opinion publique comme polluant dangereux et toxique, car ces rejets posent des problèmes désastreux pour la chaîne alimentaire aquatique par l'inhibition de la photosynthèse de la flore. Les colorants synthétiques sont des composés récalcitrants, résistants à la biodégradation et ont des effets mutagènes, tératogènes, cancérogènes et/ou toxiques à la vie aquatique. La non-finalité du traitement des effluents colorés génère des sous-produits (lors de la dégradation partielle) chlorés et des amines, plus toxiques que les colorants [3-4].

Reconnaissant la gravité de ce problème, le programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a créé en 1998 un Comité intergouvernemental ayant pour mission de conduire les négociations au niveau mondial pour élaborer un instrument international juridiquement contraignant sur les Polluants Organiques Persistants (POPs). Ces négociations ont abouti le 23 Mai 2001 à l'adoption de la convention de Stockholm sur les composés chimiques toxiques [5]. L'Algérie a été l'un des pays du continent africain à signer cette convention. De plus, l'Algérie fait son bon chemin, en promulguant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux usées pour

diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement [6].

Face à la demande accrue de l'eau, conséquence du développement économique, notamment agricole, et d'un essor démographique, cette pression environnementale politique, mais aussi sociale, a poussé au développement de différentes technologies et filières de traitements des eaux, que ce soit dans le domaine de l'alimentation en eau potable, de l'assainissement des eaux usées urbaines ou de l'épuration des eaux résiduaires industrielles.

Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inéluctables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement. Les effluents aqueux, ceux contenant des polluants organiques réfractaires tel que les colorants posent des difficultés technologiques spécifiques. Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante non biodégradable ou contenant de substances inhibitrices ou toxiques. Devant ces cas, on a souvent recours aux procédés d'épuration physico-chimique qui en dépit de leur efficacité ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues et des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement.

Afin de surmonter les problèmes associés à ces méthodes traditionnelles, beaucoup d'attention ont été récemment mises sur les procédés d'oxydation avancés (POA) pour la décontamination de l'eau et des eaux usées. Les procédés d'oxydation avancés, par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte et du développement durable. Ces procédés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et/ou biorécalcitrants. Les POA sont basés sur la production *in situ* des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), espèces très fortement oxydantes et extrêmement réactives. Ces radicaux sont capables de minéraliser les composés organiques et organométalliques d'une manière non sélective.

Parmi les différents POA, nous nous sommes tout particulièrement intéressés au réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), ce procédé a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans divers type d'eau : eaux de boisson [7], rejets d'explosifs [8-9], rejets industriels et agricoles [10-12]. Il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants [13] et des sols pollués [14]. Ces applications sont limitées par la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3), la nécessité d'utiliser de grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues sous forme d'hydroxyde ferrique. Pour remédier à ces problèmes, les chercheurs ont montré l'intérêt d'assister la réaction de Fenton électrochimiquement (électro-Fenton).

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux peuvent être produits en générant à la cathode le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer ferreux, réactif initiaux dans ce processus, à partir de l'oxygène de l'air comme seul réactif chimique et d'une quantité catalytique du fer ferrique.

L'objectif de cette étude est de montrer en premier temps l'intérêt d'assister la réaction de Fenton électrochimiquement afin d'améliorer l'efficacité du traitement. En premier lieu nous avons étudié l'efficacité du procédé Fenton seul. Nous avons ensuite en deuxième lieu étudié l'association de l'électrolyse au réactif de Fenton afin de démontrer l'efficacité du procédé Electro-Fenton. Nous nous sommes également intéressés à l'étude du couplage des ultrasons basse fréquence avec le procédé électro-Fenton en vue d'une application à la dépollution d'un effluent réel.

Dans ce contexte, l'étude est portée sur l'oxydation d'un colorant azoïque, l'Orange G. Ce colorant a été choisi à cause de sa forte utilisation dans les industries de textile et du papier et sa grande stabilité chimique.

La présente thèse est structurée en quatre grands chapitres. Le premier chapitre est consacré à une description des connaissances actuelles relatives aux colorants synthétiques et leurs classifications, ainsi qu'à leur impact sur l'environnement et les techniques de leur traitement. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancés, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie électrochimique, ainsi que les ondes ultrasonores, leurs différents domaines d'utilisation, on s'intéresse également à leurs effets physiques et leurs effets chimiques.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la dégradation et la minéralisation de l'Orange G par le procédé Fenton. Nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées. De plus, l'influence des différents paramètres opératoires tels que le pH, la concentration en réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}), la concentration initiale en colorant sur la destruction de l'Orange G est étudiée.

Le troisième chapitre de ce mémoire de thèse est dédié à l'étude de la dégradation de l'Orange G par le procédé Fenton assisté électrochimiquement en utilisant une anode en platine et une cathode en feutre de carbone. L'étude des conditions opératoires optimales de dégradation est menée par la méthodologie de recherche expérimentale. Aussi, le traitement électrochimique est évalué dans des matrices complexes comme les eaux naturelles et l'eau de mer.

Le dernier chapitre a pour but d'étudier et de montrer les performances du couplage électrochimie-ultrason. Une étude paramétrique a été développée en précisant les effets d'un certain nombre de facteurs sur la dégradation sonoélectrochimique du colorant.

Le mémoire de thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite de ce travail expérimental.

Références bibliographiques

- [1] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard, Cours d'eau et indices biologiques : pollution, méthodes, IBGN, Educagri éditions, Dijon, 2003.
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche Comté, 2007.
- [3] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, Water Sciences and Technology, 24, 1991, 97-103.
- [4] S.K. Akal Solmaz, G.E. Ustun, A. Birgul, T. Yonar, Advanced oxidation of textile dyeing effluents: Comparison of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 and Chemical Coagulation Processes, Fresenius Environmental Bulletin 18, 2009, 1424-1433.
- [5] J.F Narbonne, Substances toxiques persistantes (PTS) dans les corps gras : État des lieux d'après le rapport du programme des Nations-Unies pour l'environnement (PNUE). Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 10, 4, 2003, 265-73.
- [6] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procès d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton, Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab, Université Paris-Est, 2010, Algérie.
- [7] C.A Murray, S.A Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, Chemosphere, 54, 2004, 1017-1023.
- [8] Z.M Li, P.J Shea, S.D Comfort, Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation, Chemosphere, 36, 1998, 1849-1865.
- [9] M.J Liou, M.C Lu, J.N Chen, Oxidation of explosives by Fenton and photoFenton processes, Water Research, 37, 2003, 3172-3179.
- [10] M.A Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 2000, 477-478.
- [11] B. Boye, M.M Dieng, E.Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, J. electroanal. Chem, 557, 2003, 135-146.
- [12] H. Park, W. Choi, Visible light and Fe(III)-mediated degradation of acid orange 7 in the absence of H_2O_2 , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 159, 2003, 214-247.
- [13] S. Lin, C. Lin, H. Leu, Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, Water Research, 3, 1999, 1735-1741.
- [14] D.N Silva, P.J Zagatto, R Guardani, C.A Nascimento, Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent, Brazilian Archives of Biology and Technology, 48, 2005, 257-265.

Chapitre I

Synthèse bibliographique : Les colorants, Généralités, impacts et méthodes d'élimination conventionnelles et avancées

Introduction

L'eau est d'une importance fondamentale pour la vie sur la Terre. L'ensemble du mécanisme du métabolisme est étroitement lié aux caractéristiques spécifiques de l'eau. D'autre part, la partie de l'eau douce (eaux souterraines, lacs et rivières, glaciers polaires) pouvait être utilisée par l'homme ne constitue que 2,66% des ressources en eau mondiale. En effet ces dernières sont menacées par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation sauvage et une démographie galopante.

Actuellement, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large [1], de composés organiques rencontrés dans, pratiquement, toutes les sphères de notre vie quotidienne. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées [2, 3, 17]. Les colorants textiles modernes sont tenus d'avoir un degré élevé de stabilité chimique et photolytique afin qu'ils conservent leur structure et leur couleur. Ils sont conçus pour résister à la dégradation attribuable aux temps et à l'exposition de la lumière du soleil et sont généralement conçus pour résister à la biodégradation, et par conséquent ils occasionnent de graves problèmes écologiques et environnementaux [12,15]. Ce problème environnemental est mis en évidence par l'estimation d'une charge d'environ 50 000 tonnes de colorants déversés annuellement dans les eaux de surface au niveau mondial par les diverses installations produisant ou utilisant ces substances. En outre, certains colorants ou leurs métabolites sont toxiques (mutagènes et/ou cancérogènes) [9,15].

L'omniprésence des colorants dans la vie de l'homme, a poussé celui-ci à se fixer certaines normes afin de se protéger de leurs effets nocifs. Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées [4,26]. Comme réponse à ces nouvelles limitations, la mise au point de procédés efficaces de traitement de ces effluents a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Actuellement, les progrès les plus récents dans le traitement des eaux ont été faits dans les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés (POA) sont basés sur la production *in situ* d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyle, HO[•], qui réagit avec la matière organique pour conduire à sa minéralisation [4, 26, 39].

Dans cette synthèse bibliographique, on présentera des notions sur les colorants, leurs classifications, la toxicité engendrée, ainsi que les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton seul et assisté électrochimiquement. Les principales caractéristiques des ultrasons ainsi que leurs principaux effets sur les milieux irradiés à travers le phénomène de cavitation sont également revus.

I.1 Généralités sur les colorants

Vers la fin du XIX^{ème} siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels [1]. L'industrie des matières colorantes est née en Angleterre en 1856, avec la découverte de Perkin. Cette dernière constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [2].

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [2].

Dès lors, 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, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires [1].

I.1.1 Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [2].

La mauvéine (Figure I-1), le premier colorant de synthèse, a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet [2]. Ce premier succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à l'action des réactifs les plus divers dans l'espoir de préparer de nouveaux colorants. On vit ainsi apparaître d'autres colorants d'aniline, comme la fuchsine (Figure I-1), découverte en 1858 par François Emmanuel Vergues [3].

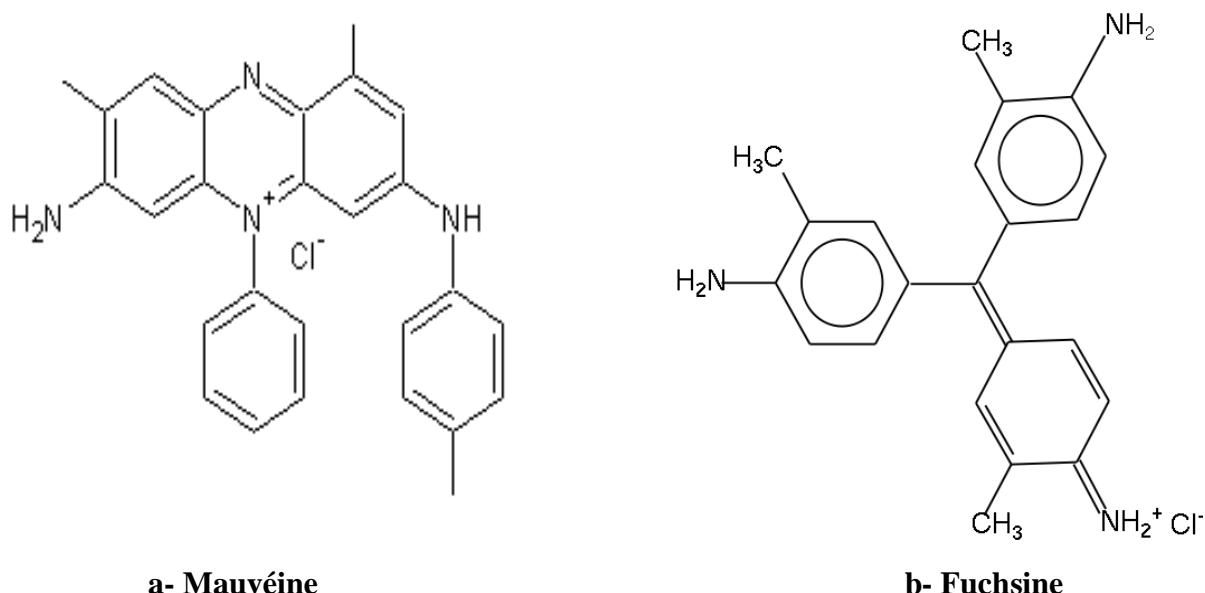


Figure I-1 : Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b) [4]

Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [2].

I.1.2 Les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [3].

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [3]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (Figure I-2). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (Tableau I-1) [48]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure I-2) [6].

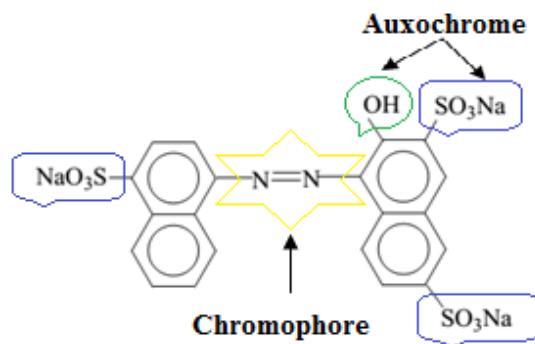


Figure I-2 : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques Acide rouge 27 [2]

Tableau I-1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [48]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂ -)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (> C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (> C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (> C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc....). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.....) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule吸吸 dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7-10].

I.1.3 Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique (Tableau I-2), en tenant compte de la nature des chromophores, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Cette classification présente un intérêt pour le fabricant des matières colorantes, selon laquelle on distingue plusieurs classes dont les plus importantes sont représentées par les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques [8].

Tableau I-2 : Classification chimique des colorants [3,6, 48]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, etc... -Constituent 50% de la production mondiale des colorants ; -Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques ; -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, etc...
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> -Les plus importants après les colorants azoïques ; -Leur formule générale est dérivée de l'anthracène ; -Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ; -Couvrent une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange) ; -Meilleurs stabilités à la lumière et aux agents chimiques.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ; -Les plus connus sont vraisemblablement les cyanines ; -Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> -Forme générale dérivée de l'indigo ; -Une remarquable résistance aux traitements de lavage ; -Faible solidité à la lumière.
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) ; -Très limitée en nombre, simple structure et relativement peu cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> -Intense fluorescence ; -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> -Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; -Employées dans l'industrie des pigments pour peinture, des encres, mais aussi dans la teinture des fibres textiles.

D'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH₂, OH, COOH, SO₃H. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. 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. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I-3) : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants [11].

Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants [2, 3, 6, 48]

Colorants	Principaux substrats	Mode d'application	Classe chimique
Acides ou anioniques	Le nylon, la laine, la soie, le papier, les encres et le cuir	Appliqué à partir de bains de teinture généralement du neutre à acide	Azoïque (y compris les pré métallisés), xanthène, l'antraquinone, le triphénylemthane, le nitré et le nitrosé
Basiques ou cationiques	Papier, nylon modifié, polyacrylonitrile, polyester et encres	Appliqué à partir de bains de teinture acide	Cyanine, hémicyanine, acridine, diazahémicyanine, azoïques, diphenylemthane, xanthène, oxazine et anthraquinone
Directs	Coton direct, la rayonne, le papier, le cuir et le nylon	Appliqué à partir de bains de teinture neutre ou légèrement alcaline contenant un électrolyte supplémentaire	Azoïque, phtalocyanine, le stilbène et oxazine
Colorants de cuve	Le coton, la rayonne et la laine	Des colorants insolubles dans l'eau, solubilisés en réduisant avec l'hydrogénosulfite de sodium, puis épuisés sur fibre et réoxydés	anthraquinone (y compris les quinones polycycliques) et indigoïdes
Réactifs	Le coton, la laine, la soie, et le nylon	Présence des sites réactifs sur les colorants réagissent avec des groupes fonctionnels sur les fibres, formation d'une liaison covalente forte sous l'influence de la chaleur et du pH (alcalin)	Azoïque, anthraquinone, phtalocyanine, et oxazine
Dispersés	Polyester, acétate, polyamide, acrylique et matières plastiques	Appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture	Azoïque, anthraquinone, styrole, un groupe nitré, et benzodifuranone
Colorants à mordants	La laine, le cuir, et l'aluminium anodisé	Appliqués en combinaison avec des sels de Chrome	Azoïque et anthraquinone

Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents [12].

I.1.4 Les colorants azoïques

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$). C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène

$C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits.

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des colorants azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, ainsi on peut obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donneurs d'électrons n ou π délocalisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général, plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances [1, 2, 48].

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau [4].

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 700 000 tonnes.an⁻¹ [13-16], que sur celui de la multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques [17].

Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées. Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [17]. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants [18].

I.1.5 Orange G

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude d'un colorant synthétique appartenant à la famille des colorants azoïques, «C.I.16230 Orange G (OG)». Il est généralement sous forme de sel disodique, d'apparition de cristaux d'orange ou de poudre. Il est synthétisé pour la première fois en 1878 par Baum [19]. Ce colorant peut être effectué par diazotation de l'aniline, ensuite le couplage du sel de diazonium obtenu avec le 2-naphtol-6,8-disulfonique et finalement la conversion du produit de couplage en sel disodique [20].

Il est utilisé dans différents domaines, tels que l'histologie, dans de nombreuses formulations de coloration, et comme colorant pour les textiles dans la teinture de fibres synthétiques, de la laine et du coton [21], le papier, le cuir, teinture pour le bois et les encres colorantes [22]. La principale utilisation du CI Orange G est dans le procédé de détection de Papanicolaou vaginal et du cancer de l'utérus où il consiste à souiller la kératine. Il est souvent combiné avec d'autres colorants jaunes et utilisé pour colorer les érythrocytes et les trichromes

[23]. L'Orange G peut être aussi utilisé comme un marqueur de couleur pour surveiller le processus d'électrophorèse sur gel d'agarose. Aux Etats-Unis ce colorant a été utilisé comme un médicament et additifs cosmétiques jusqu'à Octobre 1966, après son utilisation pour ces applications a été abandonnée [24, 25].

Le C.I Orange G est considéré comme un danger potentiel pour la santé. Une longue exposition à ce colorant peut entraîner une irritation des voies respiratoires et gastro-intestinales. Il affecte également la biomasse anaérobie dans des solutions aqueuses [24, 26]. Plusieurs études sont effectuées dans le cadre de l'étude toxicologique de l'Orange G. Les principaux changements associés à l'administration de l'Orange G à différents animaux étudiés (Gaunt et al, 1971 [27], Gaunt et al, 1973 [28]) étaient la formation de corps de Heinz dans les érythrocytes, de l'anémie hémolytique, de la méthémoglobinémie, de la réticulocytose et de la splénomégalie. De plus, pour des doses plus élevées les études montrent une augmentation histologiquement établie de la teneur en fer dans la rate des animaux [29-31]. L'Orange G a été évalué par des tests de cytogénétique *in vivo* afin de déterminer son génotoxicité. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que ce colorant peut être clastogène et génotoxique [29-31].

La structure moléculaire de l'Orange G est présentée sur la Figure I-3. Le Tableau I-4 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

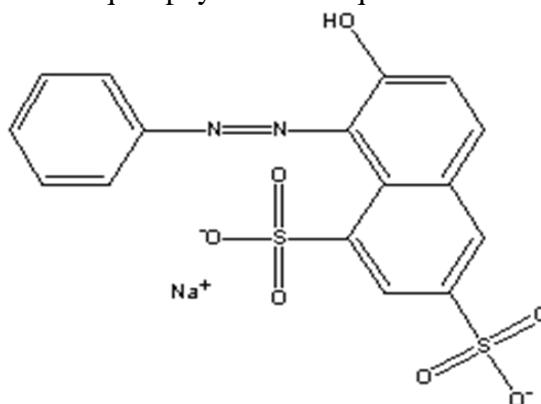


Figure I-3 : Structure moléculaire de l'Orange G [20]

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange G [20, 32-34]

Description du produit		Propriétés physique et chimiques	
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	Classe chimique	Azoïque
Abréviation	OG	Etat physique	Solide
Autre nom	1,3-Naphthalene disulfonic acid, 7 - hydroxy-8-(phenyl azo)- disodium salt	Couleur	Jaune -rouge à orange
		Odeur	Odeur faible
Numéro CAS	1936-15-8	Densité	$0,80 \text{ g.mL}^{-1}$ à 20°C
Masse moléculaire	$452,37 \text{ g.mol}^{-1}$	Solubilité dans l'eau	50 g.L^{-1} à 20°C
		Point de fusion	141°C
		λ_{\max} (eau)	476 - 481 nm
		pKa	12,8

I.2 Traitement des effluents colorés

Les rapports actuels indiquent que plus de 10^5 colorants appartenant à divers classes chimiques ont été utilisés dans l'industrie avec une production annuelle de 7.10^5 tonnes. Des quantités de 1 à 2 % sont perdues lors de la fabrication et au cours de la consommation 10 à 15% des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées [35]. Leurs présences peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Car, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. Ceci est dû à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes [36]. En outre ; la présence des colorants même à faible concentration dans les cours d'eaux usées et/ou dans l'environnement pose de sérieux problèmes, de prolifération bactérienne, de formation de sous-produits de décomposition cancérigènes. De plus, ils peuvent persister longtemps dans ces milieux, engendrant ainsi des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques etc...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes etc...) [37-38]. C'est pourquoi, il s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement et la préservation de notre santé de développer des procédés de traitement efficace vis-à-vis des polluants organiques persistants.

Différents procédés sont utilisés dans le traitement des eaux usées : procédés biologiques, physiques, physico-chimiques, chimiques et l'incinération. Lorsque les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, tels que les colorants, les procédés biologiques et physico-chimiques restent inefficaces et l'oxydation chimique s'impose. L'oxydation chimique peut être réalisée soit par des procédés classiques mettant en œuvre un oxydant tel que le chlore, le dioxyde de chlore ou l'ozone, soit par des procédés d'oxydation avancés (POA) [39].

Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit des procédés qui produisent *in situ* un oxydant très puissant : le radical hydroxyle HO[•]. Il permet de détruire partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants et les bactéries. Il est de plus en plus utilisé pour le traitement des eaux résiduaires industrielles et il est souvent couplé avec un traitement biologique [39].

I.3 Procédés d'oxydation avancés POA

I.3.1 Définition

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont définis comme des procédés de traitement des eaux fonctionnant à température et pression ambiante, et qui impliquent la génération des radicaux fortement réactifs (plus particulièrement le radical hydroxyle HO[•]) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [40].

I.3.2 Radicaux hydroxyles

I.3.2.1 Description et caractéristiques de HO[·]

Le radical hydroxyle (HO[·]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [41, 42]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 188 nm [43]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de 2,3.10⁻⁵ cm².s⁻¹ à 25 °C [44]. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ s [45]. En milieu alcalin fort, les radicaux HO[·] sont convertis en leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O^{·-} (réaction I-1) ; (pK_a= 11,9 [43]) possède un caractère nucléophile et présente une réactivité plus faible que celle des HO[·].



Pour des pH inférieurs au pK_a c'est la forme acide (HO[·]) qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile. Le couple redox (HO[·], H⁺/H₂O) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé ($E^{\circ} = 2,8$ V/ESH à 25 °C [43]) de la famille de l'oxygène (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [47- 49]

Couple redox	Réactions	E° (V/ENH) à 25 °C
Radical hydroxyle (OH [·] /H ₂ O)	$\text{HO}^{\cdot} + \text{H}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ (I-2)	2,81
L'ozone (O ₃ /O ₂)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (I-3)	2,07
Radical sulfate (S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ (I-4)	2,05
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂ /H ₂ O)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (I-5)	1,77
Permanganate (MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺)	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (I-6)	1,51
Acide hypochloreux (HClO/Cl ⁻)	$\text{HClO} + \text{H}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cl}^{-} + \text{H}_2\text{O}$ (I-7)	1,49
Clore gazeux (Cl ₂ /Cl ⁻)	$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}$ (I-8)	1,36
Dibrome (Br ₂ /Br ⁻)	$\text{Br}_{2(l)} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}$ (I-9)	1,06
Dioxyde de chlore (ClO ₂ /ClO ₂ ⁻)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{ClO}_2^{-}$ (I-10)	0,95

I.3.2.2 Réactivité des radicaux hydroxyles HO[·]

I.3.2.2.a Mode d'action

Les procédés d'oxydation avancés sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions [50] :

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [47]. Les équations (I-11) et (I-12) ont été proposées par Striolo [51] pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1^{er} cas : addition du radical HO[·] sur le composé organique.



2^{eme} cas : élimination d'un atome d'hydrogène.



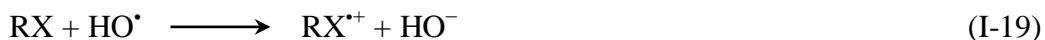
En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I-6) :

Tableau I-6 : Principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux HO[·] [52, 53]

Réactions
Initiation :
$\text{RH} + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$ (I-13)
Propagation :
$\text{R}^{\cdot} + \text{R}' \text{H} \longrightarrow \text{RH} + \text{R}''^{\cdot}$ (I-14)
$\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^{\cdot}$ (I-15)
Terminaison :
$\text{R}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot} \longrightarrow \text{R} - \text{R}$ (I-16)
$\text{R}^{\cdot} + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{R} - \text{OH}$ (I-17)
$\text{HO}^{\cdot} + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (I-18)

Dans les deux cas, l'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles. En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, O^{\cdot}) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [54]. La réaction de terminaison conduit à la recombinaison des radicaux entre eux.

3^{eme} cas : transfert d'électrons



Le mécanisme de transfert électronique n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxyles, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO₂ et H₂O.

I.3.2.2.b Cinétique de réaction

Les radicaux hydroxyles sont peu voir non sélectifs vis-à-vis de l'oxydation des polluants. Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre 10⁹ mol⁻¹.s⁻¹ [55], comme il est indiqué sur le Tableau I-7.

Tableau I-7 : Constantes de vitesse pour les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques [43, 52, 56]

Composé	Substituant	k (HO [·]) (mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Aniline	-NH ₂	15 x 10 ⁹
Phénols	-OH	14 x 10 ⁹
Benzène	-H	7,8 x 10 ⁹
Chlorobenzène	-Cl	5,5 x 10 ⁹
Acide benzoïque	-COOH	4,3 x 10 ⁹
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9 x 10 ⁹
Acide formique	-	1,3 x 10 ⁸
Acide acétique	-	2,0 x 10 ⁷
Acide oxalique	-	1,4 x 10 ⁶

D'après les valeurs répertoriées, on peut en déduire que les radicaux hydroxyles réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. De plus, le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques.

De même, on constate que les composés aromatiques possédant des groupements activant (-OH, -NH₂) ont une affinité plus grande que les composés qui possèdent des groupements désactivant (-NO₂, -COOH). En outre, le HO[·] présente une faible réactivité sur

les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation [52].

I.3.3 Classification des procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980. Ces procédés se différencient par la méthode utilisée pour la production de radicaux hydroxyles et peuvent être regroupés en quatre catégories :

- a- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène.
- b- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène.
- c- Procédés d'oxydation sonochimique.
- d- Procédés d'oxydation électrochimique.

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés au procédé Fenton dans le but d'améliorer ses performances et aboutir à un traitement efficace des eaux polluées.

I.4 Procédé Fenton

Des expériences réalisées par Henry John Horstman Fenton à la fin du XIX^{ème} siècle, ont démontré que les solutions de peroxyde d'hydrogène et de sels ferreux étaient capables d'oxyder les acides tartrique et malique [57]. Des travaux ultérieurs ont montré que le mélange ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) nommé « réactif de Fenton » était un oxydant efficace pour une large variété de substrats organiques, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [58-60].

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du XIX^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation en vue de la dépollution des eaux usées n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960.

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton [61, 62].

La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss en 1934 et révisé par Barb et al en 1951 (Figure I-4). La réaction de Fenton constitue la source de production des radicaux hydroxyles par voie chimique [63]. L'oxydation de fer (Fe^{2+}) par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux hydroxyles HO^{\cdot} :



La réaction de ces radicaux sur les composés aromatiques ou aliphatiques déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder des polluants organiques jusqu'à l'obtention de CO_2 et

H_2O . De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée de celles-ci est présentée dans le Tableau I-8.

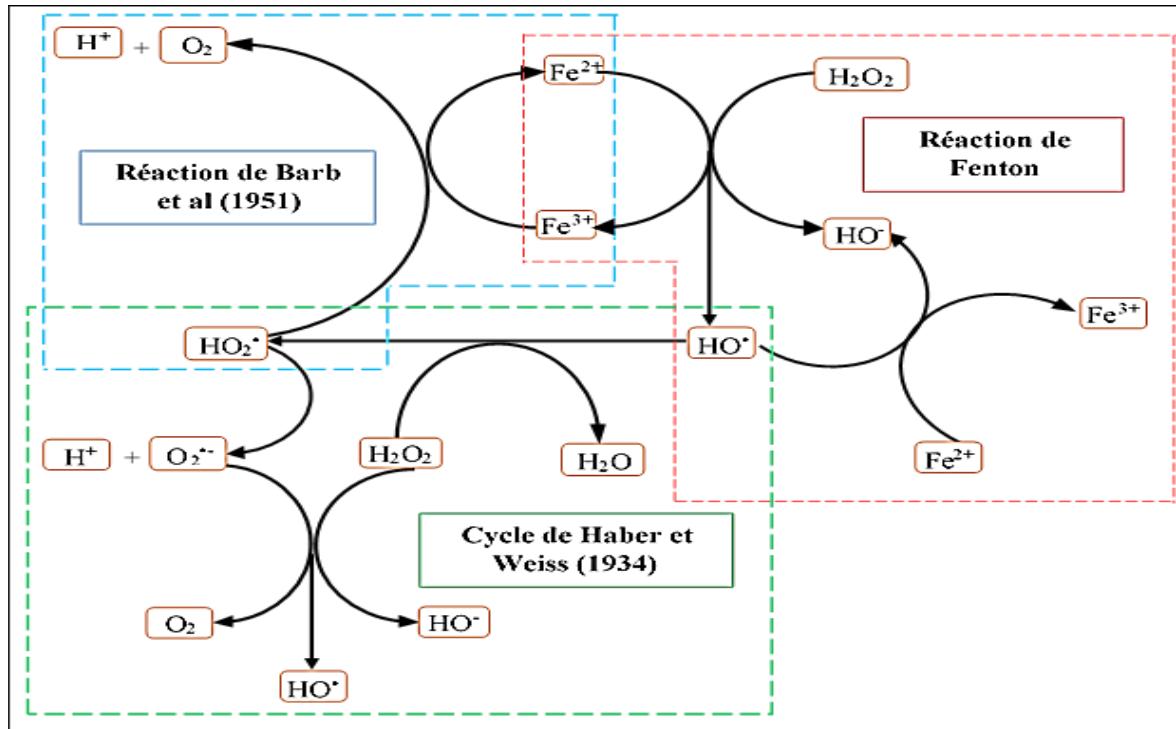
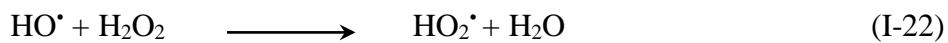


Figure I-4 : Mécanisme de formation du radical libre selon Fenton, Haber et Weiss, Barb et al [63, 64]

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé [54]. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide, souvent appelées « cycle de Haber-Weiss » :



Le radical HO_2^\cdot est en fait l'acide conjugué du radical superoxyde O_2^\cdot ($\text{pK}_a = 4,8$) [54].

Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer. En revanche, la deuxième réaction (souvent appelée « réaction de Haber-Weiss ») a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne.

En effet, Koppenol et al [67,68] ont montré que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec HO_2^\cdot ou O_2^\cdot était trop lente pour être une source efficace en radicaux hydroxyles, résultat

confirmé par Czapski et Ilan [69] qui ont montré que la réaction (I-34) était un processus extrêmement lent en milieux aqueux.

Tableau I-8 : Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans le système du procédé Fenton [43, 54, 60, 65, 66]

Etape	Réaction	k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	N°
Initiation	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\cdot$	55	(I-20)
Propagation	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	(I-21)
	$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^7$	(I-22)
	$\text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot -}$	$1,6 \cdot 10^5$	(I-23)
	$\text{RH} + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$	(I-24)
	$\text{RH} + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{RHOH}^\cdot$	$10^8 - 10^{10}$	(I-25)
	$\text{Régénération du fer}$		
	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2,1 \cdot 10^4$	(I-26)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot -} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \cdot 10^7$	(I-27)
Termination (Inhibition)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$3,2 \cdot 10^8$	(I-28)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$	(I-29)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\cdot -} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$	(I-30)
	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	(I-31)
	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$	(I-32)
	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$	(I-33)
	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,5	(I-34)
	$\text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$0,13 - 2,25$	(I-35)
	$\text{HO}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot -} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	(I-36)
	$\text{HO}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^- + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	(I-37)
	$\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$	(I-38)
Oxydation de matière organique	$\text{R}^\cdot + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{R}'' + \text{RH}$		(I-39)
	$\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^\cdot$		(I-40)
	$\text{RHOH}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2^\cdot$		(I-41)
	$\text{R}^\cdot + \text{R}^\cdot \longrightarrow \text{R} - \text{R}$		(I-42)
	$\text{R}^\cdot + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{R} - \text{OH}$		(I-43)
	$\text{R}^\cdot + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$		(I-44)
	$(\text{R}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{R} - \text{OH})$		(I-45)
	$\text{R}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^-$		(I-46)
	$(\text{R}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{RH})$		(I-47)

Les résultats de Bielski et al [54] et Ferradini et al [70] confirment cela, avec des constantes de vitesse estimées à 0,5 et 2,25 mol. L⁻¹. s⁻¹ pour les réactions (I-34) en milieu acide fort et (I-35) en milieu légèrement acide ou neutre, respectivement. Il était donc nécessaire de faire intervenir une autre réaction pour expliquer la formation d'oxygène observée dans les expérimentations réalisées. En fait, la réduction du radical HO₂[·] par le fer ferrique a été proposée par Barb et al [53] comme source d'oxygène en milieu très acide (réaction I-26). Ainsi, en sommant les réactions (I-20) et (I-26), on retrouve la réaction (I-34) proposée précédemment.

Mis à part les réactions de propagation et de terminaison qui agissent sur le polluant à oxyder, deux processus jouent un rôle direct dans l'efficacité de la production des radicaux HO[•] et par conséquent, dans l'efficacité de la minéralisation : il s'agit de réactions catalytiques conduisant à la régénération des ions ferreux (I-21, I-26, I-27) et de réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux HO[•] (I-28, I-33, I-36, I-37 et I-38). Pour limiter ces réactions, il convient d'optimiser les rapports initiaux [H₂O₂] / [Fe(II)] et [Fe(II)] / [substrat]. En présence d'un excès de H₂O₂, les ions ferriques formés par la réaction de Fenton se comportent comme des catalyseurs pour la décomposition de H₂O₂. En effet dans ce cas, le système (H₂O₂ + Fe²⁺) est transformé rapidement en système (H₂O₂ + Fe³⁺) par l'action du peroxyde d'hydrogène qui agit comme un amphotère d'oxydo-réduction, en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction I-20), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction I-21). La décomposition de H₂O₂ par les ions ferriques catalyse la formation des radicaux HO₂[•] (réactions I-21). Mais la régénération catalytique des ions Fe²⁺ n'est pas efficace à cause de la lenteur de ces réactions (I-21, I-26 et I-27), ce qui conduit à l'accumulation des ions ferriques (I-28 à I-30), et par conséquent, de boues d'hydroxydes ferriques.

En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires.

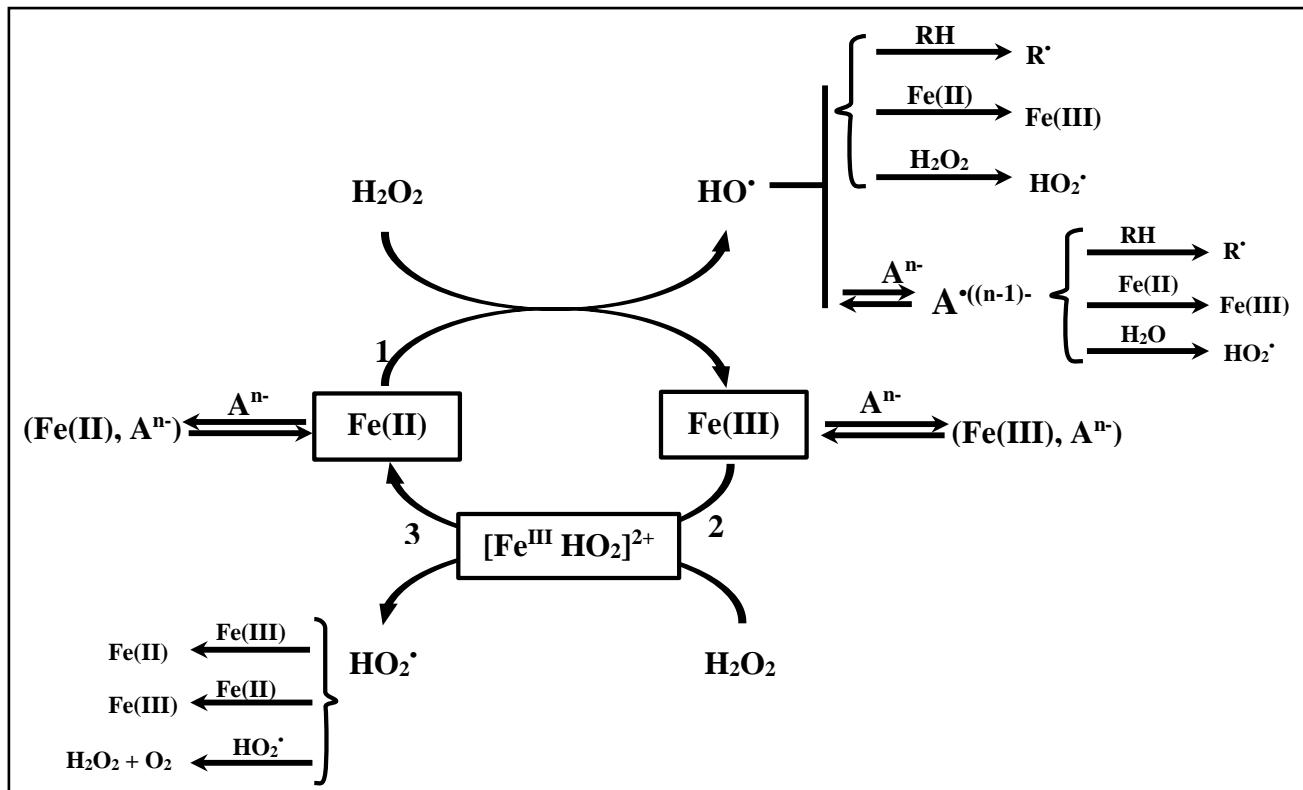


Figure I-5 : Schéma réactionnel simplifié du système Fenton en milieu acide Aⁿ⁻ : anion inorganique (Cl⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, etc....), RH : composé organique [71].

La Figure I-5 proposée par De Laat et al [71] schématisse la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton (étape 1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe²⁺ (étape 3), et du radical hydroperoxyde HO₂[•] à partir du complexe ferrique (Fe^{III}HO₂)²⁺ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde

d'hydrogène (étape 2). Cette complexité provient de la réaction entre le Fe^{3+} et le H_2O_2 d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 d'autre part. De Laat et al [71] ont montré que la présence d'anions (A) comme des chlorures ou des sulfates en milieu acide diminuait l'efficacité du procédé.

On peut optimiser la dégradation de polluants en augmentant la concentration initiale des deux réactifs. Mais un grand excès de H_2O_2 ou de Fe^{2+} peut aussi constituer un facteur limitant puisque ces deux espèces chimiques se comportent comme des pièges à radicaux HO^\bullet (réactions I-22, I-28 à I-30), ce qui diminue le rendement d'oxydation des polluants considérés.

La réaction de Fenton classique reste toujours un procédé de choix dans le traitement des sols et des eaux souterraines polluées pour lesquels les procédés photochimiques ne sont pas adaptés, et la bioremédiation peut être très coûteuse.

Les limites d'utilisation de la réaction Fenton comme un procédé résultent de la très faible vitesse de régénération du fer ferreux par la réaction du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sur le fer ferrique Fe^{3+} (catalyse lente) car ceci impose l'utilisation massive de réactifs et entraîne la formation de boues d'hydroxyde ferrique lors de la neutralisation de l'eau avant un traitement biologique dont la séparation nécessite une opération supplémentaire. De plus, la nécessité d'opérer à pH acide ($\text{pH} \approx 3$), et dans les matrices moins chargées en sels.

Ces inconvénients peuvent être surmontés en réalisant la réaction de Fenton soit par voie électrochimique, soit par voie photochimique dont le but est l'amélioration des performances du procédé Fenton par la régénération *in situ* de Fe^{2+} soit par réduction électrochimique de Fe^{3+} (procédé-electro-Fenton), soit par réduction photochimique de Fe^{3+} (procédé photo-Fenton) [72].

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à améliorer les performances du procédé Fenton par voie électrochimique.

I.5 Procédé électro-Fenton

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants [56]. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques [73, 74].

L'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements dans les procédés de traitement des eaux usées sont autant de paramètres qui concourent au développement industriel des techniques électrolytiques, et ce, comparativement aux procédés conventionnels (chimiques ou biologiques) [74].

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique [39]. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie, les deux réactifs de la réaction de Fenton, à savoir H_2O_2 et Fe^{2+} , sont produit *in situ* par électrochimie (Figure I-6). Pour cela, il suffit d'imposer un potentiel de - 0,25 V/ESH [75] à la cathode d'un réacteur électrochimique après avoir saturé la solution à traiter par l'oxygène de l'air pour former du peroxyde d'hydrogène, et d'y introduire une quantité catalytique ($\leq 1 \text{ mM}$) d'un sel de fer (II) ou fer (III). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction, le précipité d'hydroxyde ferrique n'est pas observé à cause de sa faible concentration.

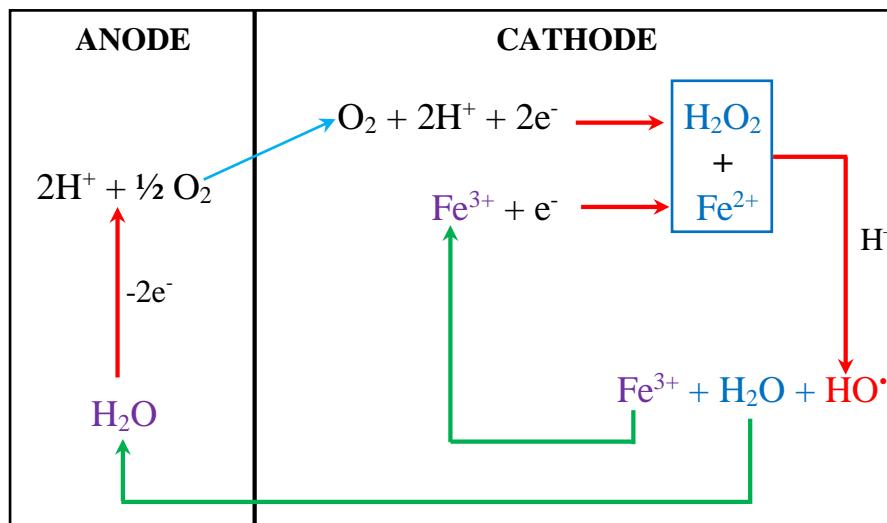
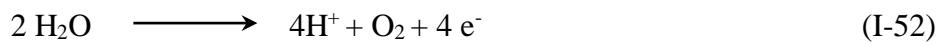


Figure I-6 : Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.

Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électrogénérés par réduction des ions ferriques initialement introduit à la solution à traiter en quantité catalytique (I-48). Le dioxygène dissous est réduit en ion superoxyde (I-49) et réagit rapidement avec les ions H^+ en milieu acide pour générer les radicaux hydroperoxydes (I-50). Ces radicaux sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène (I-51).



Au niveau de l'anode, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (I-52) qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène, Oturan et al [76] estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Dans le procédé d'oxydation avancé, électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques (Equations : I-48 à I-52), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique dont la schématisation a été proposée par Oturan et al [77] (Figure I-7). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de H_2O_2 et de contrôler plus précisément la dégradation des polluants organiques. De plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton (I-20) mais également par les radicaux HO_2^\cdot formés par oxydation de H_2O_2 à l'anode (I-53).

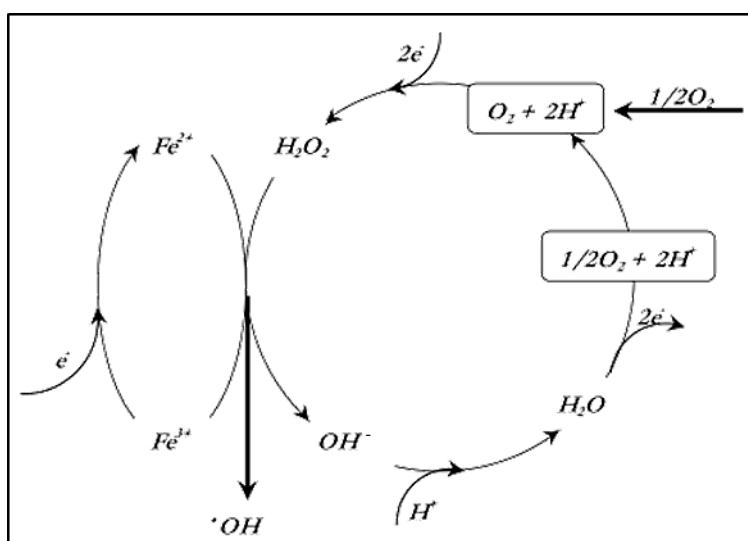
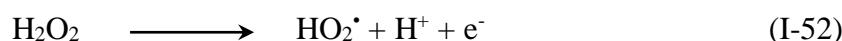


Figure I-7 : Mécanisme réactionnel électro-Fenton [77]

Différents matériaux ont été utilisés comme cathodes dans les travaux antérieurs pour la production en continue de H_2O_2 en milieu aqueux par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire : nappe de mercure [78], feutre de carbone [76], ou cathode à diffusion d'oxygène [79]. 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. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux, carbone spongieux et carbone nanotube [52, 80]) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont sûrs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton car simple d'utilisation, moins onéreuse et surtout moins polluante que ses concurrents notamment celles au mercure [52].

Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine [81] est préférée aux autres types d'électrodes (le dioxyde d'étain [82], le dioxyde de plomb [83], le dioxyde de plomb dopé [84]), car elle ne libère pas d'ions métalliques toxiques [86], son

surpotentiel permet la production de O_2 par oxydation de l'eau [I-52] et également la production supplémentaire de HO^\cdot [86]. Récemment l'anode BDD (diamant dopé au bore) a été introduite aux procédés électrochimiques et largement utilisée [85]. Cette dernière a été développée pour l'oxydation anodique et convient aussi très bien au procédé electro-Fenton.

Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée d'évolution de dioxygène pour l'anode [86]. D'après Grimm et al [87] les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène.

Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec du feutre de carbone car il ne montre aucun effet toxique vis-à-vis des êtres vivants et offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité [87]. De plus, il est caractérisé par une évolution élevée d'hydrogène afin de fournir un rendement élevé de peroxyde d'hydrogène, basse activité catalytique pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène, produit chimique et stabilité physique, bonne conductivité électrique et bas coût [52]. Wang et al [88] ont montré que l'électrogénération de H_2O_2 est dix fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm et al [87] estiment que cette porosité ne permet pas un transport de masse efficace des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production in situ et contrôler de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydant, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

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

I.6 Procédé sono-électro-Fenton

I.6.1 Ultrasons

Les premiers effets chimiques des ultrasons ont été observés en 1927 par Richards et Loomis [89] qui ont mis en évidence l'oxydation des ions iodure en iode sous l'effet d'ondes ultrasonores. Cependant, ce n'est qu'à la fin des années 1970 avec le développement des céramiques piézoélectriques et le développement industriel du nettoyage par ultrasons [90], que cette technologie connaît son essor le plus remarquable. Cette évolution se poursuit avec l'émergence de la sonochimie et de nombreux travaux de recherche qu'elle recouvre, ouvrant ainsi des perspectives à de nouvelles applications des ondes ultrasonores, notamment son application à la décontamination des eaux [91]. Ce fut une des activités principales, développées avec les travaux de David et al [92], Pétrier et al [93], Naffrechoux et al [94], Hamdaoui et al [95] pour la destruction d'une variété de contaminants récalcitrants.

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation [52].

I.6.1.1 Définitions et classification

Un son est une onde mécanique de pression qui se propage dans un milieu et qui se traduit au sein de celui-ci, par une succession de cycles de dépression et de compression [96].

Le spectre sonore (Figure I-8) est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de la fréquence de l'onde acoustique émise :

- les infrasons dont la fréquence est comprise entre 0 et 16 Hz ;
- les sons audibles dont la fréquence est comprise entre 16 Hz et 16 kHz ;
- les ultrasons dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, cet intervalle peut se diviser en plusieurs catégories :
 - les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz,
 - les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz,
 - les ultrasons de très haute fréquence entre 1 MHz et 10 MHz,
- les hypersons dont la fréquence est supérieure à 10 MHz ;

Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger [96-97]. Les deux exemples les plus connus sont les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (parfois > 1 km) et les chauves-souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger

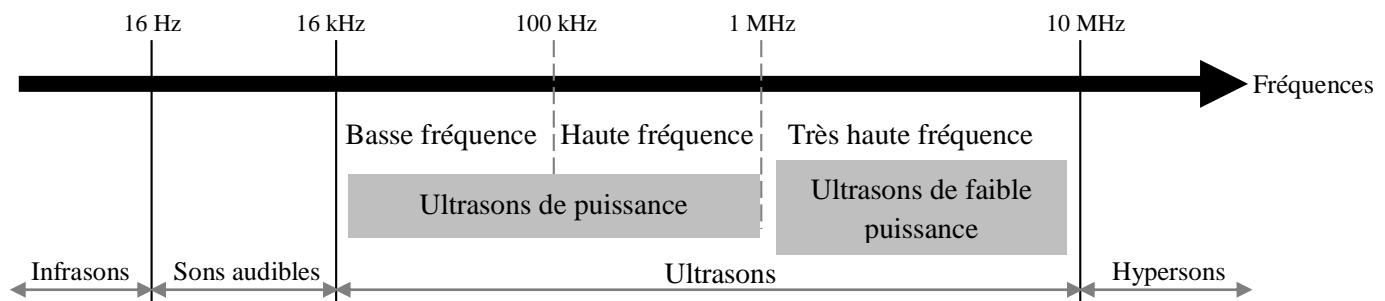


Figure I-8 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [96, 97, 98].

Étant donné le large spectre de fréquence (Figure I-8) occupé par les ultrasons (16 kHz-10 MHz) on différencie classiquement deux zones en fonction de leur puissance :

- Les ultrasons de puissance, forte intensité et faible fréquence, de 16 kHz à 1 MHz,

Dans cette gamme de fréquences, l'effet recherché est une modification du milieu par les ultrasons. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés désigné sous le terme « sonochimie » [96] qui décrit les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Les effets des ultrasons sont liés

directement au phénomène de cavitation qui correspond à la formation, à la croissance et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides. La brusque implosion de ces bulles de gaz de quelques micromètres de diamètre est accompagnée d'effets locaux très intenses [97]. Cet effet peut être physique (décapage, dégazage, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres...) (Figure I-8). Cependant il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au mégahertz [96]. Ces hautes fréquences semblent plus favorables à la production de radicaux libres, et seront préférées par exemple pour des procédés de dégradation de polluants chimiques [93].

- Les ultrasons de diagnostic, faible intensité et très haute fréquence, de 1 à 10 MHz.

Contrairement au cas précédent, dans ce domaine d'application des ultrasons, on ne veut pas que l'onde modifie le milieu traversé. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore. Lorsqu'un son traverse un milieu (peu importe sa fréquence), il en ressort modifié : l'amplitude et la phase de l'onde sinusoïdale sont modifiées. L'analyse de ces modifications de l'onde (transmise ou réfléchie) donne des informations sur les caractéristiques du milieu traversé, c'est pour cela qu'ils sont utilisés en détection pour faire des diagnostics [96]. Cette catégorie d'ultrasons (Figure I-9) est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions, dans la mesure de distance, la transmission d'information, la détection acoustique sous-marine [99]. Cependant l'application la plus courante est l'échographie en imagerie médicale [96].

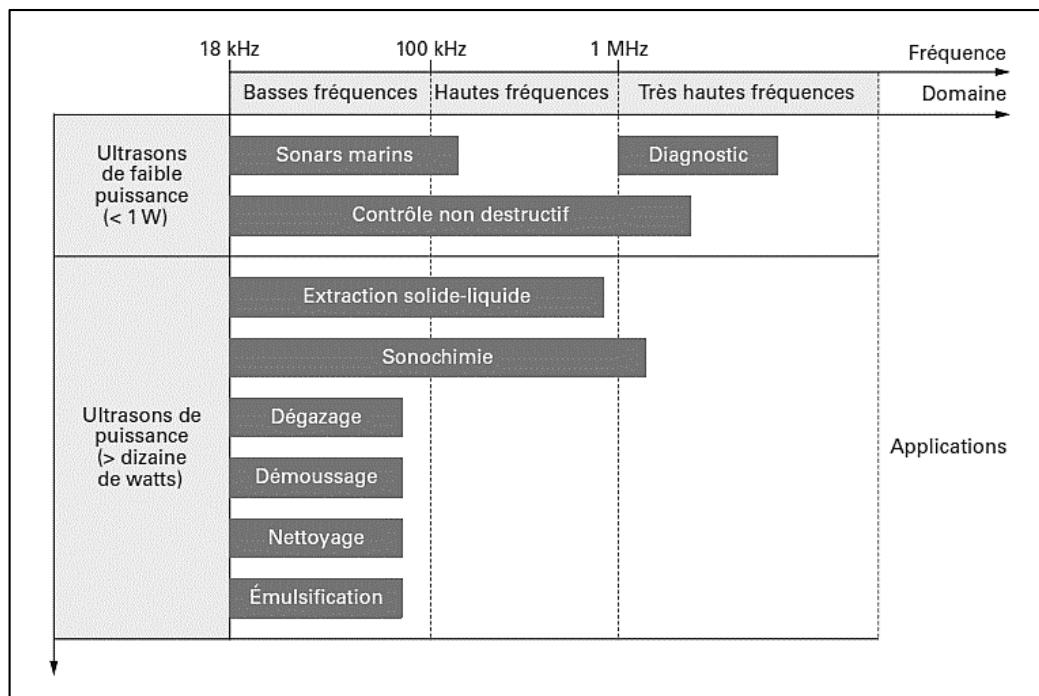


Figure I-9 : Domaine ultrasonore et ses applications [91]

I.6.1.2 Génération des ondes ultrasonores

Les ultrasons sont produits à l'aide d'un instrument ayant un transducteur ultrasonore, un dispositif par lequel l'énergie électrique ou mécanique peut être convertie en énergie

acoustique. Les transducteurs électromécaniques sont généralement les plus utilisés, la plupart du temps, ils sont fabriqués en quartz et sont généralement basés sur l'effet piézoélectrique, lorsque des charges électriques égales et opposées sont appliquées aux faces opposées d'un cristal de quartz, des compressions et des dilatations sont produites [91].

Dans les équipements ultrasonores modernes, les transducteurs piézoélectriques sont fabriqués à partir de céramique couverte de titanate de barium, un tel dispositif convertit au-dessus de 95% de l'énergie électrique en énergie acoustique. Dans la pratique, les dispositifs ont seulement une fréquence de fonctionnement optimale [100].

I.6.1.3 Dynamique d'une cavitation acoustique

Dans le milieu liquide, l'action des ultrasons repose essentiellement sur le phénomène de cavitation [96]. Lorsqu'une onde ultrasonore se propage, les molécules constitutives du milieu oscillent et transfèrent l'énergie dans la direction de la propagation [101]. Les ondes ultrasonores, comme toutes les ondes sonores, se composent de cycles de compression et d'expansion. Lors de ces cycles les molécules vont osciller de part et d'autre de leur position d'équilibre ; elles vont alternativement se rapprocher puis s'éloigner les unes des autres. Les cycles de compression exercent une pression positive sur le liquide, poussant les molécules les unes contre les autres ; contrairement aux cycles de compression, les cycles d'expansion exercent une pression négative, éloignant les molécules les unes des autres. Pendant le cycle de dépression, une vibration d'intensité suffisante peut produire des cavités [102].

Un liquide est lié par les forces attractives, qui déterminent la résistance à la traction du liquide [101]. Physiquement, pour que le phénomène de cavitation se produit, il faut fournir une énergie capable de vaincre les forces de cohésion du liquide, c'est-à-dire que la pression du liquide doit devenir inférieure à sa tension de vapeur, on voit donc émerger la notion de seuil de cavitation, seuil de pression, ou de puissance. Une puissance acoustique minimale est nécessaire pour observer le phénomène (connu sous le nom de seuil de Blake) [96].

Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm [102]. Selon Suslik [101], pour l'eau courante, une dépression de seulement quelques bars va donner naissance à des bulles de cavitation. En pratique, la cavitation se produit pour des pressions acoustiques beaucoup plus faibles (< 20 atm). Ceci est indubitablement dû à la présence des impuretés telles que les particules solides, les poussières, les microbulles de gaz ou de vapeurs piégées dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières dans le liquide qui abaissent le seuil de la pression acoustique nécessaire pour la formation de la cavitation [102]. La Figure I-10 montre schématiquement le cycle de vie d'une micro- bulle de cavitation soumise aux ultrasons.

La cavitation est définie comme étant le phénomène de naissance, croissance et finalement l'implosion d'une petite bulle au sein d'un liquide [103,104]. Les bulles de quelques micromètres de diamètre qui apparaissent dans le liquide vont osciller dans le champ ultrasonore. Les interactions entre bulles et ondes ultrasonores sont différentes selon l'intensité ultrasonore.

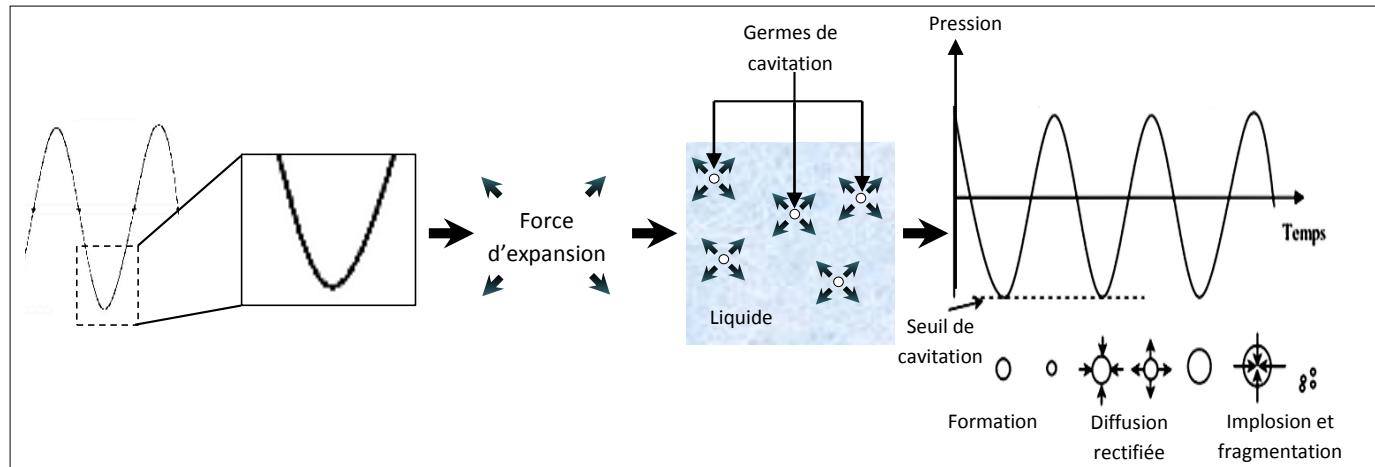


Figure I-10 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique [96, 105]

A faible intensité ultrasonore de l'ordre de 1 à 3 W.cm⁻² [96], les bulles de cavitation oscillent avec une faible amplitude pendant plusieurs cycles acoustiques où elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression (de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle) est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite soit, coalescer puis remonter à la surface : c'est le principe de dégazage ultrasonore, soit disparaître par dissolution. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable.

Il existe un autre type de cavitation dit transitoire, Ce phénomène a lieu à forte intensité ultrasonore [101], supérieure à 10 W.cm⁻² [96]. Ce type de bulles de cavitation grossit très rapidement puis implose violemment. Selon Crum [106] deux mécanismes coexistent et assurent la croissance des bulles de cavitation : l'effet de surface et l'effet de coquille.

L'effet de surface est dû à la variation du rayon de la bulle. Lorsque le rayon est inférieur au rayon d'équilibre, le gaz à l'intérieur de la bulle présente une pression plus grande que celle du liquide extérieur et le gaz diffuse de la bulle vers le liquide. Alors, le rayon augmente jusqu'à devenir supérieur au rayon d'équilibre, la pression à l'intérieur de la bulle devient inférieure à celle du liquide et la bulle se contracte. Néanmoins, la quantité de gaz diffusé est proportionnelle à la surface d'échange, le flux entrant est donc supérieur au flux sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent [105, 106, 107].

L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors la croissance de la bulle. Ce modèle décrit la possibilité d'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation comme une coquille. La vitesse de diffusion du gaz dans un liquide est proportionnelle au gradient de concentration du gaz dissous. Lorsque la bulle vibre, la coquille de liquide à l'extérieur de la bulle change de volume puisqu'elle subit une contraction et une expansion. Lorsque la bulle est en expansion, la coquille de liquide est contractée. La concentration du gaz dissous est inférieure à la valeur d'équilibre mais la taille de la coquille est réduite et le gradient de concentration de la coquille est élevé. Le résultat est une vitesse de diffusion de gaz vers l'intérieur de la bulle élevée. Dans le cas contraire, quand la bulle est

contractée, la concentration de gaz dans le liquide est plus élevée mais la coquille est plus grande et le gradient de concentration n'est pas aussi important que quand la bulle est en expansion. A la fin, l'effet d'entrée de gaz dans la bulle domine encore. Ce phénomène favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et le liquide [105, 106, 107].

La durée de vie d'une bulle de cavitation transitoire n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle et elle est supposée insuffisante pour autoriser des transferts de matière par diffusion de gaz à travers l'interface aussi bien du milieu extérieur vers la bulle qu'inversement [91, 107, 108]. On admet qu'il n'existe pas de transfert de gaz entre le liquide et la bulle mais seulement une vaporisation et une condensation de ce liquide [106, 107].

Sous l'action de la pression, les bulles de cavitation s'implosent libérant alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quatre théories apparaissent pour expliquer la violence de l'implosion d'une bulle de cavitation, certaines sont connues depuis les années 50 d'autres sont en cours de développement [109]. La théorie du point chaud ("hot spot") développée par Noltinck [110] et Neppiras [111] explique qu'une bulle de cavitation par le calcul en prenant en considération uniquement un phénomène adiabatique, procure en implosant, une haute température et une pression élevée. Mais cette étude ne permet pas d'expliquer les émissions potentielles de flash lumineux observé dans un liquide soumis à des ultrasons de fortes puissances.

Yasui et al [112] ont montré par calcul que la température pouvait atteindre 10 900 K dans l'eau sous atmosphère d'argon, 6 500 K sous air à 52 kHz (cas d'une bulle unique). Flannigan et al [113] prédit également que la température pouvait atteindre 15 200 -1 900 K (bulle unique dans H_2SO_4 à 20 kHz). De même, Colussi [114] découvrit que la température peut monter jusqu'à 14 700 K, mais qu'en présence de vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation à une fréquence de 300 kHz, cette dernière ne pouvait grimper qu'à environ 10 000K. Par ailleurs, les mesures de pression donnent également des valeurs différentes en fonction des conditions de travail : 300 ± 30 bars dans de l'huile de silicium sous argon à 20 kHz [115], et jusqu'à 1 000 bars [116]. Ces conditions de température et de pression sont en accord avec une compression adiabatique des bulles de cavitation durant l'implosion.

Les fortes températures engendrées peuvent provoquer la dissociation de la vapeur d'eau en radicaux H^{\cdot} , HO^{\cdot} et la dissociation des autres molécules gazeuses. De plus, Marinesco et Trillat [100] ont découvert en 1993, l'émission d'un flash lumineux (le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm) connue sous le nom de sonoluminescence. La cavitation transitoire conduit donc aux différents effets sonochimiques. L'implosion de bulles stables est moins violente que celle des bulles transitoires, mais toutefois suffisante pour développer des températures et des pressions nécessaires pour créer des espèces radicalaires et/ou atomiques [91, 108, 102]. Une onde de choc est aussi générée dans ce cas.

Il est possible de distinguer deux grandes familles d'applications des ultrasons, basées soient sur les actions sonophysiques, soient sur les actions sonochimiques. Les conditions obtenues dans le milieu sont responsables d'un grand nombre d'effets physico-chimiques :

réactions chimiques accélérées et/ ou inusuelles, émulsification, érosion, cristallisation, précipitation, désinfection, etc.... [100].

I.6.1.4 Les effets induits par les ultrasons

L'émission d'ondes ultrasonores dans un liquide, lorsque la puissance est suffisante, est à l'origine d'effets induits qui se différencient de par leur nature : physique ou chimique. Aux phénomènes physiques qui résultent directement de la propagation des ultrasons (pression de radiation, déformation de surface, échauffement du liquide, mouvement d'ensemble...) vient s'ajouter un phénomène prépondérant : la cavitation ultrasonore. C'est ce phénomène qui est la cause majeure des effets physiques et chimiques qui accompagnent l'irradiation ultrasonore. Ces effets, associés à la présence des ondes, sont étroitement dépendants de la dynamique, de la localisation et du nombre de bulles de cavitation.

I.6.1.4.1 Effets physiques

Les ultrasons peuvent produire des effets physiques significatifs. Des effets physiques tels que le micro-streaming, les micro-streamers, les micro-jets, et les ondes de choc peuvent être produites par les bulles de cavitation.

a- Courants acoustiques

Observés pour la première fois par Faraday en 1831, les courants acoustiques peuvent être générés au sein du liquide lors de la propagation d'ondes ultrasonores. Deux types de courants acoustiques peuvent être distingués [117, 118] :

- **le courant de Rayleigh** où les tensions de Reynolds agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides.
- **le courant d'Eckart**, pour lequel le mouvement est créé au sein du fluide par les tensions de Reynolds résultant du passage de l'onde acoustique.

Ces courants ont un effet d'agitation du milieu, d'où leur intérêt lors de réactions électrochimiques au cours desquelles l'approvisionnement de l'électrode en espèces électro-actives est essentiel.

b- Effets thermiques

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Cet effet est à la base de la caractérisation calorimétrique du sonoréacteur qui sera développée plus loin [91].

La première cause de cette élévation de température est dûe aux échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation. En effet, lors d'un cycle acoustique, la chaleur absorbée par une zone de compression est plus faible que celle cédée lors de la phase de dépression lui succédant. La deuxième cause de l'échauffement du milieu trouve son origine dans les frottements visqueux entre les tranches du liquide. Ce phénomène est donc très

dépendant de la nature du liquide, notamment sa viscosité. L’élévation de température au sein du milieu va être à l’origine de courants convectifs [117, 118].

c- Courant de micro-agitation (micro-streaming)

Agitation locale résultant de la succession de phases de compression et détente du liquide. Ce phénomène conduit à un type de flux de fluide peu commun lié au gradient de vitesse, de température et de pression [119].

d- Micro-streamers

Sont formés par des bulles de cavitation parcourant le liquide aux nœuds ou aux ventres entraînés par des forces de Bjerknes [120]. La force de Bjerknes primaire est proportionnelle au volume de la bulle, lorsque la bulle est en phase d’expansion, son volume augmente et la force de Bjerknes la pousse vers les ventres de pression de l’onde stationnaire avec une forte amplitude. Lors des phases de compression, la force de Bjerknes est de faible intensité et en direction des nœuds de pression [117, 118]. La bulle donne ainsi l’impression de léviter au sein du liquide.

La force de Bjerknes secondaire prend en compte, en plus du champ d’accélération de l’onde acoustique, le champ d’accélération produit par une bulle voisine et régit donc les interactions des bulles entre elles. Il en résulte aussi une force dirigée selon l’axe liant les centres des deux bulles [117,118]. Cette force permet de prédire partiellement l’attraction ou la répulsion de deux bulles de cavitation. Si deux bulles sont proches, elles vibreront en phase et exercent une force d’attraction l’une sur l’autre. Dans le cas opposé, elles vibreront en opposition de phase et exercent une répulsion mutuelle. Les forces de Bjerknes expliquent en partie la formation de nuages de bulles.

e- Micro-jets

Au voisinage d’une surface rigide, l’implosion des bulles de cavitation n’est pas la même qu’au sein du liquide. En effet, au milieu du liquide, la bulle implose de manière symétrique tandis qu’au voisinage d’une paroi la bulle ne garde pas sa forme sphérique au cours de l’implosion qui devient, de ce fait, asymétrique donnant naissance à des pics de pression très élevés. Ces pics de pression sont les conséquences de deux mécanismes : l’onde de choc dûe à l’implosion de la bulle et les micro-jets issus de l’implosion asymétrique. A proximité d’une surface, la bulle s’effondre sur elle-même sous forme toroïdale en entraînant un micro-jet dirigé vers la paroi (Figure I-11).

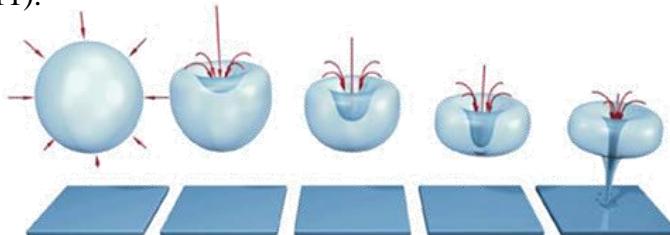


Figure I-11 : Formation d’un jet de liquide lors de l’implosion d’une bulle de cavitation à proximité d’une surface [121]

La vitesse des micro-jets dépend de la pression à laquelle est soumise la bulle au moment de l'implosion et peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde [117, 118]. L'impact du micro-jet s'accompagne d'un effet de mélange à proximité de la surface : le liquide contenu dans le micro-jet provient du cœur du liquide et renouvelle donc le liquide à proximité de la surface lors de l'impact. De plus, l'impact se faisant à forte vitesse, entraîne des courants de convection capables d'accélérer la diffusion.

C'est ce phénomène, très violent à basse fréquence, qui confère un pouvoir nettoyant aux ultrasons. Il est très important pour notre étude puisqu'il sera à la base d'effets importants sur le transfert de matière au niveau de l'électrode.

f- Les ondes de choc

Lors de la phase d'implosion de la bulle de cavitation inertielle au sein du liquide, elle s'effondre violemment sur elle-même et donne lieu à des ondes de choc dans le milieu [89]. Les ondes de choc produites sont estimées à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de mégapascals [98, 107, 118].

g- Sonoluminescence

La sonoluminescence fut découverte dans les années 1930 par Harvey et Frenkel [121]. Elle désigne l'émission lumineuse au sein d'un liquide suite à la propagation d'une onde sonore. Bien qu'étant une conséquence de la cavitation, son origine est encore mal connue et plusieurs théories s'opposent à ce niveau.

I.6.1.4.2 Effets chimiques

La chimie sous ultrason (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications d'ondes ultrasonores. C'est un procédé d'oxydation avancé qui génère des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, responsables d'une partie de l'oxydation des composés.

La sonochimie peut être définie comme étant la réactivité chimique induite uniquement à travers des conditions extrêmes de température et de pression générées lors de la formation, la croissance et l'implosion des bulles de cavitation [122], où les transformations chimiques qui accompagnent la propagation des ultrasons dans des solutions aqueuses. Le solvant ou les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour former d'autres espèces radicalaires très réactives, généralement des radicaux hydroxyles HO^\cdot et d'hydrogène H^\cdot . Les radicaux réagissent les uns avec les autres et avec les solutés présents dans le milieu liquide.

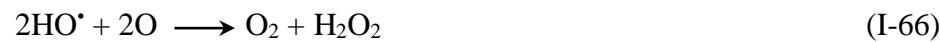
Néanmoins, les études rapportées montrent que les effets sonochimiques ont lieu au moment de l'effondrement de la bulle de cavitation, à la fois à l'intérieur de la bulle, où les conditions sont extrêmes, mais aussi à l'interface bulle de cavitation-liquide, où les conditions sont moins extrêmes et dans le liquide, où les effets mécaniques prédominent. D'après la théorie du point chaude, il apparaît lors de l'implosion, trois zones de réactivité chimique distinctes (Figure I-12).

1- L'intérieur de la bulle : dans cette zone, gouvernent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 bars suite à l'implosion des bulles. De nombreuses études réalisées par Makino et Henglein [104] ont montré la formation des radicaux HO[·] et H[·] lors de la rupture homolytique de l'eau, sonolyse de l'eau, dans la bulle de cavitation à haute température selon ces réactions [104, 107] :



Ces radicaux résultent d'une chimie radicalaire en phase gazeuse.

2- L'interface gaz/liquide : Selon certains auteurs, la zone active n'est pas seulement l'intérieur de la bulle mais aussi son environnement proche. Suslick [101] rapporte que le liquide entourant une bulle de cavitation implosant peut atteindre 2100 K et pourrait également être un site de réaction sonochimique. Des études ultérieures, Suslick et ses collaborateurs estiment l'épaisseur de cette couche près de 10⁻⁸ m avant l'implosion et 250 nm après. Selon Hart et Henglein [104], un important gradient de température et de pression existe dans cette zone favorisant ainsi des réactions de recombinaisons radicalaires et par conséquent la formation de H₂O₂, H₂ et O₂ selon les réactions suivantes [104,107] :



3-Le volume de la solution : qui présente aussi un siège pour certaines réactions mais à la température ambiante car une élévation de température de quelques degrés entraîne la dispersion de la majeure partie de l'énergie sous forme de chaleur. Les radicaux produits lors de l'implosion de la cavité et au niveau de l'interface gaz/liquide, diffusent dans le volume de la solution. Cette diffusion a été mise en évidence par Nagata et al [123] grâce à l'étude de l'inhibition de la réaction de décomposition de l'acide 3-hydroxybenzoïque par l'alcool terbutilique, un capteur bien connu des radicaux OH[·]. Gutiérrez et al [124] estimaient que moins de 10% des radicaux hydroxyles et hydrogène formés dans les deux premières régions atteignent le volume de la solution. Les produits comme le peroxyde d'hydrogène est principalement formé dans la région interfaciale de la bulle de cavitation car il est instable à haute température [104], vont également diffuser vers la dernière région en engendrant des réactions secondaires [124].

Cependant, les radicaux hydroxyles se localisent majoritairement dans la bulle de cavitation puis dans le film interfacial entourant la bulle avant de migrer vers la solution.

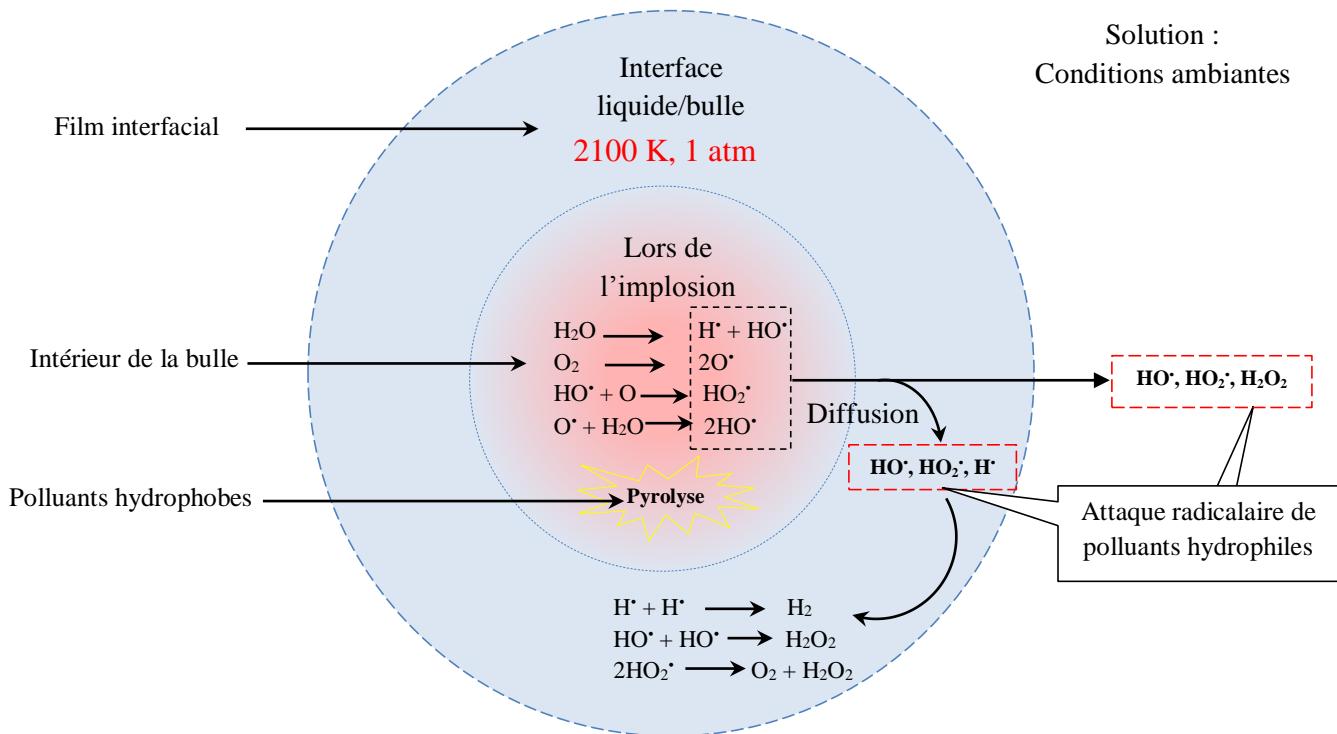


Figure I-12 : Zones de réactivité sonochimique [96,104, 118, 125].

En conclusion, à l'intérieur des bulles et/ou dans le liquide entourant la cavité, et en l'absence de tous solutés, les radicaux peuvent se recombiner de différentes façons et réagir avec les composés alors présents (O_2 , N_2), conduisant entre autres à la formation de H_2O_2 (réaction I-64 à I-66), HNO_2 et HNO_3 dans le milieu lorsque le gaz saturant est l'air [104, 107] :



En présence de solutés, des réactions chimiques peuvent se dérouler à l'intérieur de la bulle ou dans son voisinage très proche. Heinglein et al [126] concluent à partir de l'étude sur la production de radicaux hydroxyles au cours de la sonolyse de nombreuses molécules que le principal facteur gouvernant la localisation des réactions sonochimiques est le degré d'hydrophobie des composés présents dans la solution à traiter. Il faudra donc différencier deux cas :

Les solutés les plus hydrophobes et volatils sont susceptibles de pénétrer plus facilement dans la bulle de cavitation où sont pyrolysés par l'effet de haute température ou bien réagir avec les radicaux hydroxyles formés par sonolyse de l'eau. Les solutés hydrophiles et non volatiles ne peuvent pas diffuser dans la bulle de cavitation. Donc, ces composés seront oxydés à l'interface bulle/solution et au sein de la solution par l'intermédiaire des radicaux provenant de l'intérieur de la bulle lors de l'implosion [104, 107].

I.6.1.5 Influence des différents paramètres sur le phénomène de cavitation

La bulle de cavitation peut donc être regardée comme un microréacteur multifonction avec des réactions qui peuvent se produire à l'intérieur et/ou à l'interface. C'est aussi un moyen d'activation de surface et du transfert de matière.

L'action de la cavitation ultrasonore est extrêmement complexe en raison de la diversité des facteurs qui interviennent. Ce phénomène est influencé par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu soniqué.

I.6.1.5.1 Fréquence des ultrasons

La fréquence de sonication est un paramètre très important dans les réactions sonochimiques. L'amplitude de la dépression à fournir pour permettre d'atteindre le seuil de cavitation dépend de la fréquence : plus la fréquence du son est élevée, plus la période de dépression est courte, elle peut être trop courte pour former une cavité.

Des travaux cités par Boucher [104] ont montré que l'intensité du seuil de cavitation croît avec la fréquence. Cela signifie qu'il est plus facile d'engendrer la cavitation à basse fréquence. Cependant, la taille critique des bulles de cavitation est inversement proportionnelle à la fréquence : A basse fréquence, le rayon critique est grand (de l'ordre de 160 µm à 20 kHz) et le temps de vie des bulles est relativement élevé (10 µs). Le temps de vie des radicaux hydroxyles est estimé à 1 µs, cela permet une recombinaison des radicaux au sein de la bulle de cavitation et la concentration locale en espèces radicalaires sera faible. Alors qu'à haute fréquence, le rayon des bulles est de l'ordre de 6,4 µm seulement et le temps d'implosion est d'environ 0,5 µs pour une fréquence de 500 kHz [127]. Les radicaux sont transférés rapidement hors de la bulle de cavitation, expliquant ainsi la formation en plus grandes quantités de radicaux HO[•] à haute fréquence, pour une même puissance acoustique.

Plus tard, Pétrier et al [93] ont étudié l'effet de deux fréquences 20 kHz fournit par un disque en titane prob de 3,5 cm de diamètre et 487 kHz fournit par un disque en céramique de 4 cm de diamètre opérant à une puissance acoustique constante. Ils ont montré que les rendements de production de H₂O₂ sont 6,2 plus élevés à 487 kHz qu'à 20 kHz. De même la dégradation de l'atrazine et le pentachlorophénol est nettement plus élevée à 487 kHz qu'à 20 kHz.

Koda et al [128] ont comparé la décomposition des dérivées de la porphyrine sur sept types d'appareils sonochimiques et ceci dans quatre laboratoires différents dans une gamme de fréquence de 19,5 kHz jusqu'à 1,2 MHz. Ils ont conclu que l'efficacité sonochimique est indépendante de la forme du réacteur, mais dépendait plutôt de la fréquence ultrasonore utilisée.

Dernièrement, Wayment et al [129] ont mis en œuvre un seul transducteur opérant à diverses fréquences allant de 20 à 500 kHz et une puissance acoustique constante. Ils ont observé l'effet de la fréquence par l'oxydation d'iodure de potassium KI en variant les concentrations dans l'intervalle de 0,10 à 1 M. La valeur de la vitesse de décomposition obtenue est maximale à 300 kHz pour une concentration de 1 M.

I.6.1.5.2 Puissance acoustique

L'activité sonochimique est très dépendante de la puissance ultrasonore ou puissance acoustique (W.m^{-2}). Néanmoins, en-dessous d'une certaine puissance, seuil de Blake, l'amplitude du champ ultrasonore est trop faible pour permettre la formation des bulles de cavitation. Au-dessus de ce seuil, les vitesses de réactions augmentent avec l'augmentation de la puissance acoustique, du fait de l'augmentation de nombre de bulles formées. Mais, il apparaît que cette vitesse atteint une limite pour des puissances acoustiques trop élevées. Lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles (*bubble shielding*) de cavitation se forme sur la surface émettrice. Les gaz conduisant moins bien les ondes que les liquides, l'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons [96].

I.6.1.5.3 Propriétés physico-chimiques du milieu liquide

Les propriétés du liquide peuvent influer sur l'effet des ultrasons car il est non seulement chimiquement actif mais ses propriétés physiques (viscosité, tension superficielle, pression de vapeur...) affectent l'efficacité de la cavitation ultrasonore. En effet, une faible viscosité et une faible tension superficielle du liquide permettent d'abaisser le seuil de cavitation (seuil de Blake), parce que les forces de cohésion sont moindres. En revanche, une forte pression de vapeur implique une vaporisation importante dans la bulle lors de la phase de dépression, sa condensation lors de la phase de compression amortie l'implosion, limitant ainsi les énergies mises en jeu. Un solvant volatil peut maintenir les bulles de cavitation [96, 104].

I.6.2 Couplage ultrason/POA

Les ultrasons peuvent être considérés comme un procédé d'oxydation avancé attrayant pour la dépollution des eaux. Cette technique est basée sur le phénomène de cavitation responsable des effets chimiques et même physiques. Le couplage des ultrasons avec d'autres procédés d'oxydation avancés a donné des résultats encourageant et nécessite une recherche plus approfondie pour savoir dans quelles conditions une synergie apparaît et pour mieux appréhender les mécanismes impliqués [104].

Le pouvoir oxydant des ultrasons a reçu une attention intensive depuis 1950 en raison des travaux de Weissler et al. A partir de l'année 1990, l'intérêt accroît et conduit au développement de nouvelles applications de la sonochimie dans le domaine de l'environnement [130]. Ainsi, de nombreux travaux illustrent la décomposition, en présence d'une irradiation ultrasonore de divers contaminants organiques peu biodégradables et récalcitrants par voies de traitements classiques [104]. Les ultrasons ont été appliqués à la décomposition de composés chloro-organiques comme le chloroforme [131], les hydrocarbures chlorés [132], les

chlorophénols [132], colorant [132], pesticides [133],...etc. Ces molécules ont servi de composés modèles pour attester la faisabilité d'un traitement par voie sonochimique.

Récemment, des études sur la combinaison des ultrasons avec d'autres POA prouvent que l'oxydation s'est considérablement améliorée, à titre d'exemple, US/UV, US/Fenton, US/O₃, US/traitement biologique [130] etc....

I.6.3 Couplage procédés électrochimiques /ultrasons

La combinaison des ultrasons avec des processus électrochimiques est définie sous le terme sonoélectrochimie [130]. Morigushi, est le premier qui a étudié les effets des ultrasons dans l'électrolyse de l'eau sur une électrode en platine. Par la suite, ce procédé a montré son potentiel dans différents domaines :

- La synthèse sonoélectrochimique [134]
- L'analyse sonoélectrochimique [135]
- La remédiation sonoélectrochimique [136]

Les recherches sur l'application de cette méthode dans le traitement des eaux usées n'est pas un siège très actifs que la sono-électroanalyse et la production sono-électrochimique des nanoparticules. Cependant, ce procédé est en cours de développement. Certaines molécules tels que : les colorants [136], les composés organiques [138] et même les métaux [139] ont été étudiés avec des électrodes et des conditions opératoires différentes.

En outre, l'oxydant principal dans ce système est le radical hydroxyle. Les ultrasons à basse fréquences (< 100 kHz) ont généralement favorisés les effets mécaniques (transfert de matière, nettoyage...) mais la production des HO[•] est faible. En revanche, Les ultrasons à haute fréquence (>100 kHz) conduit à la formation élevée des HO[•] mais les effets mécaniques deviennent réduit [130].

Malgré les avantages de ce procédé hybride peu de travaux ont été rapportés dans la littérature. Walton et al [139] ont étudié l'électrooxydation du cyclohexane en utilisant des électrodes en platine. Une amélioration significative a été constatée en appliquant des ultrasons à basse et à haute fréquence. Exlapez et al [140] ont étudié le traitement des eaux usées contaminées par l'acide trichloracétique, à l'aide d'une grille de titane platiné comme anode sous ultrason à haute fréquence. Zhao et al [141] ont effectué l'électrooxydation, assistée par ultrasons, du phénol sur des électrodes en BDD.

Une combinaison possible de sonoélectrochimie avec le réactif de Fenton a été proposée par Abdelsalam et Birkin [142], mais leur méthode n'a pas bénéficié de l'étape-clé, c'est-à-dire, la régénération catalytique de Fe²⁺. Oturant et al [143] ont découvert pour la première fois que la sonoélectrochimie combinée à la réaction de Fenton avec l'électrogénération continue du réactif de Fenton est un procédé prometteur pour l'élimination des polluants organiques en milieux aqueux avec l'électrogénération de H₂O₂ et la régénération catalytique de Fe²⁺.

Fréquemment, les procédés sonoélectrochimiques ont progressé grâce à l'effet de cavitation tels que : les ondes de chocs, les micro-jets, le micro-streaming. Klima [144] a conclu que les micro-jets peuvent diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion ($< 1\mu\text{m}$) et activer les surfaces des électrodes, entraînant ainsi une augmentation du transfert de masse et une augmentation du courant électrolytique plus de 10 fois.

Une partie de notre travail sera consacrée sur l'application du procédé sono-électro-Fenton sur un colorant azoïque.

Conclusion

La présence de couleur dans l'eau pour toute utilisation n'est pas souhaitable. Les rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. Comme tous les composés organiques sont dangereux pour l'homme. Les colorants sont difficilement dégradables par un simple traitement de biodégradation en raison de leur faible biodégradabilité.

Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les colorants. Les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques de traitement des eaux usées utilisés par les usines sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Par conséquent, ces méthodes s'avèrent généralement peu efficaces en regard des normes exigées sur les rejets.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) constituent une alternative prometteuse dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques persistants. Contrairement aux autres procédés conventionnels, les POA détruisent complètement les polluants présents en solution. Ils possèdent un grand pouvoir oxydant grâce à une espèce fortement oxydante et extrêmement réactive, le radical hydroxyle.

Un intérêt est également porté ces dernières années à l'application du réactif de Fenton pour traiter les eaux usées industrielles, et les résultats reportés sont prometteurs. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer. Dans l'optique d'y remédier, nous nous sommes intéressés à la réaction de Fenton assistée électrochimiquement. Ce couplage fait l'objet de certains nombre de travaux récents, où il montre un avantage important, et permet d'augmenter l'efficacité du traitement par l'électrogénération de l' H_2O_2 . Un autre avantage important de ce procédé est la

diminution significative des doses de réactifs et par conséquent l'élimination de la formation des boues d'hydroxydes ferriques.

L'analyse bibliographique a montré également que les ultrasons de puissance peuvent augmenter la conversion et/ou la sélectivité de nombreuses réactions chimiques ainsi que l'amélioration de divers procédés physiques grâce aux effets de la cavitation (micro-agitation, ondes de chocs, micro-jets, etc....). Les ultrasons sont souvent utilisés en synergie avec d'autres procédés tel que l'électro-Fenton.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Science*, 24, 2011, 209-238.
- [3] D.R. Waring, G. Hallas, Topics in applied chemistry: The chemistry and application of dyes, Plenum Press, 1994.
- [4] A. Benaissa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011, Algérie.
- [5] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 1986, 479-491.
- [6] M. Capon, V. Courilleu, C. Valtte, Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique, Nantes, 2-4, 1999.
- [7] R. Christie, Colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2001.
- [8] A. Seyewetz, P. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine, Masson, Paris-France, 1896.
- [9] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life), *journal of the society of dyers and colourists*, 116, 2000, 140-143.
- [10] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jian yan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. Dans: 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 Octobre 2000, Rome, Italie.
- [11] K. Venkataraman, The analytical chemistry of synthetic dyes, National Chemistry Laboratory, Poona, India, 1901.
- [12] K. Hunger, Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [13] C. Bauer, P. Jacques,A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A Chemistry*, 140, 2001, 87-92.
- [14] R. Ganesh, G. D. Boardman, D. Michelson, Fate of azo dyes in sludges, *Water Research*, 28, 1994, 1367-1376.
- [15] C. O'Neill , F.R. Hawkes , D.L. Hawkes , N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W. Delee, Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1999, 1009-1018.

- [16] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, International Biodeterioration and Biodegradation, 59, 2007, 73-84.
- [17] H. Langhals, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments by Heinrich Zollinger, Angewandte Chemie International Edition, 43, 2004, 5291–5292.
- [18] C. Galindo, Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Thèse de Doctorat, Université de Mulhouse, 1998, France.
- [19] Working group on the evaluation of the carcinogenic, IARC - International Agency for Research on Cancer -Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. Some aromatic azo compounds, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 8, 1975, 181-187.
- [20] R. W. Sabnis, Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010, 352-355.
- [21] X. Zhou, X. Li, X. Chen, Binding mechanism of Orange G to human serum albumin: Saturation transfer difference-NMR, spectroscopic and computational techniques, Dyes and Pigments 98, 2013, 212-220.
- [22] V. Dulman , S. Maria C. Man, R. I. Olariu, R. Buhaceanu, M. Dumitras, I. Bunia, A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating polymer, Dyes and Pigments 95, 2012, 79-88.
- [23] H. Chenini, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011, Algérie.
- [24] Carcinogenesis studies of C.I Orange 10 in F344/N Rats and B6C3F1 Mice: feed studies, National toxicology program, Technical report series, 211, 1987.
- [25] N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović, Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions, Applied Clay Science, 47, 2010, 452–456.
- [26] M. Muthukumar, M. T. Karuppiah, G. B. Raju, Electrochemical removal of CI Acid Orange 10 from aqueous solutions, Separation and Purification Technology, 55, 2007, 198–205.
- [27] I-F. Gaunt, M. Wright, P. Grasso, S.D Gangolli, Short-term toxicity of Orange G in Rats, Fd Cosmet Toxicology, 9, 1971, 329-342.
- [28] I-F. Gaunt, S. Kiss, P. Grasso, S.D Gangolli, Short-term toxicity of Orange G in Rats, Fd Cosmet Toxicology, 11, 1973, 367-374.

- [29] P. G. Brantom, I. F. Gaunt, J. Hardy, One-year toxicity study of orange g in the Ferret, *Fd Cosmet Toxicology*, 15, 1977, 379-382.
- [30] P. Rofe, Azo dyes and Heinz bodies, *British Journal of industry Medicine*, 14, 1957, 275-280.
- [31] A. K. Giri, A. Mukherjee, G. Talukder, A. Sharma, In vivo cytogenetic studies on mice exposed to Orange G, a food colorant, *Toxicology Letters*, 44, 1988, 253-261.
- [32] Fiche de données de sécurité de l'Orange G selon 1907/CE, SIGMA-ALDRICH.
- [33] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8777322_EN.htm.
- [34] R.W. Sabins, *Handbook of biological dyes and stains: Synthesis and industrial applications*, New Jersey, 2010, 352-355.
- [35] L. I. Doumic, P. M. Haure, M. C. Cassanello, M. A. Ayude, Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142– 143, 2013, 214– 221
- [36] C. Bouasla, M. E-H. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 254, 2010, 35-41.
- [37] G.E. Walsh, L. H. Bahner, W. B. Houninig, Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, *Environmental Pollution (Series A)*, 21, 1980, 169-179.
- [38] F. Meink ; H. Stoof ; H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles*, Masson, 2^{ème} édition, 1977.
- [39] M. A. Outran, N. Oturan, J-J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *l'Actualité Chimique*, 277-278, 2004, 57-64.
- [40] W. H. Glaze, J-W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9, 1987, 335–352.
- [41] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres: 1^{ère} partie, *Journal of the British Institute of Organ Studies*, 23, 1992, 67-70.
- [42] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres: 2^{ème} partie, *Journal of the British Institute of Organ Studies*, 23, 1992, 45-50.
- [43] G.V. Buxton, C.L. Grennstok, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 1988, 513-534.
- [44] L.M. Dorfman, G.E. Adams, Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *National Bureau of Standards, USA*, 1973.

- [45] N. Becheikh, Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Décembre 2012, France.
- [46] G.U. Buxton, C.L. Greenstock, W.C Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 17, 1988, 513-759.
- [47] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition LAVOISIER, Paris, France, 1989.
- [48] Z.E Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Électro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Institut Francilien des Géosciences, Marne-la-Vallée, France, 2004.
- [49] V. Schaller, Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1996, Suisse.
- [50] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, Jr, L.P. Payawan, M. Strawb, M. Worner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *Physical Chemistry*, A. 102, 1998, 5542-5550.
- [51] P. Striolo, Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 1992, France.
- [52] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Tunis El Manar et Université Paris-Est, 2008, Tunisie.
- [53] V. Flotron, 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, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Institut National Agronomique Paris-Grignon, 2004, France.
- [54] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.J. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ radical in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical*, 14, 1985, 1041-1100.
- [55] L.R. KARAM, D.S. BERGTOLDS, M.G. SIMIC, Biomarkers of HO^\bullet radicals damage *in vivo*, *Free Radical Research*, 12-13, 1991, 11-16.
- [56] F. ZAViska, P. Drogui, G. Mercier, J-F. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants, *Journal of Water Science*, 22, 2009, 535-564.

- [57] W.Z. Tang, C.P. Huang, 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, 17, 1996, 1371-1378.
- [58] E. Brillas, B. Boye, I. Sirès, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P-L. Cabot, C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica*, 49, 2004, 4487-4496.
- [59] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, Removal of methyl parathion from water b electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere*, 66, 2007, 841-848.
- [60] M.C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université Marne la Vallé, 2004, France.
- [61] A. DIRANY, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Marne La Vallé, 2010, France.
- [62] E. Brillas, M. Á. Baños, M. Skoumal, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 68, 2007, 199-209.
- [63] N. O. Mwebi, Fenton and Fenton-like reactions: the nature of oxidizing intermediates involved, Thèse de Doctorat, University of Maryland, 2005, États-Unis.
- [64] K. Barbusiński, Fenton reaction: controversy concerning the chemistry, *Ecological Chemistry and Engineering's*, 16, 2009, 347-358.
- [65] P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 2007, 128–134.
- [66] G. Lopez-Cueto, M. Ostra, C. Ubide, J. Zuriarrain, Fenton's reagent for kinetic determinations, *Analytica Chimica Acta*, 515, 2004, 109–116.
- [67] W.H. Koppenol, J. Butler, J. V. Leeuwen, The Haber-Weiss cycle, *Photochemistry and Photobiology*, 28, 1978, 655-660.
- [68] J.Rush, Z. Maskos, W. H. Koppenol, Distinction between hydroxyl radical and ferryl species, *Methodes in Enzymology*, 186, 1990, 148-156.
- [69] S. Galdstein, D. Meyerstein, G. Czapski, The Fenton reagents, *Free Radical Biology and Medicine*, 15, 1993, 435-445.

- [70] C. Ferradini, J. Foos, C. Houee, J. Pucheault, The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide, *Photochemistry and Photobiology*, 28, 1978, 697-700.
- [71] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, 55, 2004, 715-723.
- [72] S. L. Ambuludi, Partie I : Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, Partie II : Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes, Thèse Doctorat, Université Paris-Est École Doctorale SIE, 2012, France.
- [73] M. D. Trong, Mise en point de fonctionnement d'un réacteur pilote à anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Moncton, 1999, Canada.
- [74] M-A. Bureau, Stabilisation et traitement électrochimique des boues d'épuration municipales et industrielles, Thèse de Doctorat, Université du Québec, 2004, Canada.
- [75] M. A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A. J. Acher, Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method, *Environmental Science and Technology*, 34, 2000, 3474-3479.
- [76] Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *Applied Electrochemistry*, 30, 2000, 475-482.
- [77] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *Electroanalytical Chemistry*, 507, 2001, 96-102
- [78] P-M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Chapitre 8 : Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants, Presse Universitaire de Franche-Comté, 2007, 305-353.
- [79] N. Borràs, C. Arias, R. Oliver, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode, *Electroanalytical Chemistry*, 689, 2013, 158–167.
- [80] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M. A. Oturan, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 2008, 140-149.
- [81] E. Brillas, M.A. Banos, M. Skoumal, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 68, 2007, 199–209.

- [82] F. N. Chiane, J. B. Parsa, Electrochemical degradation of metronidazole from aqueous solutions using stainless steel anode coated with SnO₂ nanoparticles: experimental design, Taiwan Institute of Chemical Engineers, 000, 2015, 1-9.
- [83] Q. Dai, Y. Xia, C. Sun, M. Weng, J. Chen, J. Wang, J. Chen, Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO₂ electrode: Parameter optimization and degradation mechanism, Chemical Engineering Journal, 245, 2014, 359–366.
- [84] J. Iniesta, J. González-García, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes, Water Research, 35, 2001, 3291–3300.
- [85] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P-L. Cabot, C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, Electrochimica Acta, 49, 2004, 4487-4496.
- [86] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procès d’oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton, Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab, Université Paris-Est, 2010.
- [87] J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, Review of Electro-assisted methods for Water purification, Desalination, 115, 1998, 285-294.
- [88] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes, Chemosphere, 42, 2001, 351-359.
- [89] E.W. Wood, A.L Loomis, Physical and biological effects of high-frequency sound waves of great intensity, Philosophical magazine, 4, 1927, 417–436.
- [90] E.N. Harvey, A.L. Loomis, High frequency sound waves of small intensity and their biological effects, Nature, 121, 1928, 622–624.
- [91] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochemistry, Techniques de l'ingénieur, AF 6310, 2008, 1-14.
- [92] B. David, M. Lhote, V. Faure, P. Boule, Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution, Water Research, 32, 1998, 2451-2461.
- [93] C. Petrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, Journal of Physical Chemistry, 98, 1994, 10514-10520.
- [94] E. Naffrechoux, S. Chanoux, C. Petrier, J. Suptil, Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter , Ultrasonics Sonochemistry, 7, 2000, 255- 259.

- [95] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 1, 2009, 15-22.
- [96] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasique : transfert gaz-liquide et réaction liquide –liquide, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007, France.
- [97] G. Chatel, Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012, France.
- [98] O. Hamdaoui, Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [99] H. Harzali, Cristallisation de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sous ultrasons : Etude expérimentale et étude microscopique, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011, Toulouse.
- [100] M. Draye, J. Estager, M. Malacria, J. Goddard, C. Ollivier, Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur, K 1250, 1-12.
- [101] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American*, 1989, 80-86.
- [102] T.J. Mason, J.P Lorimer, Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [103] G. Cravotto, P. Cintas, Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications, *Chemical Society Reviews* 35, 2006, 180-196.
- [104] R. Zouaghi, Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse : couplage du procédé avec les ultrasons, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2006, Algérie.
- [105] S. Pichardo Meuly, Interaction d'une onde ultrasonore de haute intensité dans les tissus biologiques en présence de bulles : application au traitement de l'insuffisance veineuse superficielle, Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [106] L.A. Crum, Acoustic cavitation series : part five - Rectified Diffusion, *Ultrasonics*, 22, 1984, 215-223.
- [107] O. Moumeni, Traitement Sonochimique des eaux contaminées par le Vert de Malachite, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013, Algérie.
- [108] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering chemistry Research*, 38, 1999, 1215-1249.

- [109] C. Aymonier, Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux : Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et conception de réacteurs sonchimique et électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2001, France.
- [110] B. E. Noltinck, E. A. Neppiras, Cavitation produced by ultrasonics, Proceedings of the Physical Society, Section B, 63, 1950, 674-685.
- [111] E.A. Neppiras, B.E. Noltinck; Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset cavitation, Proceedings of the Physical Society, Section B, V64, 1951 1032-1038.
- [112] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, The Journal of Chemical Physics, 122, 22, 2005, 224-706.
- [113] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, Nature 434, 2005, 52.
- [114] A. J. Colussi, L. K. Weavers, M. R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, Journal of Physical Chemistry A, 102, 1998, 6927-6934.
- [115] Leighton T.G., in: The Acoustic Bubble, Cambridge University Press, London, Journal of Fluid Mechanics, 272, 1994, 407-409.
- [116] S. Dähnke, K.M. Swamy, F.J. Keil, Modeling of three-dimensional pressure fields in sonochemical reactors with an inhomogeneous density distribution of cavitation bubbles. Comparison of theoretical and experimental results, Ultrasonics Sonochemistry, 6, 1999, 31-41.
- [117] L. Hallez, caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la Sonochimie : application à l'irradiation de polymères, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2009.
- [118] A. Et Taouil, Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2011.
- [119] W.Z. Tang, Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, US, 2003.
- [120] D. Chen, D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [121] M.A. Margulis, I. M Margulis, Contemporary review on nature of sonoluminescence and sonochemical reactions, Ultrasonics Sonochemistry, 9, 2002, 1-10.
- [122] N.H. Ince, G. Tezcanli, R. K. Belen, I. G. Apikyan, Ultrasound as a catalyst of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, Applied Catalysis B: Environmental, 29, 2001, 167–176.
- [123] Y .Nagata, Y. Mizuhoski, J. Sostaric, P. Mulvaney, Sonochemical reduction of gold particles in aqueous solution, Radiation Research 146, 1996, 333-338.

- [124] M. Gutiérrez, A. Henglein, F. Ibañez, Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of Γ , Br^- , and N_3^- , *Journal of Physical Chemistry*, 95, 1991, 6044-6047.
- [125] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en suspension et en lit fixe de dioxyde de titane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012, Algérie.
- [126] A. Henglein, C. Kormann, Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water, *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, 48, 1985, 251-258.
- [127] C.Pétrier, A. Jeunet, J.-L. Luche, G. Reverdy, Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound, *American Chemical Society*, 114, 1992, 3148-3150.
- [128] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 2003, 149-156.
- [129] D.G. Wayment, D.J. Casadonte, Design and calibration of a single-transducer variable frequency sonication system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 2002, 189–195.
- [130] Y-Z. Ren, Z-L. Wu, M. Franke, P. Braeutigam, B. Ondruschka, D. J. Comeskey, P. M. King, Sonoelectrochemical degradation of phenol in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 2013, 715–721.
- [131] B.H. Jennigs, S.N. Townsend, The sonochemical reactions of carbon tetrachloride and chloroform in aqueous suspension in an inert atmosphere, *Physical Chemistry*, 65, 1961, 1574–1579.
- [132] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes: A review, *Science of The Total Environment*, 407, 2009, 2474– 2492.
- [133] H. Okuno, B. Yim, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, Y. Maeda, Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 2000, 261-264.
- [134] H. Lei, Y.J. Tang, J.J. Wei, J. Li, X.B. Li, H.L. Shi, Synthesis of tungsten nanoparticles by sonoelectrochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 2007, 81–83.
- [135] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, F.M. Matysik, S. Matysik, Sonoelectrochemical analysis of trace metals, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 1997, 123-124.
- [136] J.P. Lorimer, T.J. Mason, M. Platten, S.S. Phull, Dye effluent decolourisation using ultrasonically assisted electro-oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 2000, 237-242.
- [137] G.H. Zhao, J.X. Gao, S.H. Shen, M.C. Liu, D.M. Li, M.F. Wu, Y.Z. Lei, Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of phenol and phthalic acid on borondoped diamond electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2009, 1076–1081

- [138] B. Pollet, J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn, Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 2000, 69-76.
- [139] D.J. Walton, S.S. Phull, U. Geissler, A. Chyla, A. Durham, S. Ryley, T.J. Mason, J.P. Lorimer, Sonoelectrochemistry-cyclohexanoate electrooxidation at 38 kHz and 850 kHz insonation frequencies compared, *Electrochemistry Communications*, 2, 2000, 431–435.
- [140] M.D. Esclapez, V. Sáez, D. Milán-Yáñez, I. Tudela, O. Louisnard, J. G. García, Sonoelectrochemical treatment of water polluted with trichloroacetic acid: from sonovoltammetry to pre-pilot plant scale, *Ultrason*, 17, 2010, 1010–1020.
- [141] G. Zhao, S. Shen, M. Li, M. Wu, T. Cao, D. Li, The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, 73, 2008, 1407–1413.
- [142] M.E. Abdelsalam, P.R. Birkin, A study investigating the sonoelectrochemical degradation of an organic compound employing Fenton's reagent, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2002, 5340–5345.
- [143] M.A. Oturan, I. Sirés, N. Oturan, S. Pérocheau, J.L. Laborde, S. Trevin, Sonoelectro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624, 2008, 329–332.
- [144] J. Klima, Application of ultrasound in electrochemistry. An overview of mechanisms and design of experimental arrangement, *Ultrasonics*, 51, 2011, 202.

Chapitre II

Dégradation du colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé Fenton

Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de fabrication, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne [1].

La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes.an⁻¹. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques [2]. Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées. Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [2]. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants [3].

Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes.an⁻¹, est rejetée lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus [4]. Ils sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [6].

Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [7-11].

Selon la DEPA (*Danish Environmental Protection Agency*), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg.L⁻¹ en colorant azoïque dans l'eau potable. Parmi les techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés, POA, permettent de minéraliser partiellement ou complètement les polluants organiques [5, 13, 14].

Ces techniques sont basées sur l'attaque de la matière organique par des entités radicalaires oxydantes très réactives et non sélectives, (radicaux hydroxyles HO[•]). Ces radicaux peuvent être générés par le réactif de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) qui a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique[15], dans les eaux potables de boisson [16], dans les rejets de l'industrie d'explosifs [17,18], dans les rejets industriels et agricoles [19-23], des surfactants [24] et dans le traitement des sols pollués [25,26].

Ce présent chapitre comporte l'étude expérimentale sur l'élimination du colorant azoïque, l'Orange G en phase aqueuse par le réactif de Fenton. L'Orange G a été choisi comme composé modèle, il est très utilisé par les industries textiles, papeterie. De plus, il est mutagène et nonbiodégradable [10, 27]. En premier lieu, les expériences ont été menées dont le but

d'estimer l'effet des principaux paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant tels que le pH initial des solutions, la concentration en réactifs (Fe^{2+} , H_2O_2), la concentration initiale de l'OG. En second lieu, les résultats obtenus sont exploités de manière à réaliser l'étude de l'élimination de l'OG au sein de quelques matrices naturelles, et enfin, l'abattement de la matière organique (OG) de la solution aqueuse a été évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) afin de s'assurer de la minéralisation partielle ou totale du polluant et ces intermédiaires.

II.1 Matériel et réactifs

II.1.1 Réactifs

Les différents réactifs employés au cours de cette étude (Tableau II-1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable.

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement et la préparation des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé Fenton

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Orange G	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$; 99%	452,37	Sigma-Aldrich
Sulfate ferreux	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99%	278,01	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 ; 50%	34	Merck.
Ammonium heptamolybdate Tétrahydraté	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 4 H_2O ; 99%	1235,86	Panreac
Iodure de potassium	KI ; 99%	166	Riedel de Haën
Acide sulfurique	H_2SO_4 ; 96-98 %	98,08	Biochem Chemopharma
Acide nitrique	HNO_3 ; 70%	63,01	Biochem Chemopharma
Acide phosphorique	H_3PO_4 ; 85-88%	98	Biochem Chemopharma
Sodium hydroxyde	NaOH ; 99%	40	Biochem Chemopharma
Sulfate de sodium	Na_2SO_4 ; 99 %	142,02	Riedel de Haën
Chlorure de sodium	NaCl ; 99,5%	58,44	Biochem Chemopharma
Nitrate de sodium	NaNO ₃ ; 99%	84,99	Sigma-Aldrich
Phosphate de potassium monobasique	H_2KPO_4 ; 99%	136,09	Sigma-Aldrich
Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 99,5 %	294,18	Fluka
Sulfate de Mercure	HgSO_4 ; 99,5 %	296,68	Merck
Sulfate d'Argent	Ag_2SO_4 ; 99,5%	311,08	Sigma-Aldrich

II.1.2 Dispositif expérimental

L'oxydation de l'Orange G par le procédé Fenton est effectuée en utilisant le dispositif expérimental présenté sur la Figure II-1. Ce dernier est constitué d'un réacteur parfaitement

agité (réacteur discontinu) de capacité 1000 mL. La température du bain (eau distillée) est maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un thermoplongeur (bain thermostaté). L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur mécanique à vitesse variable (Janke & KunKel RW 20). Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°. Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode de pH (HANNA Instruments). La température est contrôlée à l'aide d'une sonde de température reliée au pH-mètre (Eutech Instruments).

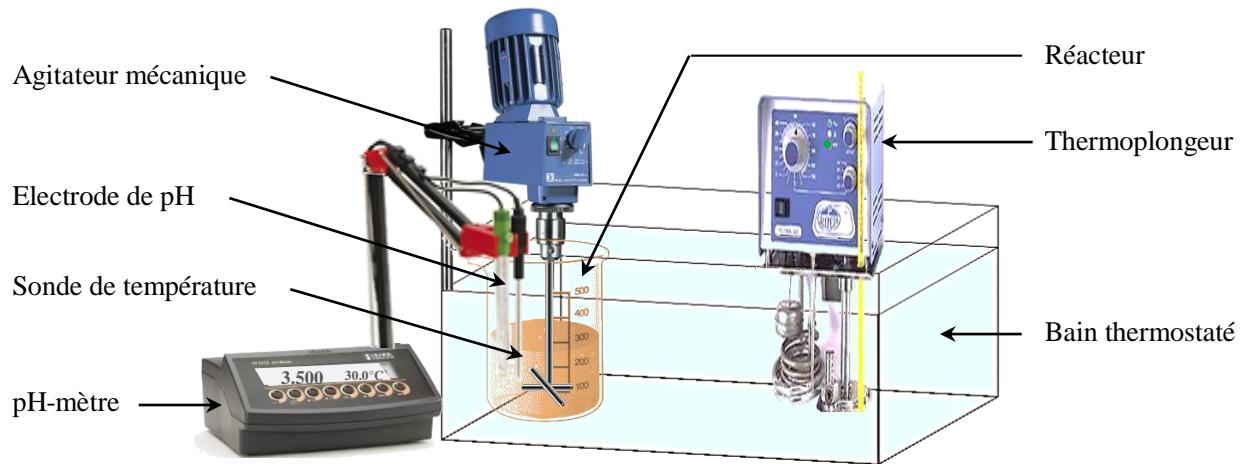


Figure II-1 : Dispositif expérimental utilisé dans la dégradation de l'OG par le procédé Fenton

II.2 Méthodes

II.2.1 Dosage du colorant

Les solutions synthétiques de l'Orange G ont été préparées par dissolution de quantités requises dans l'eau distillée. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale de ce colorant un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405) a été réalisé entre 200 et 800 nm. Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de l'Orange G ($0,04 \cdot 10^{-3}$ mM) à pH 3 est présenté sur la Figure II-2.

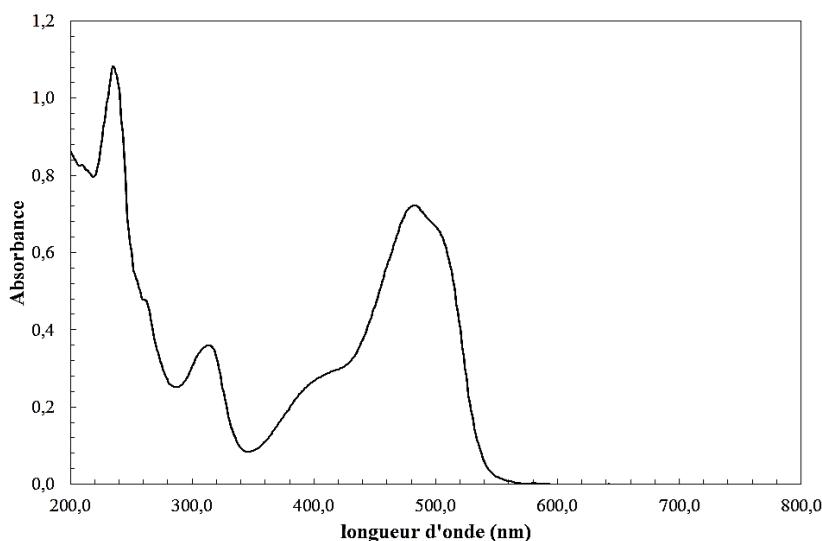


Figure II-2 : Spectre d'absorption UV-visible de l'Orange G en solution aqueuse

L'Orange G possède trois bandes, une bande d'absorption à 235 nm appartenant au cycle du benzène, une bande significative située à 314 nm caractérisant le cycle naphtalène et une très importante bande à 482 nm relative à la liaison azoïque.

Les différents échantillons de l'Orange G prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre (JENWAY 6405) à une longueur d'onde égal à 482 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à l'aide de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer-Lambert.

La courbe de calibration donnant la variation de la concentration de l'OG en fonction de l'absorbance (Figure II-3) a été déterminée à pH 3 pour des concentrations en OG comprises entre 0,02 et 0,12 mM. Pour des concentrations supérieures, des dilutions appropriées ont été faites pour déterminer la concentration du colorant au cours du traitement.

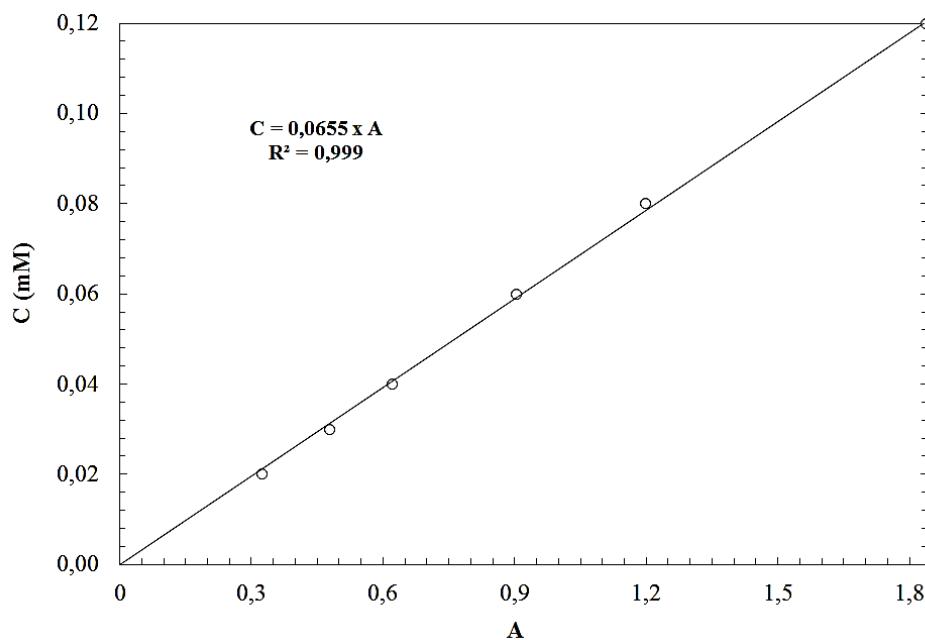


Figure II-3 : Courbe d'étalonnage de l'OG en phase aqueuse

II.2.2 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique [28]. Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure I^- en diiode I_2 par l'action du peroxyde d'hydrogène. Le diiode ainsi formé se combine avec les ions I^- pour former les ions triiodure I_3^- en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions :



La formation des ions I_3^- à partir des ions I^- est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [5, 29, 30].

L'analyse de H₂O₂ a été réalisée en mélangeant 200 µL de la solution H₂O₂ avec 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 µL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [5,30]. Le mélange est bien agité et l'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en H₂O₂ est déterminée à partir de la relation :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\varepsilon \text{ld}}$$

Avec : A : Absorbance de la solution ; ε : Coefficient d'absorption des ions I₃⁻ à 350 nm.
l : trajet optique (1 cm) ; d : facteur de dilution

II.2.3 La demande chimique en oxygène (DCO)

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. La matière organique sera oxydée par un excès de bichromate de potassium, (K₂Cr₂O₇), en milieu fortement acide, (H₂SO₄). L'oxydation est effectuée en présence de sulfate d'argent, (Ag₂SO₄), catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et de sulfate de mercure, (HgSO₄), agent complexant des chlorures pour éviter qu'ils ne perturbent la mesure. La préparation des échantillons a été réalisée suivant la méthode décrite par Thomas et Mazas [31].

Les échantillons (2 mL) prélevés au cours du traitement ont été transférés dans les flacons de DCO qui sont portés à 150 °C pendant deux heures. L'excès de dichromate de potassium a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO.

Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. Une courbe d'étalonnage obtenue avec l'OG a été utilisée à cet effet (Figure II-4).

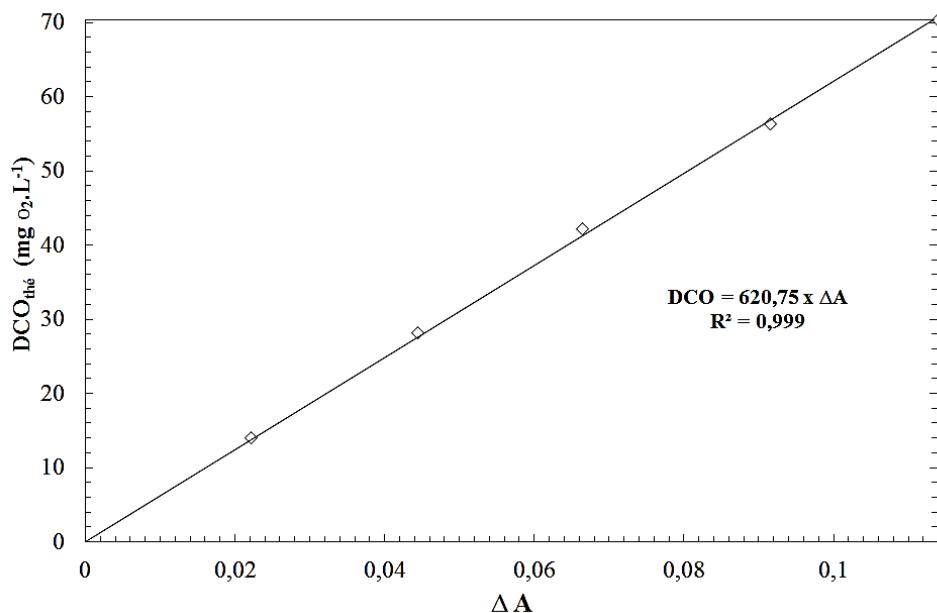


Figure II-4 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de la DCO

II.2.4 Démarche expérimentale de l'étude de l'oxydation du colorant OG par le réactif de Fenton

Les expériences de dégradation de l'Orange G, par le réactif de Fenton, ont été effectuées dans un réacteur fermé, de 1000 mL de capacité, dans lequel un volume de 500 mL de solution a été étudié.

Pour commencer chaque manipulation, une solution de l'OG a été préparée et placée dans le réacteur. Le bain thermostaté était mis en marche et la température était maintenue constante à une valeur bien choisie en recyclant l'eau dans le bain. Ensuite, le réacteur a été installé dans le bain thermostaté. Après stabilisation de la température, le pH de la solution a été ajusté à la valeur souhaitée, en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 1 M) ou de solutions d'hydroxyde de sodium ($NaOH$ à 0,5 M). Pour mesurer la température et le pH de la solution, un thermocouple et une électrode de pH relié à un pH-mètre (Eutech Instruments), ont été utilisés. Une fois le pH ajusté, un volume approprié de solution de sulfate ferreux est ajouté à la solution du colorant. L'homogénéisation du mélange réactionnel a été réalisée en utilisant un agitateur mécanique modèle Janke& KunKel RW 20. Le processus d'oxydation a été lancé en ajoutant le volume recensé de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur. Des aliquotes de 2 mL ont été retirées du réacteur (à l'aide d'une pipette) suivant un intervalle de temps bien déterminé pour l'analyse spectrophotométrique et le suivi cinétique de la dégradation du colorant.

Un spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6405 a été employé pour des mesures d'absorbance en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique.

La réaction pourrait continuer même pendant le prélèvement d'échantillon, donc afin de diminuer l'erreur expérimentale, l'échantillonnage et la mesure de l'absorbance de solutions ont été opérés en un temps très court. L'effet des différents paramètres opératoires a été systématiquement étudié en variant l'un d'eux, tandis que les autres ont été maintenus constants.

II.3 Résultats et discussion

Lors de l'oxydation par le procédé Fenton, la production de radicaux HO^\cdot dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration de H_2O_2 et de Fe^{2+} , la température et le temps du traitement. C'est pourquoi certains essais préalables ont été effectués afin d'obtenir un traitement adéquat vis-à-vis des solutions synthétiques de l'OG.

II.3.1 Évaluation des conditions opératoires optimales d'oxydation

II.3.1.1 Choix des réactifs inorganiques ajoutés

Dans le but de la dégradation de l'OG par le réactif de Fenton, il convient de tenir compte des réactions possibles mettant en jeu les espèces inorganiques présentes dans le milieu, celles-ci pouvant complexer les ions ferreux ou ferriques, consommer les radicaux hydroxyles, ou générer des radicaux moins réactifs [32]. Le choix des espèces inorganiques ajoutées se fait, d'une part sur le choix de la nature du sel de Fer(II), et d'autre part sur la nature de l'acide utilisé pour acidifier la solution si nécessaire.

L'ajout de sulfates peut sembler intéressant, De Laat et al [32] ayant mis en évidence une augmentation sensible de la vitesse de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 en présence d'ions sulfates, par comparaison avec les autres ions testés (chlorures, nitrates, perchlorates). Ils attribuent cela à une plus grande réactivité du complexe FeSO_4 . Ce résultat est obtenu également par Bouaasla [33] lors de l'étude de la dégradation du méthyle violet par le réactif de Fenton. Dans cette étude le sulfate de fer ferreux a été pris comme catalyseur.

Afin d'estimer l'influence de la nature de l'acide utilisé pour acidifier le milieu réactionnel sur la dégradation de l'OG à 0,04 mM, l'ajustement du pH par différents acide a été examiné. Toutes les expériences ont été réalisées à pH 3,5, à une température de 30 °C, et une concentration en Fe^{2+} et H_2O_2 de 0,05 mM et 0,2 mM respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-5.

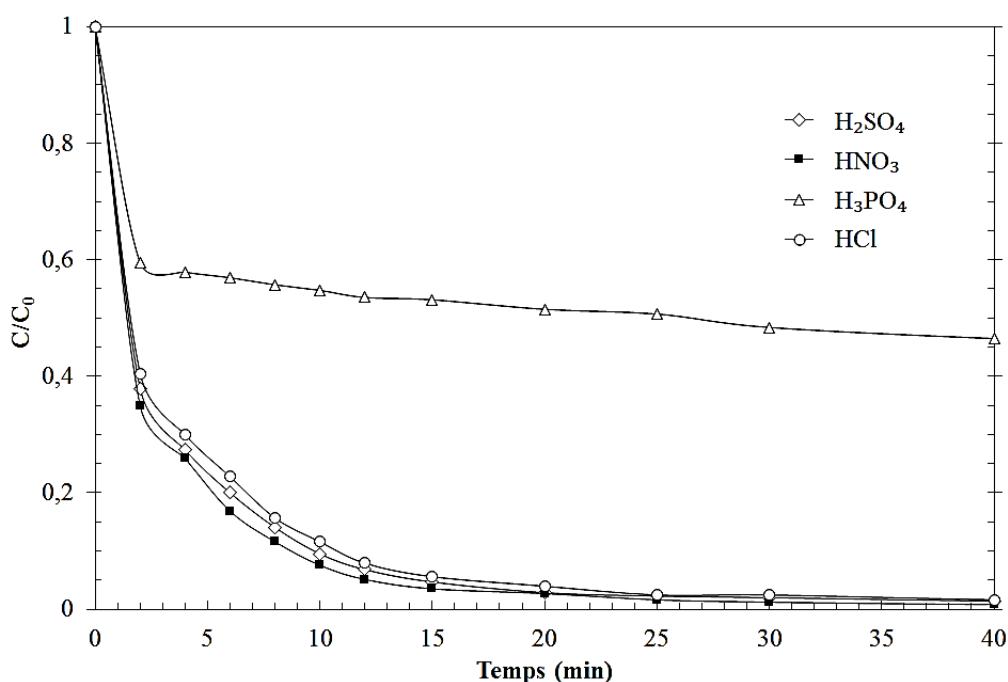


Figure II-5 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le réactif de Fenton en fonction de la nature de l'acide utilisé pour l'ajustement du pH (Conditions : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3,5$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr/min}$)

Les résultats obtenus montrent que la présence des ions phosphates conduit à une diminution remarquable de la vitesse de dégradation de l'OG, probablement en raison d'une complexation du fer par ces anions [33], alors qu'en présence des ions sulfates SO_4^{2-} , chlorures Cl^- et nitrates NO_3^- la dégradation est pratiquement identique. Ces ions n'ont aucun effet sur la vitesse de dégradation de l'OG [34].

Ainsi, il paraît judicieux d'ajouter dans le milieu réactionnel les mêmes espèces inorganiques, c'est-à-dire on peut ajouter le Fer(II) sous formes des chlorures, sulfates ou nitrates. De la même manière, le milieu peut être acidifié par ajout d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique afin d'éviter de complexer le système réactionnel.

L'utilisation de l'acide sulfurique pour la suite de l'étude est conseillée. Kiwi et al [35] ont rapporté que la présence de chlorures permet la formation de sous-produits d'oxydation chlorés potentiellement toxiques. De plus, la présence des ions nitrates favorise l'eutrophisation du milieu aquatique.

II.3.1.2 Effet du pH initial

Le pH du milieu joue un rôle important dans la chimie de Fenton et donc dans le processus d'oxydation [36]. L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide, compris habituellement entre 2 et 4, pour prévenir la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants [37].

Pour élucider l'effet du pH sur la dégradation de l'OG, une série d'expériences a été réalisée à des pH allant de 2 à 6, tandis que les concentrations du colorant OG, du Fe^{2+} et H_2O_2 étaient maintenues à 0,04 mM, 0,05 mM et 0,2 mM respectivement. Les résultats sont illustrés sur la Figure II-6. Il est important de noter que la longueur d'onde d'absorption maximale est restée constante (842 nm) dans l'intervalle de pH choisi.

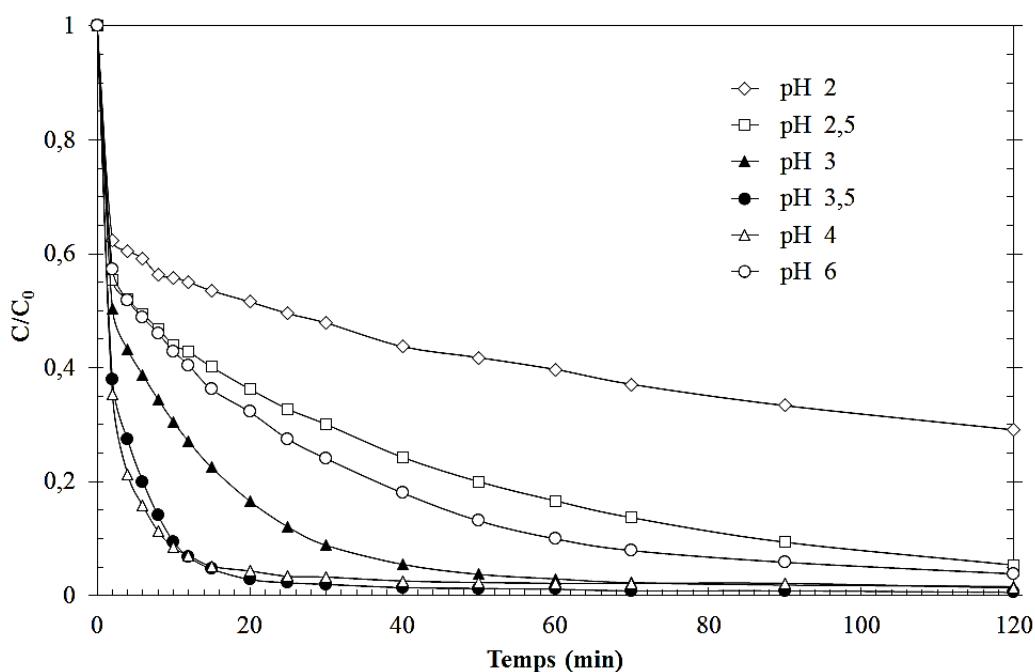


Figure II-6 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction du pH initial (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2-6$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

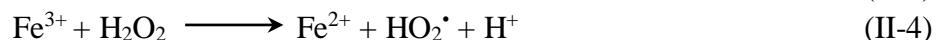
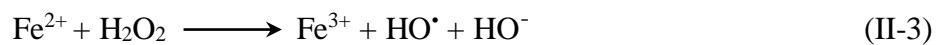
Les résultats obtenus (Figure II-6) montrent que la dégradation de l'OG a été fortement influencée par le pH initial de la solution. Une dégradation maximale a été atteinte à pH 3,5 (99,43 % à 120 min). La plus faible dégradation est observée à pH 2 (70,89 % à 120 min).

Des résultats semblables ont été obtenus par de nombreuses études [37- 40]. Ils ont révélé que le pH de la solution peut considérablement influencer la dégradation des colorants synthétiques dans l'eau par le réactif de Fenton. L'optimum d'oxydation a été atteint dans une

gamme de pH comprise entre 3 et 4 [37,38]. Dans une étude réalisée par Sun et al [39] la dégradation maximale d'un colorant azoïque, Amido black 10B, est obtenue à pH 3,5. La même valeur est obtenue par Tunç et al [40] lors du traitement de deux colorants azoïques, l'Acid Red 66 et le Direct Blue 71, par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

On peut observer sur la Figure II-6 que les courbes d'élimination de l'OG dans la plage de pH exploré ont une allure similaire, même si les réactions à pH 2 et 2,5 évoluent lentement que celles observées à pH 3,5 et 4. On peut aussi constater que l'efficacité de dégradation de l'OG croît de 48,41% à 97,16% après un temps de 20 min d'oxydation dans la gamme de pH comprise entre 2 et 3,5. D'autre part, l'augmentation du pH de 3,5 à 6 (milieu faiblement acide), diminue l'efficacité de dégradation du colorant de 97,16% à 67,75%.

Tout changement de pH initial de la solution, implique une variation de la concentration en Fe^{2+} et par conséquent le taux de production des radicaux hydroxyles, HO^\bullet , responsable de l'oxydation de l'OG (selon la réaction II-3, II-4).



Pour comprendre ces observations, il faut examiner les diagrammes de spéciation des espèces ferreuses et ferriques car ces deux espèces coexistent dans le milieu réactionnel. En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux dont la concentration relative est fonction du pH. Par ailleurs, en augmentant le pH, le fer dissous a tendance à précipiter. La Figure II-7 montre ainsi la distribution des espèces ferreuses (Figure II-7-a) et ferriques (Figure II-7-b) en solution selon le pH [41].

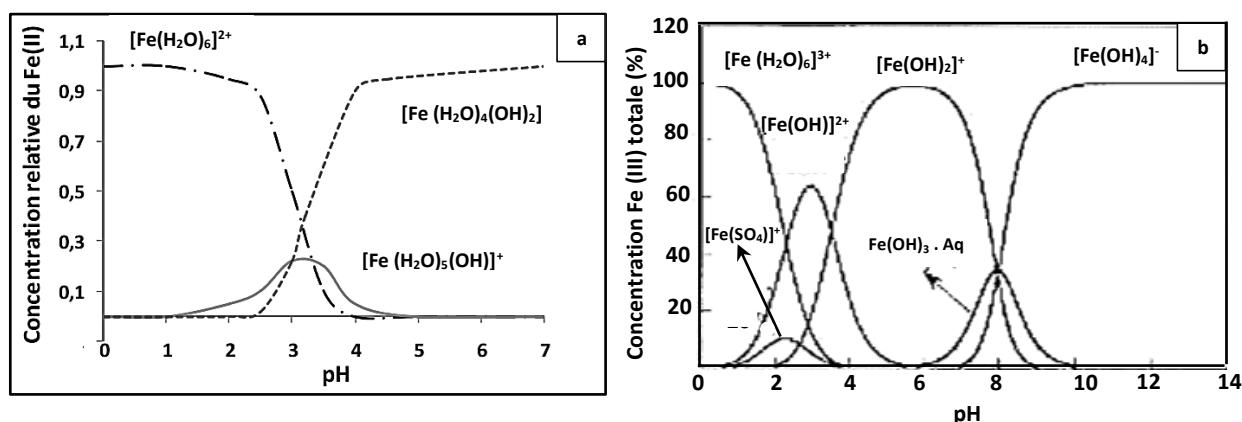


Figure II-7 : Spéciation des espèces de Fe (II) et Fe (III) en fonction du pH à $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(III)}] = 1 \text{ mM}$ [41, 42]

En milieu très acide, dont le $\text{pH} < 3,5$, l'efficacité de dégradation est faible. Ceci peut être justifié par l'inhibition de la réaction de Fenton (équation II-3, II-4) et par conséquent la quantité de radicaux hydroxyles éventuellement générés dans le milieu réactionnel est insuffisante. Certains auteurs suggèrent qu'à faible pH, la quantité de fer soluble diminue en formant des complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Figure II-7-a) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Figure II-7-b) qui réagissent très lentement avec le peroxyde d'hydrogène [43, 44]. Carmen Rodrigues et al. [45] ont noté que pour des $\text{pH} < 3$ la régénération du Fe^{2+} selon la réaction (II-5) est partiellement

inhibée. Cela est dû à la diminution de la quantité de Fe^{3+} soluble et qui est en équilibre avec d'autres formes de fer à savoir $[\text{Fe(OH)}_2]^{2+}$ et $[\text{Fe(OH)}_3]^+$ [46, 47].



La baisse de rendement de dégradation pourrait être expliquée par la protonation du peroxyde d'hydrogène à pH fortement acide (réaction II-6). Ceci est justifié par l'étude réalisée par Kwon et al [48] qui ont établi qu'en solution aqueuse très acide, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pourrait rester instable car il solvate un proton pour former un ion oxonium (H_3O_2^+) :



L'ion oxonium rend le peroxyde d'hydrogène électrophile pour améliorer sa stabilité et, vraisemblablement, contribue à ralentir la décomposition radicalaire de H_2O_2 par Fe^{2+} , et par conséquent à limiter l'efficacité du procédé étudié. En outre, l'effet piégeur provoquer par l'excès en ion H^+ sur les radicaux HO^\cdot devient plus important [49,50].

Pour les pH allant de 4 à 6, l'inhibition de l'oxydation est la conséquence de plusieurs mécanismes. Tout d'abord, la formation des ions ferriques qui ont tendance à produire des complexes hydroxo ferriques (Figure II-7-b). Ces formes désactivent l'effet catalytique du fer. De plus, dès que le pH devient supérieur à 5, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer Fe(OH)_3 . Ce précipité étant très stable ($K_s=10^{-38}$) [41], la concentration d'ion Fe^{3+} en solution reste très faible et donc la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de radicaux HO^\cdot , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

A la fin du traitement, les solutions dont le pH initial égale à 6, on a observé dans le fond du réacteur une faible quantité de précipité de couleur brune. Ceci montre que pour cette valeur de pH, les ions Fe(III) formés lors de l'oxydation de Fe^{2+} par H_2O_2 sont non négligeables. De plus, il est connu que Fe(III) est un coagulant utilisé dans le traitement des eaux usées. Il manifeste une plus grande tendance à former des complexes avec un certain nombre de bases organiques (pH de 5,5 à 8,3) [51]. Dans ce cas, il est probable que la réaction de précipitation observée enlève aussi le colorant anionique après leur coagulation. La présence du groupe sulfonique ($-\text{SO}_3\text{Na}$) dans cette molécule peut être à l'origine de ce résultat. La coagulation est un phénomène qui dépend essentiellement du pH de la solution traitée, elle se produit plus facilement en milieu neutre ou légèrement basique [52]. Si par précipitation l'OG, colorant anionique, échappe au traitement par oxydation, leur élimination devient de ce fait un processus presque exclusivement physique ; dans ce cas, l'oxydation chimique par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est insignifiante.

En outre, dans ces conditions de pH le peroxyde d'hydrogène est moins stable, il se décompose rapidement en eau et oxygène. De plus, le potentiel d'oxydation du radical HO^\cdot diminue avec l'augmentation du pH ($E_0 = 2,8 \text{ V à pH} = 0$ et $E_{14} = 1,95 \text{ V à pH} = 14$) ; [49].

Les résultats montrent clairement que le maximum de dégradation a été atteint à pH compris entre 3,5 et 4. Il est considéré que le fer sous la forme : Fe(OH)^+ a une activité plus élevée que le Fe^{2+} . En tenant compte des observations des effets du pH sur la cinétique de

décomposition de l'OG, on peut conclure que le procédé Fenton est plus performant à pH 3,5, car le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont plus stables à ce pH. Par conséquent, dans les essais ultérieurs un pH de 3,5 a été sélectionné.

II.3.1.3 Effet de la vitesse d'agitation

La dégradation de l'OG a été réalisée pour des vitesses d'agitation différentes. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-8.

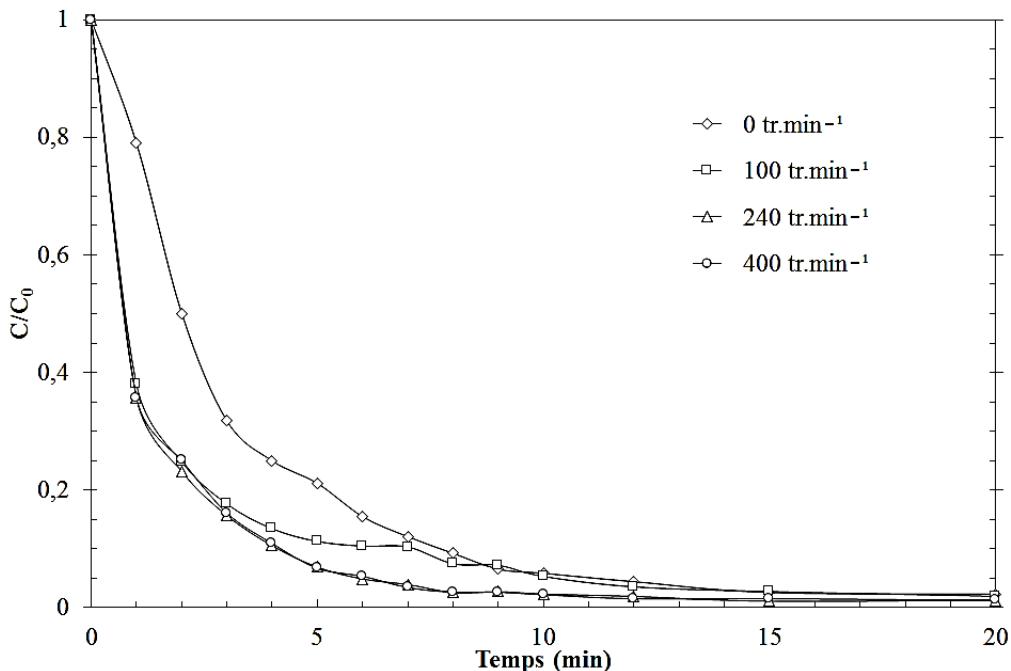
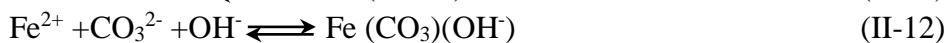
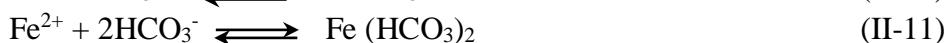
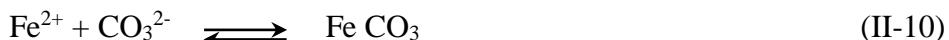


Figure II-8 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la vitesse d'agitation (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3,5$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $V_{\text{agitation}} = 0\text{-}400 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans l'homogénéisation du milieu réactionnel. La Figure II-8 montre clairement l'effet bénéfique de l'agitation notamment lors des premières 20 min. Après 20 minutes de réaction, le rendement reste presque constant pour tous les cas. La dégradation est meilleure pour une vitesse d'agitation de $240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, au-delà de cette valeur la vitesse d'agitation n'a aucun effet.

En général la vitesse d'agitation affecte le transfert de masse entre les différentes espèces chimiques. Lorsque la vitesse d'agitation augmente, le transfert de matière permet de favoriser la mise en contact des réactifs et par conséquent l'augmentation de la vitesse de dégradation. Ces observations peuvent être aussi dues à l'aspiration des gaz tels que CO_2 et O_2 dans la solution sous l'influence de l'agitation. Le CO_2 dissous dans la solution produit des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} (réaction II-7 et II-8). Ces ions sont capables de complexer le fer ferreux (réaction II-9 à II-12), de même qu'ils peuvent piéger les radicaux hydroxyles (réaction II-13 et II-14) et donc réduire le rendement de dégradation [33].





II.3.1.4 Effet de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Pour mettre en évidence l'effet de la température sur la dégradation du colorant par voie Fenton, des solutions de l'OG ont été traitées en variant la température du milieu de 20 à 50 °C et les résultats sont illustrés sur la Figure II- 9.

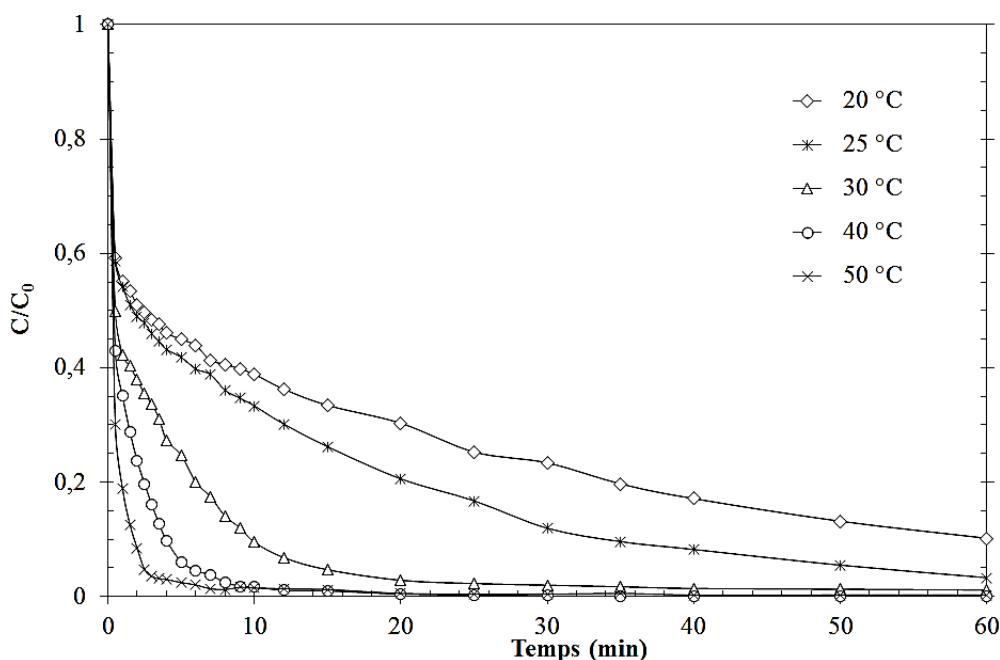


Figure II-9 : Effet de la température sur la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $T = (20-50) \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

Comme l'indique la Figure II-9, la cinétique d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié. La température agit de manière positive sur l'efficacité de dégradation de l'OG. En effet, il est connu que l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre molécules et donc conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation [53]. En outre, l'élévation de la température accélère la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et toute forme de fer ferreux/ferrique, ce qui augmente le taux de production des radicaux hydroxyles, et donc améliorer le taux de dégradation du colorant [39, 54].

Pérez-Moya et al [55] ont montré lors de l'oxydation du 2-chlorophénol que des températures plus élevées (45-50 °C) pouvaient accélérer la réaction mais aussi remplacer le

rôle du Fe(II) en assistant le clivage de H_2O_2 et donc en participant à la formation de HO^\bullet , en particulier lorsque la concentration en Fe(II) est faible.

De plus, Une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, une température de 4 °C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [56]. En revanche, une température supérieure à 55 °C n'est pas souhaitable, car elle favorise la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et eau, et par conséquent, l'efficacité d'oxydation diminue [54].

II.3.1.5 Effet de la concentration initiale en Fe^{2+}

Le fer joue un rôle très important en tant que catalyseur de la réaction de Fenton. Les sels de fer sont bon marché. Avec un pourcentage de 4,7%, le fer est le quatrième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre [57]. Il constitue un élément indispensable au fonctionnement du corps humain (synthèse de l'hémoglobine du sang).

Pour pouvoir évaluer l'effet de la concentration initiale en ions ferreux sur la dégradation de l'OG par le procédé Fenton, une série d'expériences a été menée à différentes concentrations. Des solutions de colorant de concentration variant de 0,01 à 0,3 mM en Fe^{2+} ont été étudiées. La concentration en peroxyde d'hydrogène est maintenue à 0,2 mM et le pH à 3,5. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-10.

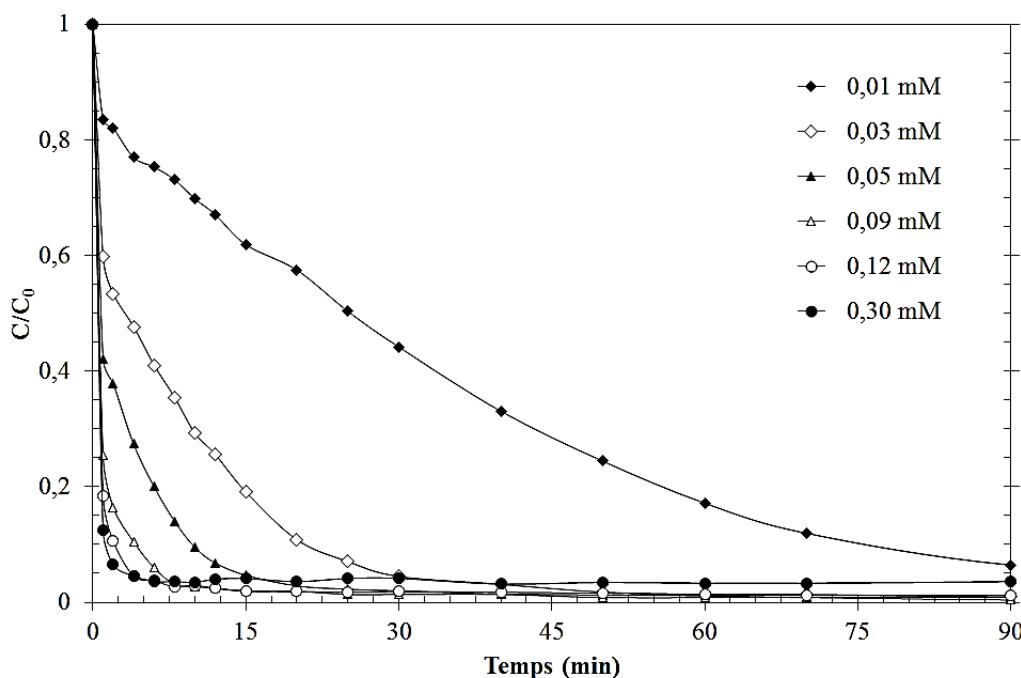


Figure II-10 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01-0,3 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr.min}^{-1}$).

Les résultats présentés sur cette Figure montrent que la présence de Fe (II), même en faible concentration (0,01 mM), permet l'élimination d'une grande partie de l'OG (55,83 % après 30 min d'oxydation). Ainsi, la cinétique de dégradation de l'OG s'est considérablement améliorée avec l'élévation de la concentration en Fe (II) jusqu'à un maximum égale à 0,12 mM.

L'efficacité de l'oxydation a été vigoureusement améliorée de 55,83 % à 98,12 %, après 30 min d'oxydation, lorsque la concentration en Fe^{2+} s'accroît de 0,01 à 0,12 mM. Ceci pourrait être dû à une production importante en radicaux hydroxyles issus de la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ; (équation II-3).

Aucune amélioration de l'efficacité de dégradation de l'OG n'a été observée pour des concentrations en Fe^{2+} supérieures à 0,12 mM. Plusieurs études [39,45, 58-60] publiées dans la littérature ont révélé que ces effets néfastes sont dues à des quantités excessives de catalyseur peuvent être attribués à d'autres réactions indésirables et compétitives qui consomment les radicaux hydroxyles par réaction avec les ions de fer en excès, ce qui nuit à la vitesse de dégradation du colorant. La constante cinétique de la réaction des HO^\bullet sur le Fe^{2+} a été étudiée par plusieurs auteurs [61]. Elle est de l'ordre de $10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les ions ferreux pour donner des ions ferriques selon la réaction (II-15). Les ions ferreux se comportent dans ce cas comme des piégeurs de radicaux hydroxyles.



De plus, la légère baisse du rendement à une concentration de 0,3 mM en Fe^{2+} peut s'expliquer par le fait que le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, se transforme rapidement en $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Üstün et al [62] ont étudié la dégradation de l'acide indole-3-butyrique en solution aqueuse à 0,5 mM, par le procédé Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et le procédé Fenton-*like* ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Ils ont conclu que la cinétique de la phase initiale de la réaction, correspondante aux 5 premières minutes, est bien différente selon le réactif utilisé. La constante de vitesse de dégradation est en effet presque deux fois plus élevée pour le système ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Cependant, après les 5 premières minutes de réaction, le mécanisme réactionnel est indépendant du système choisi car Fe^{3+} prédomine dans les deux cas.

Après deux heures de traitement les rendements de dégradation de l'OG par le réactif de Fenton dépassent les 96%. On peut donc conclure qu'une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Chan et al [63] qui ont également observé que pour une même concentration en atrazine une augmentation de la concentration en ions ferreux accélère la cinétique d'oxydation du pesticide. Ils expliquent ce résultat par le fait que les radicaux HO^\bullet non consommés par le pesticide sont alors piégés par Fe^{2+} en excès. De même Edelahi [64] a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation de la concentration du Fe^{2+} et H_2O_2 qui peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles.

II.3.1.6 Effet de la concentration initiale en H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'un oxydant dans le procédé Fenton. La dégradation de l'OG a été examinée pour des concentrations en H_2O_2 comprise entre 0,008 et 1,5 mM. La Figure II-11 montre l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de l'OG.

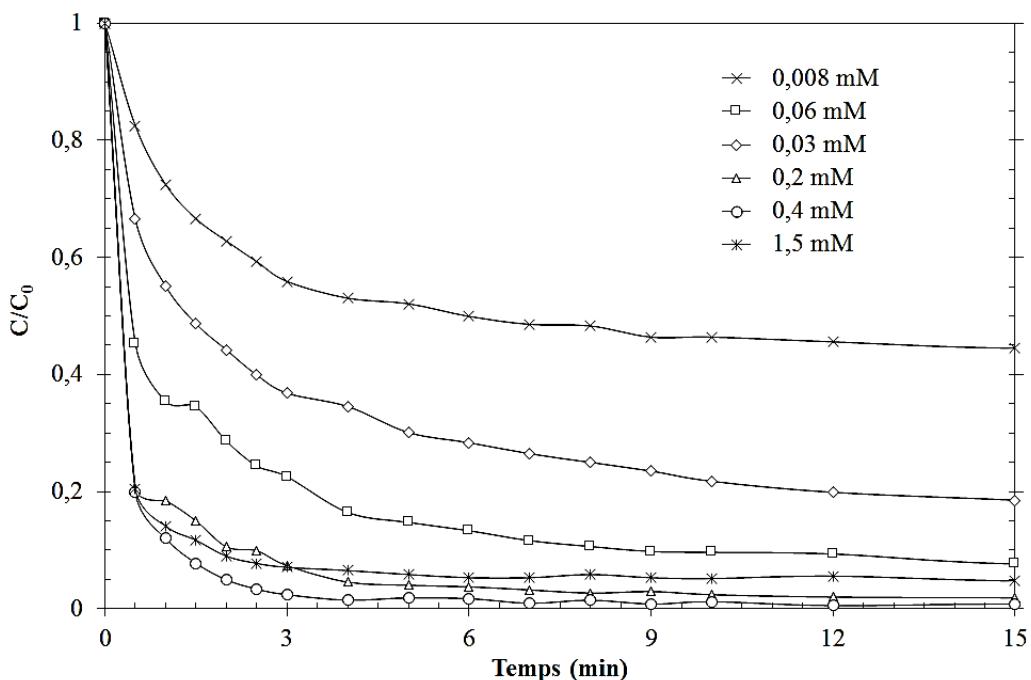


Figure II-11 : Effet de la concentration initiale de l' H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,008\text{-}1,5 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

D'après la Figure II-11, il apparaît nettement que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 accroît la vitesse de dégradation de l'OG et en même temps améliore le rendement de dégradation. L'OG subit une dégradation plus importante avec une concentration en H_2O_2 égale à 0,4 mM (99,59 %) qu'avec une concentration de 0,008 mM (55,49 %) après 20 minutes de traitement. Ceci paraît normal, puisque l'élévation de la concentration en H_2O_2 accroît le taux de production des radicaux hydroxyles selon la réaction II-3 [65], et augmente par conséquent la probabilité de rencontre des molécules du colorant avec les radicaux hydroxyles libres.

L'élimination de l'OG nécessite seulement un temps de 40 min en présence de 0,4 mM de H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène est la source des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation de la matière organique. Une faible concentration en H_2O_2 de 0,008 mM ne permet d'oxyder que 56% de colorant. Ce fait pourrait être expliqué par une production insuffisante en radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel [66].

En outre, l'apport plus élevé en H_2O_2 n'améliore pas la vitesse de dégradation. Le rendement de dégradation est resté presque inchangé ou même a diminué. Une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 (réaction II-16).



La réaction II-16 montre la génération du radical hydroperoxyde HO_2^\cdot dans le milieu réactionnel. Bien que HO_2^\cdot favorise les réactions radicalaires en chaîne et est un oxydant efficace. Son potentiel d'oxydation est très inférieur à celui de HO^\cdot . Les radicaux

hydroperoxydes sont beaucoup moins réactifs et ne contribuent pas à la dégradation oxydative des substrats organiques, issus seulement des réactions avec HO[•].

En dehors de cette réaction (II-16), il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux-mêmes donnant du peroxyde d'hydrogène (réaction II-17). Da Pozzo et al [67], ajoutent cette réaction comme facteur limitant du système. Elle a une constante cinétique, $k = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles des réactions des radicaux hydroxyles sur les composés organiques.



Des remarques similaires ont été rapportées par d'autre travaux [39, 40] dans le cas d'oxydation de composés organiques tels que le phénol, le chlorophénol, l'altrazine et les colorants. Ceux-ci ont montré que l'augmentation de H₂O₂ n'accélère pas la vitesse de réaction, mais elle ne fait qu'accroître le rendement de disparition des polluants.

II.3.1.7 Effet de la concentration initiale du colorant

Les concentrations des colorants dans les rejets industriels varient au fil des saisons et des modes. Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'oxydation par le réactif de Fenton, des solutions d'OG à différentes concentrations de 0,02 à 0,1 mM ont été traitées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-12.

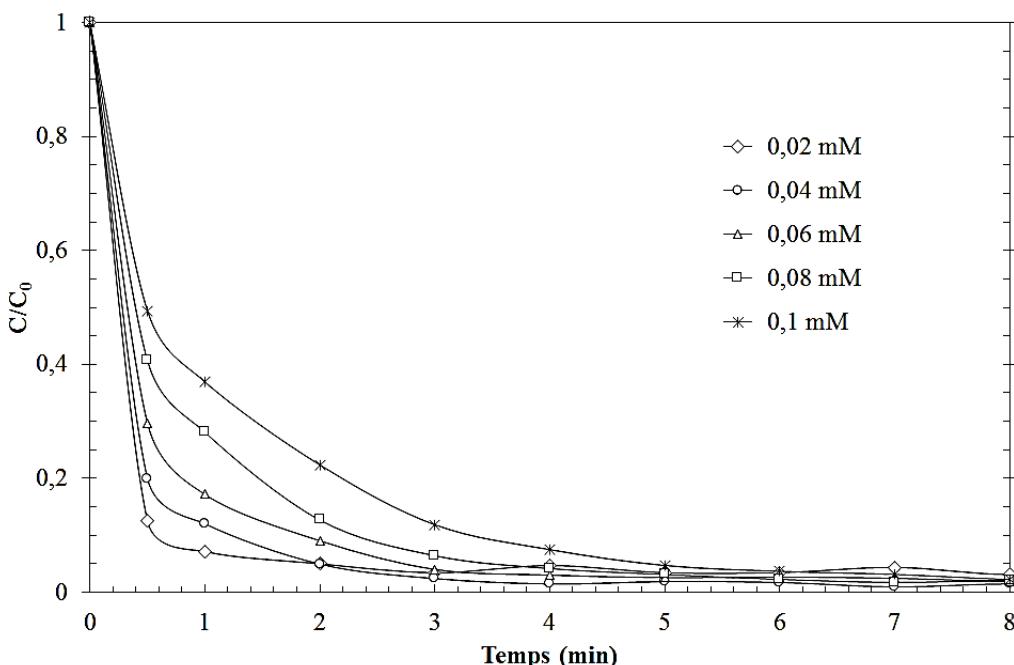


Figure II-12 : Effet de la concentration initiale d'OG sur la cinétique de dégradation
(Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,02-0,1 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$;
 $\text{pH} = 3,5$; $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cette Figure montre une diminution significative de la concentration du colorant par le procédé Fenton lors des premières minutes. Le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Cette action peut être attribuée au phénomène de compétition entre la molécule mère du colorant et les sous-produits issus de la

dégradation de l'OG par les radicaux HO[•] à cause de leur non-sélectivité. De plus la durée de vie des HO[•] étant très courte, elle est estimée à 10⁻⁹ s. Par conséquent, le taux de dégradation est essentiellement limité par le taux de formation et la durée de vie des HO[•].

Aussi, L'augmentation de la concentration du colorant entraîne une augmentation du nombre de molécules de l'OG, d'autre part, la concentration des radicaux HO[•] produites dans la solution reste la même. Par conséquent, le rendement de dégradation de l'OG baisse avec l'augmentation de la concentration en colorant [40].

L'élimination du colorant est achevée après 20 minutes de traitement, des rendements de dégradation de 99,86, 99,21, 99,39 et 99,31% sont atteint pour des concentrations initiales en OG de 0,04, 0,06, 0,08 et 0,1 mM respectivement. Ces résultats prouvent que l'élimination de l'OG par le procédé Fenton dépend des concentrations initiales des réactifs et du colorant.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec la littérature. Hameed et al [68] ont montré que pour des concentrations en [H₂O₂] et [Fe²⁺] constantes, en raison d'une concentration plus élevée du vert de malachite, la dégradation ralentie considérablement. Samar et bouasla [30] ont rapporté des résultats similaires lors de la dégradation de methyl violet 6B par le réactif de Fenton. D'autres résultats semblables ont été rapportés par Sun et al [39] qui ont étudié la dégradation de l'Amido black 10B.

II.3.2 Suivi de la dégradation de l'OG par spectrophotométrie UV-visible

Les échantillons de l'OG traités sont analysés par spectrophotométrie UV-visible dans le domaine de longueur d'onde allant de 200 à 600 nm. La Figure II-13 représente les changements dans les spectres d'absorption UV-visible du colorant en fonction du temps de traitement par le réactif de Fenton.

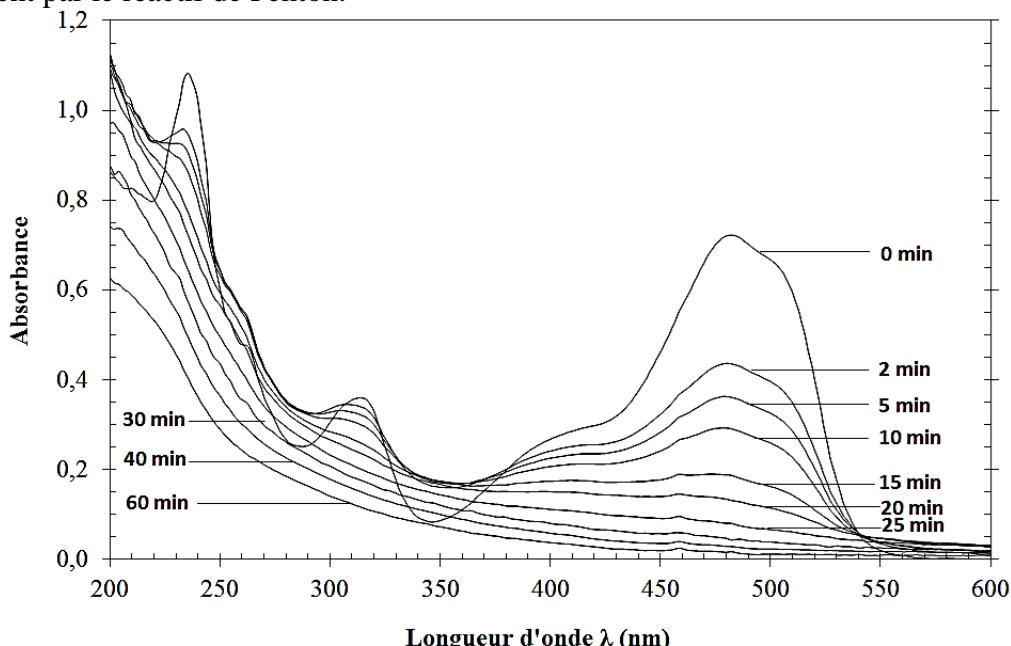


Figure II-13 : Changements dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG au cours de traitement par le réactif de Fenton (Conditions expérimentales : [OG]₀ = 0,04 mM ; [Fe²⁺]₀ = 0,12 mM ; [H₂O₂]₀ = 0,4 mM ; T = 30 ± 1 °C ; pH = 3,5 ; V_{agitation} = 240 tr.min⁻¹).

A partir de ces spectres, il apparaît qu'avant oxydation, le spectre UV-visible de l'OG est caractérisé par une bande principale dans la région visible, avec un maximum d'absorption à 482 nm. Cette bande d'absorption est observée en raison des transitions $n \rightarrow \pi^*$ correspondant au chromophore contenant la liaison azoïque (-N=N-). De plus, on remarque la présence de deux autres bandes dans la région de l'ultraviolet situées à 235 et 314 nm. Ces pics sont attribués à l'absorption des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ liées au noyau benzénique et l'anneau de naphtalène. Il est rapporté que la longueur d'onde d'absorption de l'anneau de naphtalène est supérieure à celle du noyau benzénique [39].

Après une période de traitement, nous avons noté une diminution rapide du maximum d'absorption de l'OG situé à 482 nm. Ceci montre une consommation du substrat, grâce à la participation des radicaux HO[•], produits par le réactif de Fenton. Cela démontre une dégradation rapide de l'OG en raison de la destruction de la structure conjuguée du colorant.

Les pics d'absorption dans la région ultraviolette à 314 et 235 nm ont également subi une diminution progressive, ce qui indique que l'anneau du naphtalène et le noyau benzénique ont été détruits. En outre, le taux de diminution dans la région ultraviolette à 315 et à 235 nm est inférieur à celui du pic d'absorption à 482 nm. Ces résultats indiquent que le radical HO[•] attaque principalement les groupements azoïques qui sont caractérisés par des énergies d'absorption des transitions $n \rightarrow \pi^*$ inférieures à celles des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [40].

D'après les résultats précédents, la suppression des bandes caractéristiques de l'OG est considérée comme une évidence de la dégradation du colorant et ses intermédiaires par le système Fenton. Afin de confirmer ces observations la mesure de la DCO au cours de traitement s'avère nécessaire.

II.3.3 Suivi de la DCO

La pollution organique se définit de manière classique par la Demande Chimique en Oxygène (DCO). La mesure de la DCO permet d'apprécier la totalité des matières oxydables. La dégradation du colorant a été étudiée par la mesure de la DCO au cours du traitement d'une solution de l'OG (0,04 mM) par le procédé Fenton, pour pouvoir conclure s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ. L'évolution de la concentration de l'OG ainsi que la DCO en fonction du temps sont présentés sur la Figure II-14.

Les résultats indiqués sur la Figure II-14 montrent nettement l'efficacité du traitement par le procédé Fenton. La valeur de la DCO est en diminution continu au cours du traitement. Mais l'élimination complète de l'OG, ne mène pas à une oxydation complète de la charge organique contenue dans la solution. Un rendement d'oxydation relativement important de l'ordre de 79,6% est atteint après 40 minutes de traitement. Donc la minéralisation complète, en terme de DCO, du colorant étudié par le procédé Fenton nécessite un temps de traitement nettement supérieur à celui obtenu pour sa dégradation complète. Car les produits intermédiaires de l'OG produits lors du traitement sont difficiles à oxyder tels que les acides carboxyliques.

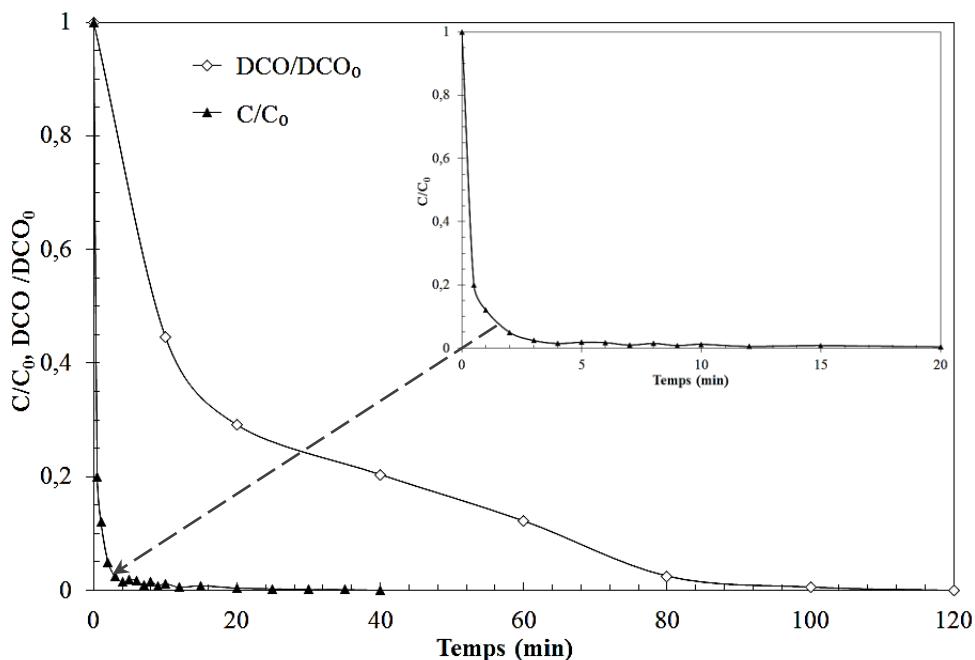


Figure II-14 : Dégradation et variation de la DCO d'une solution de l'OG lors du traitement par le réactif de Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[H_2O_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $pH = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

Une minéralisation quasi complète a été observée après 120 minutes de traitement, en raison de la structure simple et de la liaison azoïque (-N=N-). Ce résultat, est une bonne démonstration qualitative et quantitative de l'efficacité de traitement par le procédé Fenton.

De nombreux travaux ont clairement démontré l'aptitude du procédé Fenton à dégradé une large variété de polluants notamment les colorants azoïques, Meriç et al [69] ont indiqué que la dégradation du colorant azoïque Réactive Black 5 est de 84% après 20 minutes de traitement par le procédé Fenton.

II.3.4 Dégradation de l'OG dans différentes matrices naturelles

Les grandes usines textiles du monde sont situées dans l'Est comme dans beaucoup de pays d'Afrique pour des raisons économiques et du faible coût de main-d'œuvre. Bien que des observations montrent qu'elles sont très polluantes, il n'y a ni données sur l'effet de leur pollution dans les milieux naturels, ni d'étude toxico-écologique [68]. De plus, il est bien connu dans l'industrie textile, pour accélérer ou augmenter la fixation des colorants sur les fibres, il est nécessaire d'utiliser une concentration élevée en électrolyte dans le bain de teinture pour diminuer la barrière, charge négative, entre la cellulose et les colorants anioniques [70].

Pour les eaux fortement chargées en colorants et en dérivés tensioactifs, les usines ont du mal à réaliser leur traitement à cause du coût élevé des réactifs et des équipements ou bien de la nécessité d'un traitement spécifique. Ces polluants spécifiques peuvent réduire le pouvoir d'autoépuration du milieu récepteur et mettent en péril la vie des microorganismes. Les effluents sont peu ou pas traités avant leur évacuation. Ils sont généralement colorés et caractérisés par une forte salinité.

Nous avons essayé de traiter une eau naturelle chargée par l'OG afin d'évaluer l'effet du milieu naturel sur l'efficacité de la dégradation du colorant par le procédé Fenton. Deux différentes eaux naturelles ont été choisies pour mener ces essais. Une eau de source naturelle dont les caractéristiques sont les suivantes : Ca^{2+} : 57,9 mg.L⁻¹, Mg^{2+} : 16,3 mg.L⁻¹, Na^+ : 12 mg.L⁻¹, K^+ : 0,5 mg.L⁻¹, SO_4^{2-} : 31 mg.L⁻¹, HCO_3^- : 210 mg.L⁻¹, Cl^- : 15 mg.L⁻¹, NO_3^- : 8 mg.L⁻¹, pH : 7,6, salinité : 300 mg.L⁻¹. L'eau de mer ayant une salinité élevée (~35 g.L⁻¹) et une composition suivante : Na^+ : 11 g.L⁻¹, Mg^{2+} : 1,3 g.L⁻¹, Ca^{2+} : 0,4 g.L⁻¹, Cl^- : 20 g.L⁻¹, SO_4^{2-} : 3 g.L⁻¹. La Figure II-15 montre la dégradation comparative de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source naturelle et l'eau de mer.

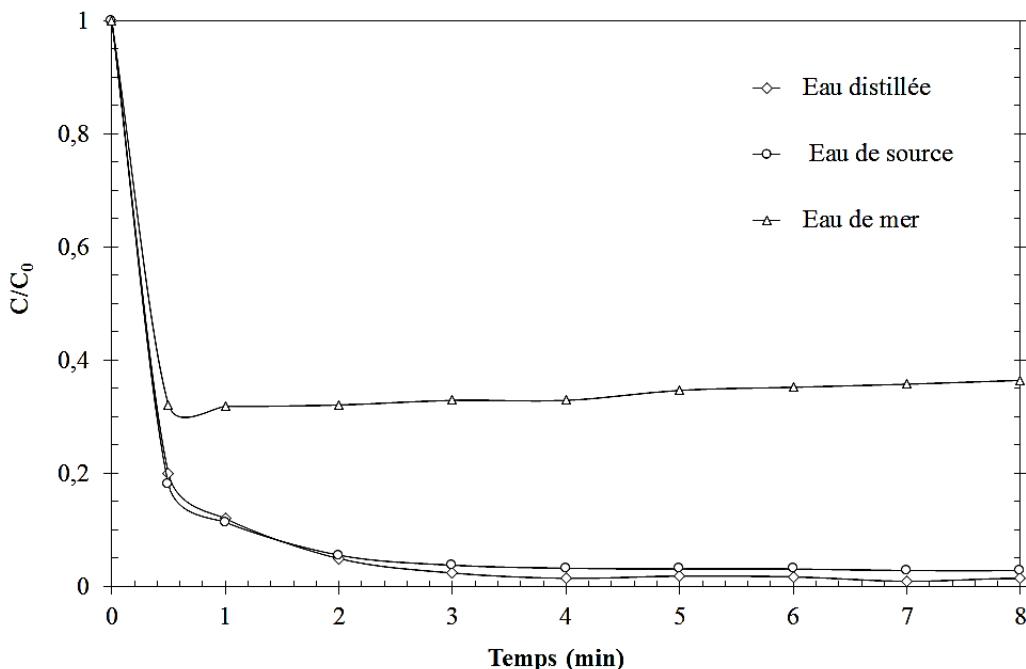


Figure II-15 : Dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source naturelle et l'eau de mer par le réactif de Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

D'après la Figure II-15, la dégradation de l'OG dans l'eau de source naturelle n'a pas été affectée lors des premières minutes du traitement. Elle est légèrement inhibée par la suite, même après 20 minutes de traitement. La destruction du colorant n'était pas complète (98 %). En comparant la dégradation de l'OG dans l'eau distillée avec celle dans l'eau de mer, nous remarquons que la dégradation est inhibée dès les premières minutes, seulement 62% du colorant ont été éliminé. Cette inhibition de la dégradation dans les matrices naturelles est peut être dûe à la présence de sels qui peuvent complexer le fer et piéger les radicaux hydroxyles [40].

Pour expliquer l'inhibition de la dégradation de l'OG dans l'eau de mer et afin de vérifier l'impact des sels inorganiques sur le traitement par le système Fenton, on a procédé à une série d'expériences où nous avons ajouté différentes concentrations de sulfate de sodium (Na_2SO_4), de nitrate de sodium (NaNO_3), de chlorure de sodium (NaCl) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) séparément au mélange réactionnel. La dégradation de l'OG a été étudiée

dans les conditions optimisées. Ces anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et PO_4^{3-}) sont naturellement présents à différentes concentrations dans les eaux contaminées.

La destruction de l'OG en présence de 0 à 2 g.L⁻¹ de Na_2SO_4 a été examinée pour une concentration en OG de 0,04 mM, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-16.

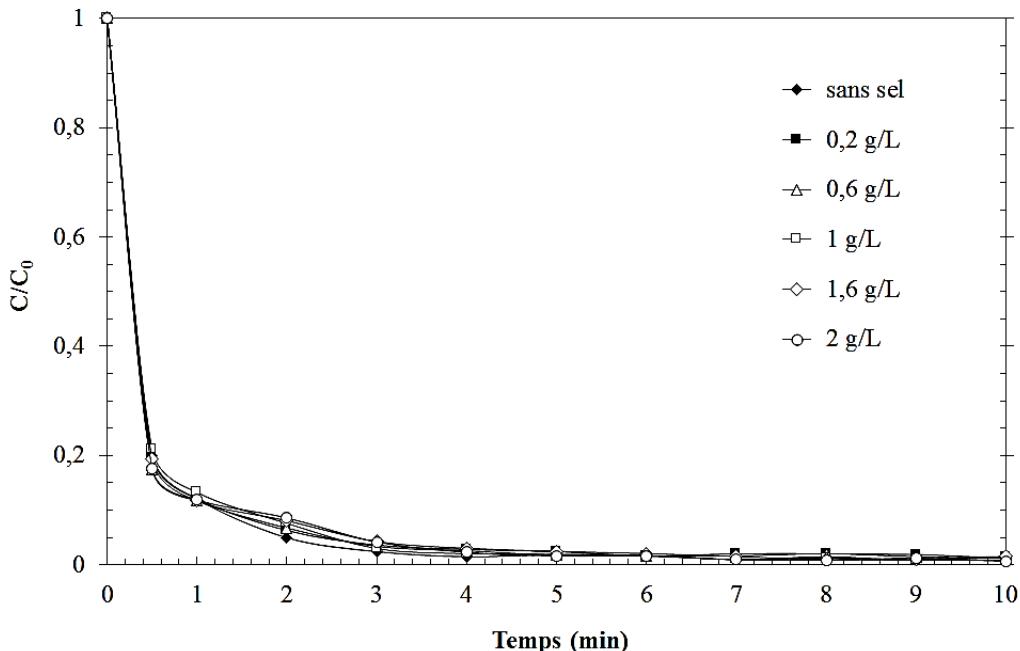


Figure II-16 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en Na_2SO_4 (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

L'examen de cette Figure montre que la présence des sulfates jusqu'à 2 g.L⁻¹ n'affecte pas la cinétique de dégradation du colorant par le procédé Fenton. Un résultat similaire a été également observé dans la dégradation du bleu 2B et du rouge 12B en solution aqueuse en utilisant le réactif de Fenton par Malik et Saha [71]. La réaction entre les ions SO_4^{2-} et le radical HO^\cdot peut produire des radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) (réaction II-18) et des ions peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [72]. Le pouvoir d'oxydation des radicaux sulfate (2,60 V) est approximativement égal à celui du radical HO^\cdot (2,80 V) [73]. Pour cette raison, la cinétique et le rendement de dégradation du colorant n'ont pas été affectés en présence du Na_2SO_4 .



La Figure II-17 montre l'influence de la présence du nitrate de sodium (NaNO_3) dans le milieu réactionnel sur la destruction de l'OG par le procédé Fenton. A partir de cette figure, il est observé que le nitrate de sodium présente un effet similaire au sulfate de sodium sur la dégradation. Les ions nitrates ne présentent aucun effet significatif sur l'élimination de l'OG pour les quantités ajoutées à la solution. Les ions nitrates ne sont pas connus pour former des complexes avec les ions ferreux ou ferriques [74].

Généralement, il y a deux raisons pour lesquelles NO_3^- n'a pas d'effet sur la dégradation du colorant. Les ions NO_3^- ne formeront pas de complexes avec les ions ferreux et ferriques,

donc la réaction entre les ions ferreux ou ferriques et le peroxyde d'hydrogène n'est pas supprimée. De plus, les ions NO_3^- ne réagiront pas avec les radicaux hydroxyles, donc le taux de dégradation du colorant n'est pas inhibé [74].

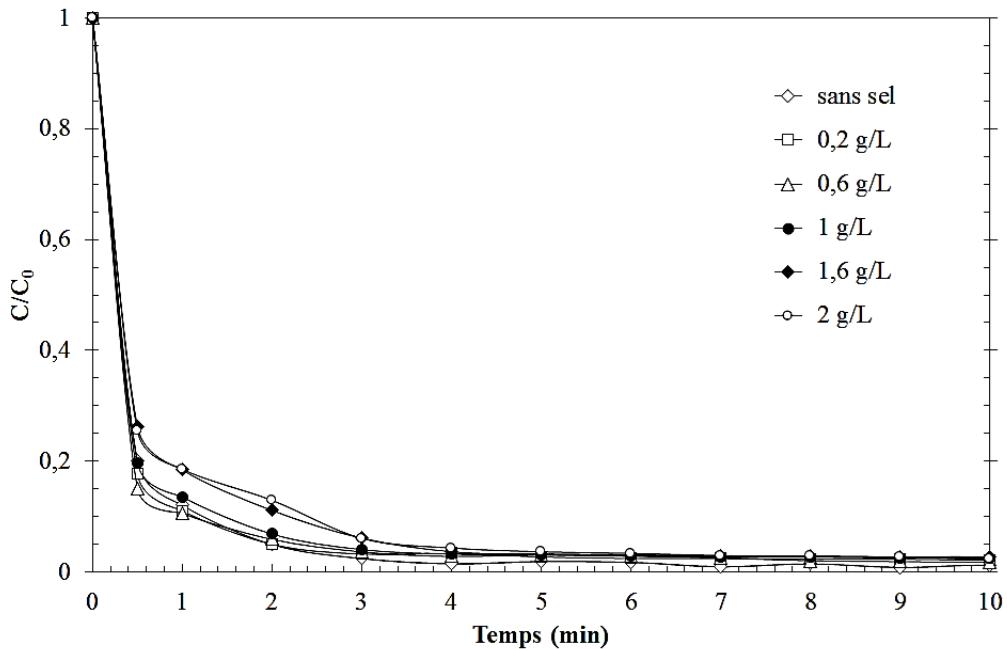


Figure II-17 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en NaNO_3 (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

Les impacts de la présence de chlorure de sodium (NaCl) sur la dégradation de l'OG ont été étudiés. La Figure II-18 indique que la réaction de Fenton est extrêmement sensible aux ions chlorures présents dans la solution.

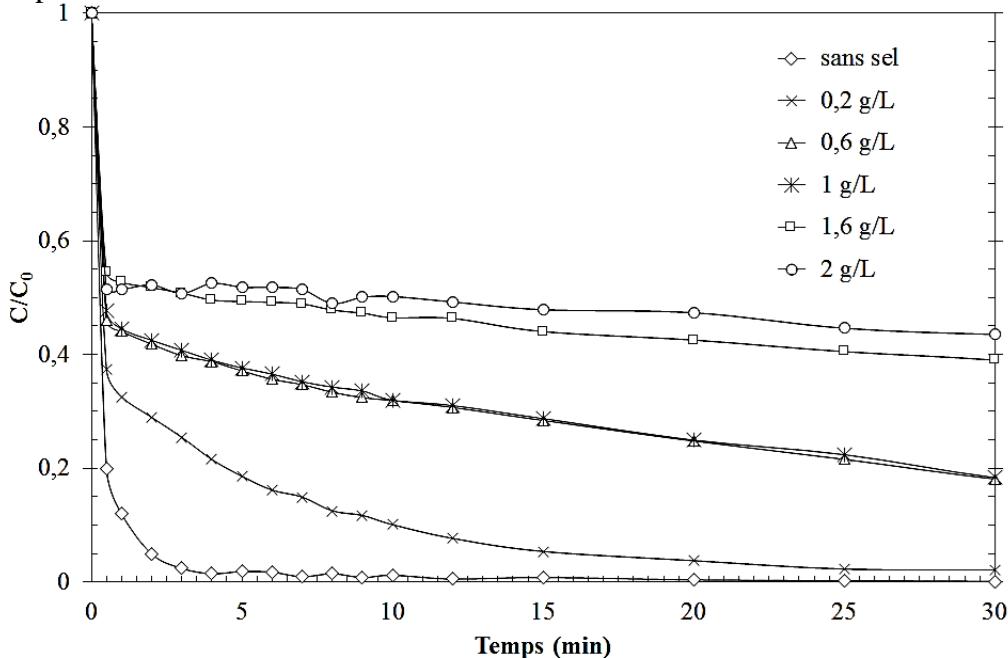


Figure II-18 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en NaCl (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$).

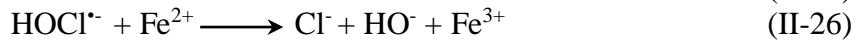
D'après la Figure II-18 on a observé une légère diminution de 100 % à 98,78 % après 40 minutes de réaction en présence de 0,2 g.L⁻¹ de NaCl. Cette baisse se poursuit fortement avec l'ajout de NaCl, le rendement de dégradation atteint 60% en raison de l'augmentation de la concentration de NaCl à 2 g.L⁻¹, environ 40% d'efficacité a été perdue. Alshamsi et al [75] et Tunç et al [40] ont rapporté que les ions chlorures diminuent l'efficacité de la destruction du Cristal Violet et Acid Rouge 66 et Direct Blue 71.

L'impact négatif de NaCl sur la dégradation du colorant par le réactif Fenton peut s'expliquer par les réactions de complexation du fer (réaction II-19 à II-23). Ces réactions peuvent influer sur la répartition du fer libre et son activité avec le peroxyde d'hydrogène [74].



En revanche, Truong et al [76], ont rapporté que le chlоро-complexe FeCl⁺ (réaction II-19) est caractérisé par une réactivité identique à celle des ions ferreux libres lors de la réaction globale avec H₂O₂. On peut suggérer qu'en présence d'ions chlorures la dégradation du colorant est inhibée car la régénération des ions ferreux est empêchée par formation de complexes ferriques.

Les ions chlorures interagissent avec les radicaux hydroxyles et entrent en compétition avec la matière organique, ce qui inhibe la décomposition du colorant et ralentissent l'oxydation de l'OG (réaction II-24 à II-27). Divers radicaux inorganiques chlorés (Cl[•], HOCl^{•-}, Cl₂^{•-}) peuvent se former [76]. Ces radicaux sont moins réactifs avec les solutés organiques que HO[•].



Un retard similaire lors de l'addition de chlorure de sodium a été signalé en ozonation [77], UV/ H₂O₂ [78] et UV/TiO₂ [79]. Une autre explication possible est que l'addition de sels tels que le chlorure de sodium est supposé augmenter le degré d'agrégation des colorants ioniques dans l'eau, qui est connu par "l'effet d'ion commun" [72].

Comme l'ion majeur présent dans l'eau de mer est l'ion chlorure, l'inhibition de la dégradation de l'OG dans l'eau de mer peut être expliquée par l'effet inhibiteur associé aux ions chlorures.

La concentration des ions phosphates dans l'eau de mer est voisine de 1 μmol.L⁻¹. Dernièrement, une seconde source d'origine humaine s'est ajoutée au cycle du phosphore, cette source produit entre 3 et 200 Kg de phosphore par an et par hectare dans les pays industrialisés. L'effet de la présence du dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄ dans le milieu réactionnel lors du traitement de l'OG par le réactif de Fenton a été examiné pour des

concentrations comprises entre 0 et 2 g.L⁻¹. La Figure II- 19 présente l'effet de la présence des ions phosphate sur la destruction du colorant.

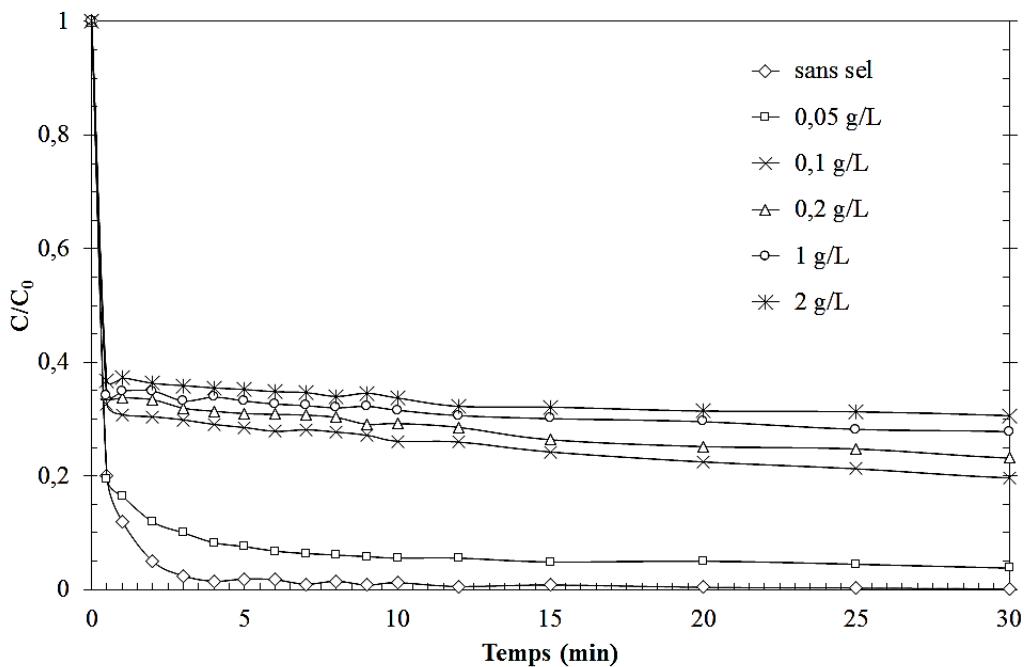
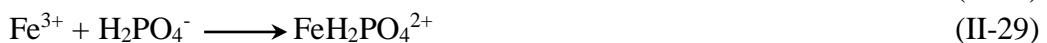


Figure II-19 : Variation de la cinétique de dégradation de l'OG par le procédé Fenton en fonction de la concentration en KH₂PO₄ (Conditions expérimentales : [OG]₀ = 0,04 mM ; pH = 3,5 ; [Fe²⁺]₀ = 0,12 mM ; [H₂O₂]₀ = 0,4 mM ; T = 30 ± 1 °C ; V_{agitation} = 240 tr.min⁻¹).

Sur la Figure II-19, on remarque que les ions phosphates ont un effet négatif sur le rendement de destruction de l'OG. Lorsque le KH₂PO₄ est introduit dans le réacteur, l'efficacité d'enlèvement du colorant diminue de 100 à 71,4%. Le rendement de dégradation en présence de 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,6 ; 1 et 2 g.L⁻¹ de dihydrogénophosphate, est de 100 ; 96,6 ; 82,3 ; 79 ; 73,1 ; 74,3 ; 74,1 et 71,4% respectivement après 40 minutes de traitement. L'effet de l'inhibition du dihydrogénophosphate augmente avec l'augmentation de la concentration en KH₂PO₄ de 0 à 2 g.L⁻¹.

Les formes des ions phosphates prédominantes en solution dépendent du pH. Le diagramme de distribution du phosphate en fonction du pH, montre que lorsque le pH est compris entre 2,1 et 6,7 les ions phosphates existent principalement sous la forme H₂PO₄⁻ [80]. Ces ions peuvent complexés les ions ferreux et ferriques (réaction II-28 et II-29). Ces complexes limitent la répartition du fer dans le milieu réactionnel et influent sur leur réactivité avec le peroxyde d'hydrogène [74].



Par conséquent, les ions ferreux existent principalement sous la forme FeH₂PO₄⁺ au début de la réaction Fenton. Cette forme peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène et produire des radicaux hydroxyles. Toutefois, dans une deuxième étape, l'oxydation de l'OG devient lente et difficile à cause de la formation des complexes ferriques FeH₂PO₄²⁺ qui sont non réactifs ou réagissent lentement avec le peroxyde d'hydrogène [74, 81]. Ceci montre qu'en

présence d'ions hydrogénophosphates la dégradation du colorant diminue parce que les ions ferreux ont été piégés par formation de complexes ferriques non actifs avec l'ion hydrogénophosphate. Également, ces derniers entrent en compétition avec les molécules de l'OG et les radicaux hydroxyles, ce qui retarde la dégradation du colorant.

La diminution de l'efficacité de dégradation de l'OG à une concentration de 0,04 mM en présence d'ions phosphates est semblable à celle obtenue par Ratanatamskul et al [74] qui ont étudié l'effet inhibiteur des ions inorganiques sur la dégradation de 10 mM de nitrobenzène par le procédé Fenton à lit-fluidisé. Siedlecka et al [80] ont indiqué que la dégradation de méthyl tert-butyl éther (0,5 mM) est fortement inhibée en présence des ions phosphates.

La Figure II-20 regroupe l'effet de différents sels (2 g.L^{-1}) examiné au cours de cette étude sur le rendement d'élimination de l'OG. Il semble que tous les anions étudiés affectent la dégradation de l'OG, mais à des niveaux différents.

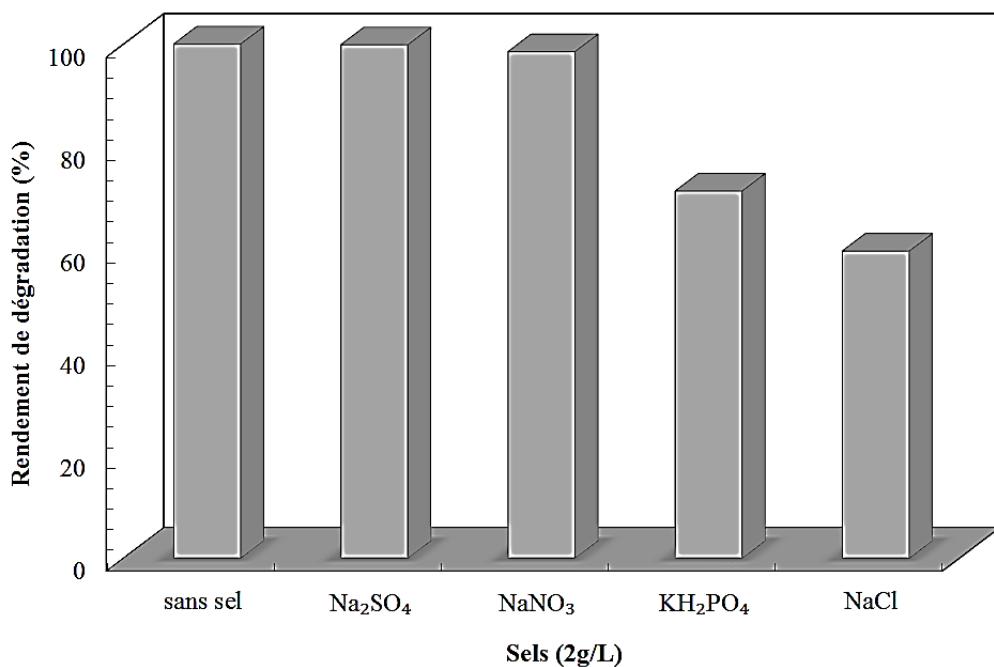


Figure II-20 : Effet des ions inorganiques sur la dégradation de l'OG par le procédé Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,12 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$; $[\text{sel}]_0 = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $T = 30 \pm 1^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 3,5$; $V_{\text{agitation}} = 240 \text{ tr.min}^{-1}$).

Ces résultats montrent que l'effet d'inhibition du sulfate et nitrate sur la dégradation du colorant n'est pas important dans cette étude. Les effets des ions inorganiques sur la dégradation de l'OG par procédé Fenton ont montré que les ions chlorures et les dihydrogénophosphate avaient un effet d'inhibition plus marqué sur la dégradation du colorant. Merouani [82] a indiqué que la diminution du rendement de dégradation en présence des ions inorganiques est causée par l'effet d'agrégation des colorants ioniques dans l'eau suite à l'effet d'ion commun. Généralement, la dissolution des colorants dans l'eau dépend principalement de leur agrégation et de leur ionisation. L'agrégation augmentée par les sels inorganiques peut limiter de manière significative la solubilisation et l'ionisation des colorants, en particulier les colorants solubles dans l'eau. Cependant, les ions sulfates et nitrates ne possèdent aucun effet d'inhibition. Le

classement des ions inorganiques selon leur degré d'inhibition est le suivant : $\text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-}$. On peut conclure que la réaction de Fenton est extrêmement sensible aux anions. Les ions chlorures affectent sérieusement la capacité du système Fenton à oxyder l'OG.

L'eau de mer contient l'ensemble de tous ces anions inorganiques avec des concentrations élevées. La présence des sels inorganiques renforce l'effet inhibiteur. Dong et al [72], ont effectué la dégradation d'un colorant azoïque (Blue Réactive MS) en présence d'un mélange à 5 g.L⁻¹ de chlorure de sodium et de sulfate de sodium. L'étude montre que l'efficacité de dégradation en présence de sels mixtes, comme dans le cas de l'eau de mer, est inférieure à celle obtenue en présence de chlorure de sodium seul à la même concentration. On peut conclure alors que la présence d'un mélange de sels inorganiques a une influence négative plus grande sur la dégradation des colorants azoïques. Cela peut être expliqué par l'augmentation de l'effet d'ion commun dans le cas des sels combinés.

Conclusion

L'étude réalisée au cours de ce chapitre affirme l'efficacité du traitement des eaux polluées par des colorants de textile par le réactif de Fenton. Ce procédé a été appliqué à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques, en l'occurrence l'Orange G (OG). Cette dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter.

La présente étude montre que la vitesse de dégradation est sensiblement affectée par le pH, la température, la concentration initiale en fer, en peroxyde d'hydrogène et en colorant. L'augmentation de la température a un effet positif sur la dégradation de l'OG. La fixation du pH à 3,5 garantie la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans le milieu et empêche la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes. Les capacités du réactif de Fenton sont renforcées par l'élévation de la concentration de Fe²⁺ ou de H₂O₂. Il existe une concentration optimale en Fe²⁺ qui est égale à 0,12 mM pour laquelle l'élimination du colorant est maximale. Toute élévation de la concentration en H₂O₂ au-delà de 0,4 mM ne montre aucune amélioration significative de la dégradation en raison des réactions d'autoinhibition. Dans ces conditions, l'élimination de l'OG est quasi-totale après 40 minutes de traitement.

Une démarche analytique faisant appel à la spectroscopie UV-visible nous a permis de suivre les changements spectrales UV-visible de l'OG en solution aqueuse pendant le traitement par le procédé Fenton. Les résultats enregistrés ont indiqué que le taux de destruction de la liaison azoïque (-N=N-) est plus rapide que celle des composés aromatiques. La dégradation en termes de DCO confirme la minéralisation du colorant par l'action des radicaux hydroxyles. Aussi, l'élimination totale du colorant ne signifie pas son enlèvement total, un rendement d'oxydation de 79% est atteint après 40 minutes de traitement. La DCO de la solution aqueuse est complètement nulle après 120 minutes de traitement. C'est à cause de la formation des produits intermédiaires difficiles à oxydé lors du traitement de l'OG tels que les acides carboxyliques qui rend le temps de traitement lent.

Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent une différence significative entre la dégradation dans l'eau de mer et celle dans l'eau distillée et de source. Dans l'eau de

mer la dégradation de l'OG par le réactif de Fenton est effectivement inhibée, mais pas complètement. La dégradation du colorant par le procédé Fenton est gênée par la présence d'ions inorganiques. L'étude de la dégradation du polluant en présence de quelques anions inorganiques a été examinée. Les ions chlorure et hydrogénophosphate ont un effet inhibiteur sur la dégradation de l'OG. Cet effet peut être surmonté en prolongeant le temps de réaction si la concentration en ions chlorure ou bien en ions hydrogénophosphate est faible. Les ions sulfate et nitrate n'ont aucun effet sur la dégradation de l'OG par le procédé Fenton.

Références bibliographiques

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Science*, 24, 2011, 209-238.
- [2] H. Zollinge, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 67, 1992, 385-386.
- [3] C. Galindo, Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂, Thèse de doctorat, Université de Mulhouse, 1998, France.
- [4] H. Ben Mansour, R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, k. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira, In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 2009, 489-495.
- [5] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 455-461.
- [6] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 1986, 479-491.
- [7] M.A. Brown, S.C. Devito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 1993, 249-324.
- [8] K.T. Chung, E.G. Fulk, A.y. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Applied and Environmental Microbiology*, 42, 1981, 641-648.
- [9] R. Ganesh, G.D. Boardman, D. Michelsen, Fate of azo dye in sludges, *Water Research*, 28, 1994, 1367-1376.
- [10] IARC, International Agency for research on Cancer. World Health organization, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 29, 1982.
- [11] F. Rafii, J.D. Hall, C.E. Cernigalia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract, *Food and Chemical Toxicology*, 35, 1997, 897-901.
- [12] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [13] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry*, 14, 2007, 761-766.
- [14] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl₄, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 2007, 253-258.

- [15] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 1996, 18–26.
- [16] C.A. Murray, S.A. Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo Fenton's processes, *Chemosphere*, 54, 2004, 1017-1023.
- [17] M.J. Liou, M.C. Lu, J.N. Chen, Oxidation of explosives by Fenton and Photo-Fenton processes, *Water Research*, 37, 2003, 3172-3179.
- [18] Z.M. Li, P.J. Shea, S.D. Comfort, Nitrotoluene destruction by UV- catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere*, 36, 1998, 1849-1865.
- [19] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere*, 66, 2007. 841-848.
- [20] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, 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*, 610, 2007, 75–84.
- [21] A. Özcan, Y. Şahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan, Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 2008, 718-727.
- [22] M.A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 2000, 475-482.
- [23] E. Brillas, M.A. Oturan, Pesticides : Impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan, J.M. Mouchel, Editors, chapitre 2, 2007, 61-73.
- [24] S. Lin, C. Lin, H. Leu, Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 33, 1999, 1735-1741.
- [25] D.N. Silva, P.J. Zagatto, R. Guardani, C.A. Nascimento, Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 2005, 257-265.
- [26] G. Yardin, S. Chiron, Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin, *Chemosphere*, 62, 2006, 1395-1402.
- [27] X. Zhou, X. Li, X. Chen, Binding, mechanism of Orange G to human serum albumin: Saturation transfer difference-NMR, spectroscopic and computational techniques, *Dyes and Pigments*, 98, 2013, 212-220.
- [28] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2 , ZnO , and desert sand, *Environmental Science and Technology*, 22, 1988, 798-806.

- [29] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal* 80, 2005, 159-164.
- [30] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 593-598.
- [31] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1, 1994, S91-S95.
- [32] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, 55, 2004, 715-723.
- [33] C. Bouasla, M. E-H. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 254, 2010, 35-41.
- [34] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 26, 1992, 944-951.
- [35] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Mechanism and kinetics of the HO[•] radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environmental Science and Technology*, 34, 2000, 2162-2168.
- [36] M.L. Kremer, The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107, 2003, 1734-1741.
- [37] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton like processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 2003, 87-93.
- [38] M.M. Hassan, C.J. Hawkyard, Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 2002, 834-841.
- [39] J-H. Sun, S-P. Sun, G-L. Wang, L-P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 647-652.
- [40] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman, On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 2012, 431-442.
- [41] S. Trabelsi, Studies of landfill leachate treatment by photochemical and electrochemical Advanced Oxidation Process, Application to the depollution of Tunisian landfill leachate

- of "Jebel Chakir", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est et Université de Carthage et Institut Francilien des Sciences Appliquées, 2011.
- [42] C. F. Wells, M.A. Salam, Hydrolysis of ferrous ion: a kinetic method for determination of the Fe(II) species, *Nature*, 205, 1965, 690-692.
- [43] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L.J. Payawan, M. Straub, M. Woerner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 1998, 5542-5550.
- [44] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe (II)/H₂O₂, mechanisms and simulation, *New Journal of Chemistry*, 22, 1998, 263-268.
- [45] C.S.D. Rodrigues, L.M. Madeira, R.A.R. Boaventura, Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 2009, 987-994.
- [46] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigments*, 71, 2006, 236-244.
- [47] J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 2006, 1-84.
- [48] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J.Y. Yoon, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, 33, 1999, 2110-2118.
- [49] Y. Deng, D. J. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Research*, 40, 2006, 3683-3694.
- [50] W.Z. Tang, C.P. Huang, 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, 17, 1996, 1371-1378.
- [51] D. Essoh, J-C. Meledje, N. Ziao, D. Boa, K. P. Kotchi, A. J. Yapo, Étude analytique de la dégradation des tensioactifs anioniques dans l'eau résiduaire de savonnerie par H₂O₂/Fe(II), *Afrique Science*, 08, 2012, 1-10.
- [52] S-S. Lin, M.D. Gurol, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications, *Environmental Science & Technology*, 32, 1998, 1417-1423.
- [53] P. Atkins, *The Elements of Physical Chemistry*, 3^{ème} édition, Presse de l'université d'Oxford, 2000.
- [54] Y. Wu, S. Zhou, F. Qin, K. Zheng, X. Ye, Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 2010, 533-539.

- [55] M. Pérez-Moya, M. Graells, L. del Valle, E. Centelles, H.D. Mansilla , Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol : Analysis and toxicity monitoring, *Catalysis Today*, 124, 2007, 163-171.
- [56] R.L. Kelley, W.K. Gauger, M.S. Srivastava, Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Gas, Oil, Coal, and Environmental Biotechnology III*, 1991, 105-120.
- [57] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science and Technology*, 27, 1993, 2517-2522.
- [58] R. Chen, J.J. Pignatello, Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds, *Environmental Science and Technology*, 31, 1997, 2399-2406.
- [59] J.M. Joseph, H. Destaillats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 2000, 301-307.
- [60] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *Desalination*, 281, 2011, 438-445.
- [61] S. BOUAFIA, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France, et t Saâd Dahlab, 2010, Algérie.
- [62] G.E. Üstün, S.K.A. Solmaz, T. Morsünbül, H.S. Azak, Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 2010, 508-513.
- [63] K.H. Chan, W. Chu, Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *Chemosphere*, 51, 2003, 305-311.
- [64] M.C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2004, France.
- [65] V. Kavitha, K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water Research*, 39, 2005, 3062-3072.
- [66] H. Chenini, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011, Algérie.
- [67] P. Da Pozzo, C. Ferrantelli, E. Petrucci, Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 2005, 391-398.

- [68] T. Randrianantoandro, R. Rakotobe, H. Razafimandimby, H. Rakotondrazaka, L. Raharimalala, T. Rakotonirina, Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera à Antananarivo, Madagascar, Afrique Science, 10, 2014, 45-60.
- [69] S. Meriç, D. Kaptan, T. Ölmez, Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process, Chemosphere, 54, 2004, 435-441.
- [70] M.D. Radovic, J.Z. Mitrovic, D.V. Bojic, M.D. Antonijevic, M.M. Kostic, R.M. Baošić, A.L. Bojic, Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H₂O₂ process, Water SA, 40, 2014, 571-576.
- [71] P.K. Malik, S.K. Saha, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, Separation and Purification Technology, 31, 2003, 241-250.
- [72] Y. Dong, J. Chen, C. Li, H. Zhu, Decolorization of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts, Dyes and Pigments, 73, 2007, 261-268.
- [73] E. Brillas, I. Sires, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, Chemical Reviews, 109, 2009, 6570-6631.
- [74] C. Ratanatamskul, S. Chintitanun, N. Masomboon, M-C. Lu, Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 331, 2010, 101-105.
- [75] F.A. Alshamsi, A.S. Albadwawi, M.M. Alnuaimi, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent, Dyes and Pigments, 74, 2007, 283-287.
- [76] G.L. Truong, J. De Laat, B. Legube, Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, Water Research, 38, 2004, 2384-2394.
- [77] M. Muthukumar, N. Selvakumar, Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, Dyes and Pigments, 62, 2004, 221-228.
- [78] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process, Dyes and Pigments, 62, 2004, 269-275.
- [79] M. Sökmen, A. Özkan, Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 147, 2002, 77-81.
- [80] E.M. Siedlecka, A. Więckowska, P. Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials, 147, 2007, 497-502.
- [81] M.C. Lu, J.N. Chen, C.P. Chang, Effect of inorganic ions on the oxidation of Dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, Chemosphere 35, 1997, 2285-2293.

- [82] D.R Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, Université Lille 1 et Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2011.

Chapitre III

Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé électro-Fenton

Introduction

Depuis la fin du siècle dernier, se pose au niveau mondial le problème de la rareté de l'eau douce. La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [1]. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets domestiques, industriels et l'activité agro-industrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre [2]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau [3]. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économique et politique majeur incitant de nombreux gouvernements à introduire une législation qui prescrit et limite les émissions de polluants. Les réglementations en matière de rejet d'eau usée industrielle sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents.

Les colorants synthétiques apparaissent progressivement comme une classe de substances organiques anthropiques qui posent une menace sérieuse pour l'environnement. Les effluents colorés ne donnent pas seulement une couleur indésirable dans les eaux, mais aussi dans certains cas, sont eux-mêmes composés nocifs et peuvent produire des sous-produits dangereux par oxydation, hydrolyse, ou d'autres réactions chimiques qui ont lieu dans la phase des déchets [4]. Leur présence dans l'eau provoque des phénomènes tels que l'eutrophisation, sous-oxygénéation, couleur et odeur, ainsi que la persistance et la bioaccumulation à long terme [5]. Un effluent coloré de l'industrie textile perçu par l'opinion publique comme polluant dangereux et toxique [1]. En générale, les colorants synthétiques sont réfractaires aux traitements conventionnels en raison de la stabilité chimique, la stabilité photolytique, la résistance aux agressions chimiques et aux bactéries [5-7].

Reconnaissant la gravité de ce problème, il est nécessaire de développer des méthodes effectives pour la dégradation de ces polluants organiques, soit à des composés moins nocifs ou, plus souhaitable, à leur minéralisation complète [8]. Actuellement, il y a une augmentation notable des recherches portant sur le traitement de ce type d'effluent où les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) ont prouvé et montré leur efficacité devant divers polluants réfractaires et biorésistants [2]. Ce sont des techniques qui reposent sur la formation des radicaux hydroxyles, HO^\bullet , ayant un fort pouvoir oxydant qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques [2].

L'oxydation par le procédé Fenton est particulièrement intéressante en raison de sa simplicité, sans l'exigence d'un équipement spécial et sa grande efficacité d'élimination des polluants organiques toxiques et bioréfractaires [9-10]. L'application du réactif de Fenton est limitée et concerne essentiellement l'épuration d'eaux résiduaires industrielles. Les principales limitations de ce système sont la nécessité d'opérer à pH acide, pH voisin de 3, la nécessité d'utiliser des grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues sous forme d'hydroxyde ferrique.

Dans l'intention de développer cette technique de traitements, moins onéreuse et plus adaptée aux composés organiques réfractaires que plusieurs équipes de recherche ont suggéré d'assister le procédé Fenton électrochimiquement ou le procédé électro-Fenton.

Récemment, un intérêt croissant aux technologies électrochimiques on atteint un stade de développement prometteur [11] et peuvent maintenant être utilisés efficacement pour la destruction des matières organiques toxiques et/ou bioréfractaires. Plusieurs recherches ont rapporté que la production électrochimique *in situ* de H₂O₂ peut être utilisée avec succès pour décontaminer les effluents aqueux chargés en polluants émergents réfractaires [8- 12]. Le but de coupler la génération électrochimique de H₂O₂ avec le procédé Fenton est d'améliorer les capacités d'oxydation des deux procédés individuels en un système cohérent et synergétique.

La production électrochimique en continu du réactif de Fenton par réduction simultanée de l'oxygène dissous et des ions ferriques sur la surface d'une cathode fréquemment en feutre de carbone permet la génération *in situ* du radical hydroxyle HO[·]. Par rapport à l'oxydation classique Fenton, l'électro-Fenton a suscité beaucoup d'intérêt [9] puisque ce procédé élimine les coûts et les risques liés au transport et à la manutention de H₂O₂ concentré [9]. De plus, les quantités de sels de fer sont considérablement réduites car le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode [9], ce qui évite l'accumulation de fer dans le milieu et par conséquent l'élimination de la production de boues riche en fer.

Les méthodes électrochimiques offrent de nombreux avantages tels que le faible coût d'exploitation, être respectueux de l'environnement (son réactif principal est un électron), et une forte minéralisation efficace de divers polluants aromatiques, principalement des pesticides, des colorants, des polluants industriels et les produits pharmaceutiques [13-17]. L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier la dégradation d'un colorant azoïque, l'Orange G, en solution aqueuse par le procédé Fenton assisté électrochimiquement (électro-Fenton).

Les expériences ont été réalisées à courant constant dans une cellule électrochimique non divisée munie d'une cathode en feutre de carbone (FC) et d'une anode en platine (Pt). L'influence des principaux paramètres de fonctionnement, tels que l'intensité de courant, la concentration des ions ferreux, le pH de la solution et de la température ont été étudiés. De plus, une étude sur la dégradation de l'Orange G dans divers milieux aqueux acide (sulfate, chlorure et nitrate) a été réalisée. Le traitement par le procédé électro-Fenton et aussi évalué dans des matrices complexes comme les eaux naturelles et de mer.

III.1 Matériel et réactifs

III.1.1 Réactifs

Les différents réactifs employés au cours de cette étude (Tableau III-1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable.

Tableau III-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé electro-Fenton

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g.mole ⁻¹)	Fournisseur
Orange G	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂ ; 99%	452,37	Sigma-Aldrich
Sulfate ferreux	FeSO ₄ .7H ₂ O ; 99%	278,01	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄ ; 96-98 %	98,08	Biochem Chemopharma
Sodium hydroxyde	NaOH ; 99%	40	Biochem Chemopharma
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄ ; 99 %	142,02	Riedel de Haën
Chlorure de sodium	NaCl ; 99,5%	58,44	Biochem Chemopharma
Nitrate de sodium	NaNO ₃ ; 99%	84,99	Sigma-Aldrich

III.1.2 Dispositif expérimental et procédure

Le dispositif appliqué pour le procédé électro-Fenton est illustré sur la Figure III-1. Les expériences ont été effectuées dans une cellule électrochimique cylindrique en verre de 250 mL de capacité, avec une double enveloppe assurant la circulation externe d'eau thermostatée pour réguler la température de la solution (20 °C), non divisée et équipée de deux électrodes.

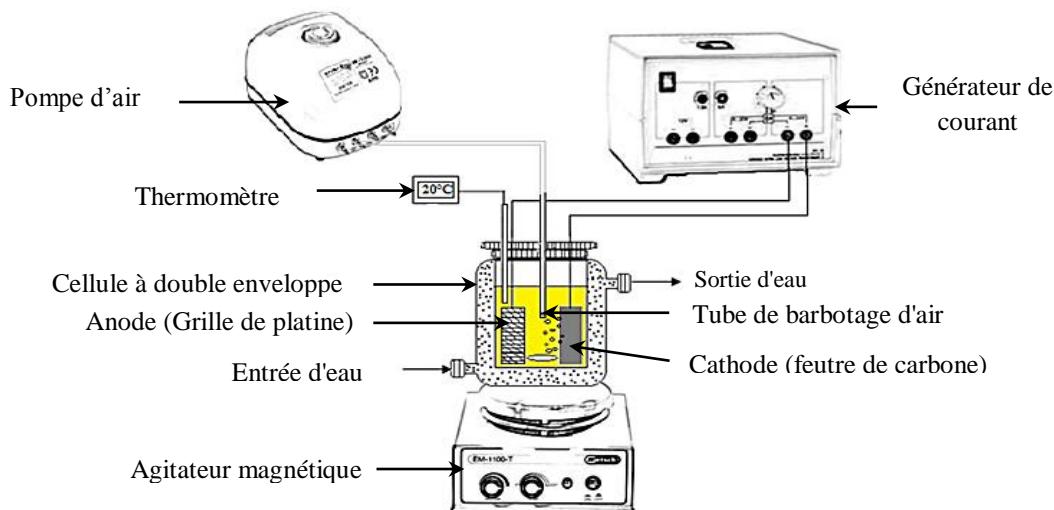


Figure III-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation électrochimique de l'OG par le procédé électro-Fenton

L'électrode de travail (cathode) est une pièce en 3D de feutre de carbone (6 x 2,5 cm ; 1,1 cm d'épaisseur). La contre-électrode (anode) est une grille de platine (6 x 3 cm). Une

distance de 3 cm sépare les deux électrodes qui sont placées verticalement sur la paroi interne de la cellule. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant (alimentation stabilisée). Dans tous les essais, la solution est vigoureusement agitée magnétiquement pour améliorer le transport de masse vers /à partir des électrodes.

Le volume de la solution de colorant traitée était de 150 mL. Avant le début de chaque électrolyse, la saturation en O₂ à la pression atmosphérique a été assurée par barbotage d'air comprimé à travers un verre fritté pendant 10 à 15 minutes. Une quantité catalytique d'ion ferreux est introduite dans la solution avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec l'acide sulfureux (H₂SO₄) à pH égale 3 pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. La force ionique est maintenue constante (50 mM), par ajout de Na₂SO₄ comme électrolyte support. Des échantillons ont été prélevés manuellement à des intervalles de temps prédéterminés afin d'évaluer la concentration d'OG résiduelle au cours d'électrolyse.

III.2 Résultats et discussion

Le procédé électro-Fenton constitue un outil propre et efficace pour produire, via le réactif Fenton (H₂O₂ et Fe²⁺), le radical hydroxyle. Les radicaux hydroxyles ainsi formés peuvent oxyder, de manière efficace, les polluants organiques en milieu aqueux. Ce procédé qui est simple dans son principe, fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le courant appliqué, la température, la concentration du catalyseur, la concentration initiale du polluant organique et le pH du milieu.

III.2.1 Effet de l'intensité du courant appliquée

Plusieurs chercheurs ont examiné l'influence du courant appliqué sur le rendement et l'efficacité du procédé électro-Fenton. Afin d'explorer l'effet de ce paramètre sur la fiabilité du traitement du colorant étudié, des solutions aqueuses de l'Orange G (OG) à une concentration initiale de 0,04 mM, ont été traitées en présence de 0,03 mM d'ion ferreux et 50 mM de sulfate de sodium, à pH 3 et à une température de 20°C. L'électrolyse est effectuée en variant l'intensité du courant de 30 à 200 mA. L'évolution de la dégradation de l'OG a été suivie au cours du temps, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-2.

L'exploitation des résultats obtenus, montre une diminution de la concentration de l'OG au cours du temps pour toutes les valeurs d'intensité de courant appliquées. On constate aussi que la cinétique de dégradation du colorant est significativement améliorée lorsque l'intensité du courant passe de 30 à 100 mA. L'OG est presque totalement éliminé, après 30 minutes de traitement, le rendement de dégradation atteint 83, 84 et 94% pour des intensités du courant égale à 30, 60 et 100 mA respectivement. Toute augmentation ultérieure du courant appliqué (de 100 à 200 mA) fait ralentir le processus. Un courant de 300 mA a été appliqué, mais il conduit à une dégradation de la cathode en feutre de carbone.

Des résultats similaires ont été rapportés par Özcan et al [18] qui ont indiqué que la cinétique de dégradation du picloram (0,125 mM/150 mL) augmente avec l'augmentation de

l'intensité du courant jusqu'à 300 mA, au-delà de cette valeur aucun effet améliorant n'a été observé.

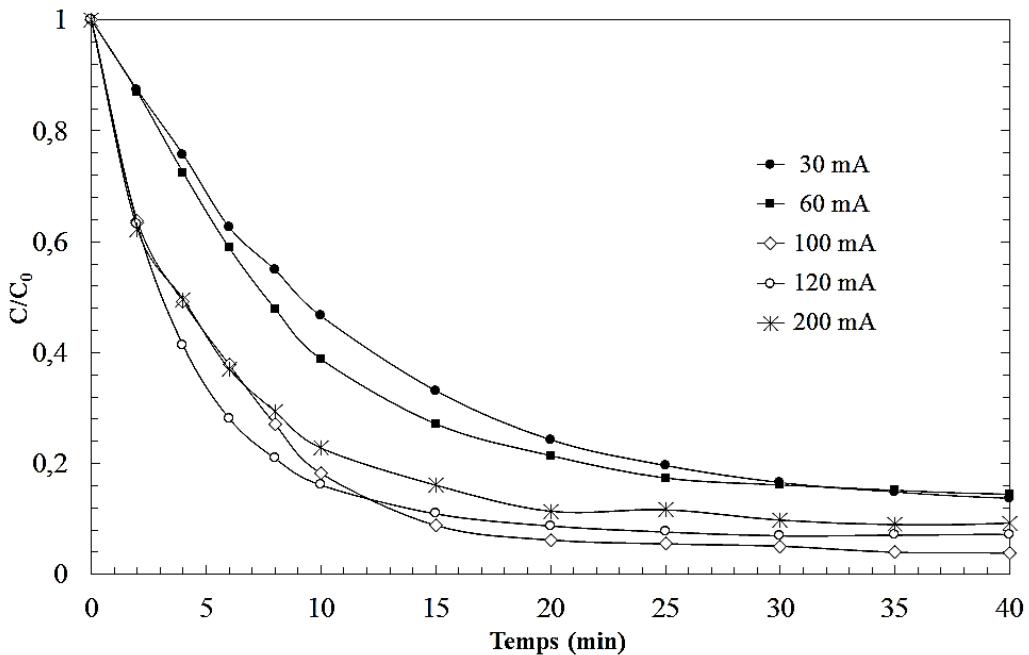
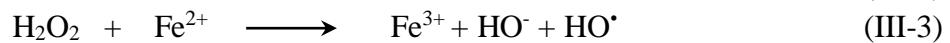
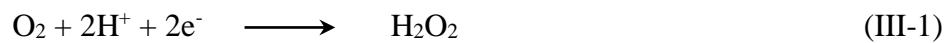


Figure III-2 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $pH = 3$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 30-200 \text{ mA}$).

L'amélioration de la vitesse de dégradation associée à l'augmentation de l'intensité du courant jusqu'à 100 mA est dûe à la production plus importante du réactif de Fenton, l'électrogénération de H_2O_2 via l'équation (III-1) et la régénération de Fe^{2+} via l'équation (III-3) à la cathode ce qui conduit à une production plus importante de radicaux hydroxyles selon l'équation (III-3), et par conséquence la vitesse de dégradation de l'OG [19-20].



La génération in situ du H_2O_2 par électrochimie à partir de l'oxygène dissous en solution par bullage d'air comprimé à pH acide trouve son importance capitale, car elle évite les problèmes liés au stockage et au transport en tant que substances dangereuse, à la manipulation et réduit le coût de traitement. Qiang et al [21] ont rapporté que le potentiel cathodique de - 0,5 V/SCE est requis comme valeur optimale pour sa génération. Très récemment, Oturan et al [22], Ont rapportés que 75% de l'oxygène utilisé dans le système est généré par la réaction anodique (réaction III-4) :



La production de deux moles de radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole de dioxygène [22]. Bouafia [19] a montré que l'électrogénération du H_2O_2 au

niveau d'une cathode en feutre de carbone ($15 \times 5 \text{ cm}^2$) augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant et l'optimum d'électrogénération d' H_2O_2 (2,1 mM) est obtenu à 100 mA. De même Bouasla et al [23] ont indiqué que la vitesse d'électrogénération du peroxyde d'hydrogène est accélérée avec l'augmentation de l'intensité du courant jusqu'à 150 mA sur une cathode en feutre de carbone.

De plus, l'augmentation de l'intensité du courant favorise l'accélération du cycle catalytique $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (équation III-2). La concentration de Fe^{2+} est un paramètre important en raison de son rôle principal dans le procédé Fenton. Daneshvar et al [24] ont souligné la capacité du système électro-Fenton à transformer Fe^{3+} en Fe^{2+} . D'autres résultats ont été rapportés par Qiang et al [25] qui ont étudié la régénération électrochimique de Fe^{2+} . Ils ont mentionné que la régénération du fer ferreux augmente avec l'augmentation du courant.

Sirés al [26] ont également rapporté une étude sur le comportement catalytique du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans la dégradation par électro-Fenton de chlorophène. Cette étude a montré expérimentalement que la réduction cathodique de Fe^{3+} en Fe^{2+} (équation III-2) sur une cathode en feutre de carbone et 7,6 fois plus rapide que son oxydation à l'anode en platine (équation III-5).



A noter qu'une augmentation de l'intensité du courant provoque également la production de plusieurs groupes d' HO^\bullet à la surface de l'anode en platine (Pt) dite radicaux hydroxyles hétérogènes [26-29], selon l'équation (III-6) :



Cependant, les HO^\bullet générés à l'anode ont été étroitement adsorbés à la surface de Pt et sont insignifiant en comparaison aux HO^\bullet formés par la réaction de Fenton (équation III-3) [26, 30-31].

Néanmoins, quand le courant appliqué passe de 100 à 200 mA, la cinétique de dégradation diminue légèrement. Le taux d'enlèvement du colorant diminue jusqu'à 90% après 30 min d'électrolyse. Cette diminution peut être expliquée par l'accélération des réactions parasites au niveau des électrodes.

Au niveau de l'anode, se déroule principalement l'oxydation anodique du peroxyde d'hydrogène en radical HO_2^\bullet selon l'équation (III-7), qui subit par la suite une oxydation anodique via l'équation (III-8).



Au niveau de la cathode, la surabondance du courant favorise la formation d' H_2 via l'équation (III-9) réduisant ainsi l'efficacité du système. Masomboon et al [32] expliquent qu'une intensité de courant trop élevée favorise la production de H_2 à la cathode (réduction de l'eau). De plus, la réaction de réduction de l' O_2 menant à la formation de H_2O dûe au

déplacement du potentiel de la cathode vers les valeurs négatives (équation III-10), entre en compétition avec la réaction de formation de H_2O_2 (équation III-1), ce qui provoque une diminution du taux de dégradation du composé ciblé [18].



De même, la dimérisation des radicaux hydroxyles (équation III-11) et la destruction de H_2O_2 (équation III-12) au sein du liquide peuvent avoir un effet inhibiteur sur la vitesse d'oxydation de l'OG par le procédé électro-Fenton. Il convient de noter que la dimérisation apparaît généralement à plus forte concentration de radicaux hydroxyles et qu'elle est possible avec l'augmentation de l'intensité du courant [33].



Les variations des vitesses initiales de dégradation en fonction de l'intensité du courant appliquée sont présentées sur la Figure III-3.

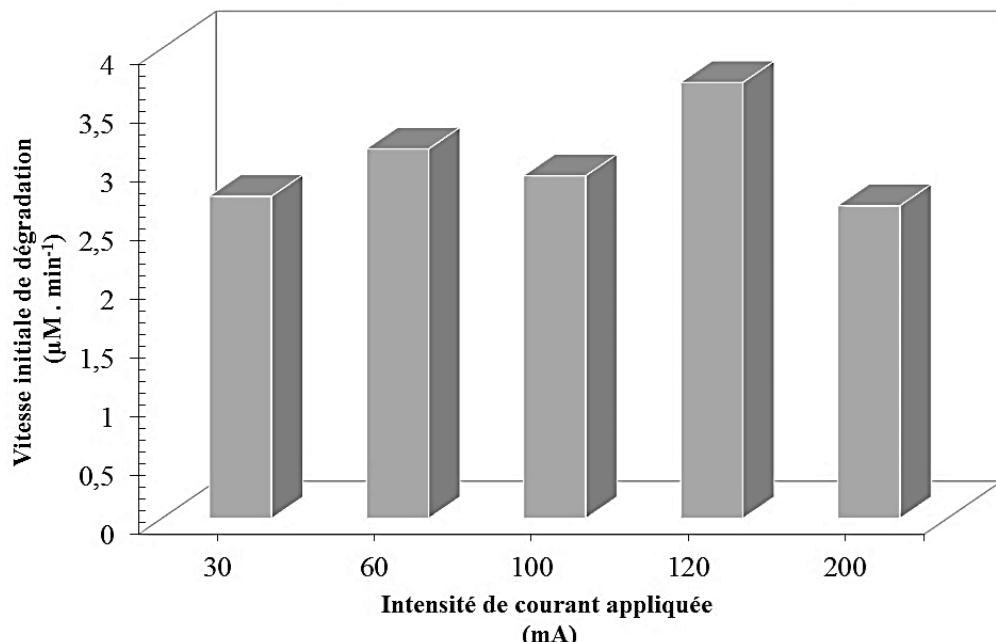


Figure III-3 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de l'intensité de courant (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 30-200 \text{ mA}$).

Les vitesses initiales de dégradation augmentent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée et elles sont de $2,9$ et $3,7 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ pour des intensités du courant de 100 et 120 mA respectivement. Au-delà de la valeur de 120 mA , la vitesse de dégradation diminue légèrement, elle est de $2,7 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ pour une intensité de courant de 200 mA . Cette diminution est dûe probablement à la production d' H_2 à la cathode [19]. Les résultats exposés ici permettent de conclure que l'augmentation du courant de 100 à 120 mA , même si elle accélère la vitesse de dégradation, a peu d'effet sur les taux d'élimination. Par conséquent, on peut conclure que

le traitement du colorant Orange G est plus avantageux pour un courant faible de 100 mA que 120 ou 200 mA, par réduction des surconsommations énergétiques inutiles, et la durée de vie de la cathode.

Il faut noter que l'augmentation des vitesses initiales et du courant appliqué ne sont pas proportionnelles. Lorsque le courant appliqué a été doublé, la vitesse initiale n'a pas augmenté deux fois. Ce qui indique que l'augmentation de l'intensité du courant favorise non seulement l'électrogénération des HO[•], mais aussi la vitesse des réactions secondaires (parasites).

En conclusion, à la lumière de ces résultats, tout surcroît de courant est inutile, car cela provoque une surconsommation d'énergie électrique sans apport d'une amélioration au niveau de la cinétique de dégradation. Par conséquent, un courant électrique de 100 mA a été sélectionné pour poursuivre les études dans ce travail.

III.2.2 Effet de l'électrolyte support

L'électrolyte support améliore la conductivité de la solution, et accélère le transfert d'électron. L'utilisation d'un électrolyte support (indifférent) va rendre le flux de migration des espèces électro-actives négligeable devant leur déplacement par diffusion ou convection.

De nombreux composés peuvent être utilisés comme électrolyte support. Dans le procédé électro -Fenton le sulfate de sodium est couramment utilisé comme électrolyte support [5,8-9,11-12]. L'électrolyse de l'OG (0,04 mM) en solution aqueuse a été effectuée à l'aide de sels de sodium, de nitrate, de chlorure et de sulfate comme électrolyte support à 0,05 M. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-4.

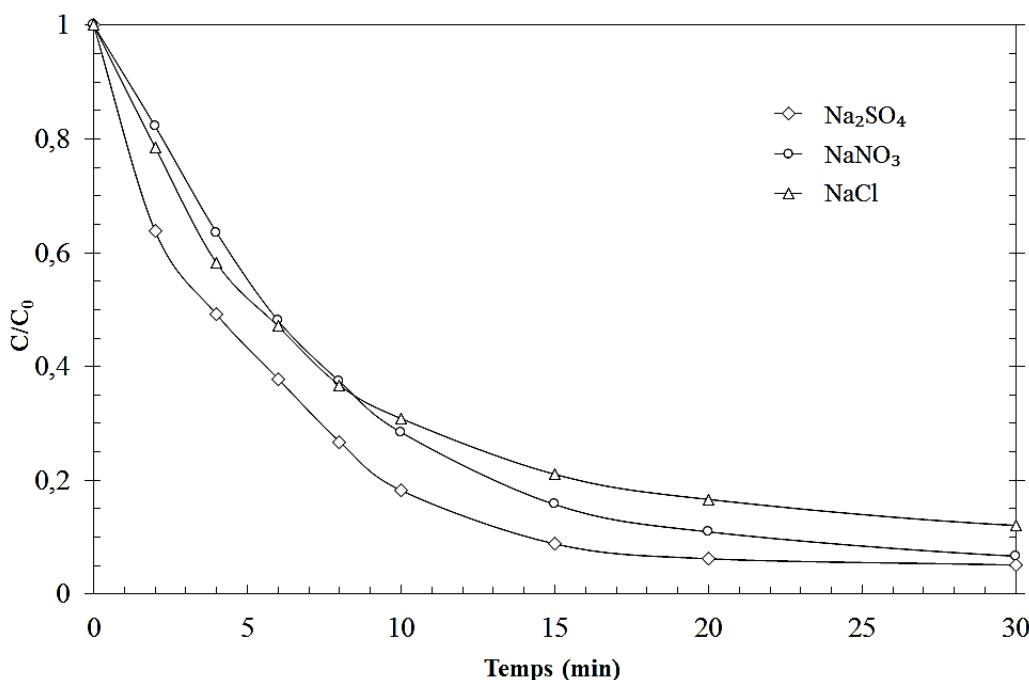


Figure III-4 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $[\text{électrolyte}] = 0,05 \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Grâce à l'augmentation de la conductivité de la solution par l'ajout d'un composé ionique à une concentration élevée, par comparaison avec la concentration des espèces électro-actives, ce composé ne réagit pas aux électrodes dans les conditions expérimentales données, on considère donc que le transport des espèces électro-actives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue devant la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [34].

L'examen de la Figure III-4 montre que les cinétiques d'oxydation sont différentes selon le type d'électrolyte utilisé. On peut constater que l'oxydation de l'OG est favorisée en présence de Na_2SO_4 comme électrolyte support, le rendement de dégradation atteint 96%, 94% et 88% en présence de Na_2SO_4 , NaNO_3 et NaCl respectivement.

L'accélération de la vitesse de dégradation en présence des ions sulfates peut s'expliquer par la conductivité et la mobilité des ions, la conductivité ionique molaire (λ) à 25 °C des ions SO_4^{2-} ($16 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) est supérieure à celle des ions Cl^- ($7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) et des ions NO_3^- ($7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$). De même, la mobilité ionique (μ) à 25 °C des ions SO_4^{2-} ($82,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est supérieur à celle des ions Cl^- ($79,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et des ions NO_3^- ($74,04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [34].

À la lumière de ces données, l'efficacité de dégradation normalement suit l'ordre suivant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Mais d'après les résultats trouvés on a constaté que l'efficacité de dégradation suit l'ordre suivant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. La diminution de l'efficacité de dégradation en présence des ions Cl^- peuvent être dûe à leur interaction avec les radicaux hydroxyles suivant l'équation (III-13) :



Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Zhou et al [35] qui ont rapporté qu'une concentration élevée en Na_2SO_4 favorise une production plus rapide et plus grande du peroxyde d'hydrogène ce qui augmente l'efficacité du système Electro-Fenton. L'efficacité dûe à 0,05 M Na_2SO_4 , de 0,05 M NaCl et de 0,05 M KCl en tant qu'électrolyte support a été comparée par Ghoneim et al [36] et ont signalé que l'oxydation de Sun Set Yellow en présence des ions SO_4^{2-} est accélérée en comparaison aux électrolytes Chlorés.

La concentration de l'électrolyte affecte également l'efficacité du système Electro-Fenton. Afin d'estimer l'influence de la concentration en électrolyte support, Na_2SO_4 , sur la dégradation électrochimique du substrat, des volumes de 150 mL de solutions aqueuses de l'OG (0,04 mM), ont été soumises à l'électrolyse à 100 mA en présence de 0,03 mM en Fe^{2+} . Les résultats obtenus sont exposés sur la Figure III-5.

Il en ressort de la Figure III-5 que la vitesse initiale d'élimination du substrat augmente légèrement lorsque la concentration en électrolyte passe de 0,05 à 0,2 M. On note qu'après 15 minutes d'électrolyse les valeurs de rendement d'élimination sont similaires pour toute la gamme de concentration étudiée.

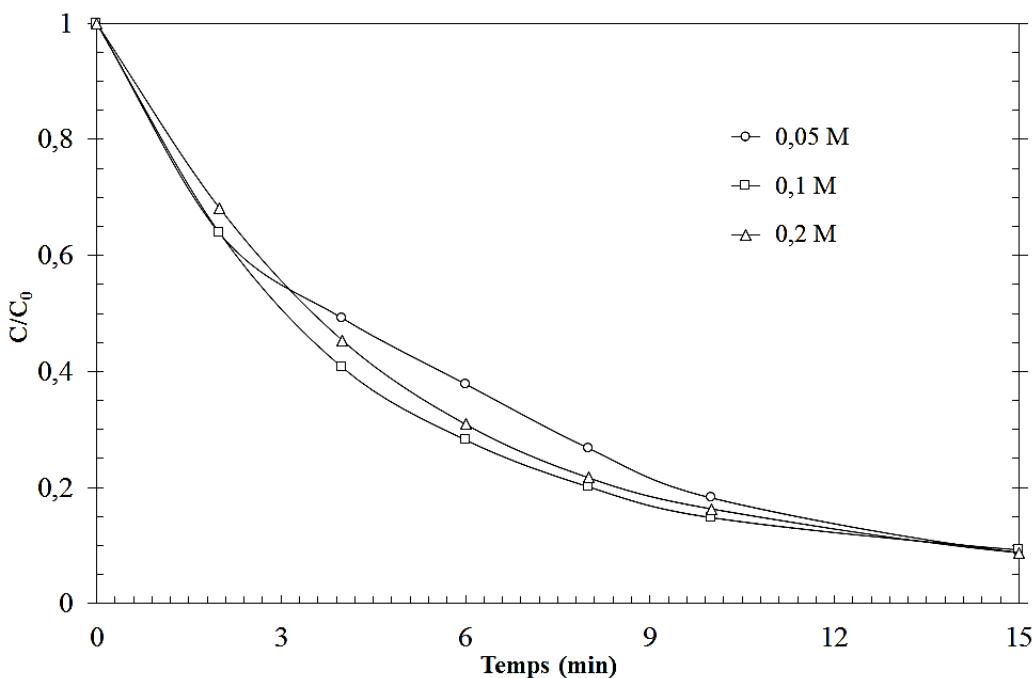


Figure III-5 : Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0,05\text{-}0,2 \text{ M}$; $pH = 3$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Ces observations peuvent être dues à l'accélération du transfert électronique entre l'électrode et la solution. Daneshvar et al [24] ont montré que le changement de la concentration en Na_2SO_4 de 0,05 à 0,1 M n'a exercé aucun effet sur l'accumulation de H_2O_2 . Nombreux auteurs [37-38] ont montré que le procédé électro-Fenton est favorisé à 0,05 M en Na_2SO_4 comme électrolyte support. Cette concentration est choisie pour le reste de l'étude.

III.2.3 Effet du pH initial de la solution

La dégradation électrochimique de l'OG (0,04 mM) à 20 °C et en présence de 0,03 mM de Fe^{2+} comme catalyseur a été examinée à différents pH (2 à 4). Le pH des solutions traitées a été initialement ajusté à la valeur choisie. Il a été mesuré de manière continue et demeure à peu près constant au cours du processus d'électro-Fenton. Les protons consommés par l'équation (III-1) sont équilibrés par l'oxydation de l'eau produite à la surface de l'anode selon l'équation (III-4). L'électrolyse a été effectuée à courant constant de 100 mA. Il est important de noter que la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant est restée constante (482 nm) dans l'intervalle de pH (2-4) choisi. La Figure III-6 illustre l'effet du pH sur la cinétique de dégradation. Les résultats enregistrés sont illustrés sur la Figure III-6.

Les résultats de cette Figure indiquent comme il est attendu que l'oxydation par le procédé Electro-Fenton est sensible au pH de la solution. La Figure III-6 montre que l'oxydation de l'OG à pH 3,5 est rapide durant les 15 premières minutes puis tend à une valeur constante. Il est également possible de noter que la meilleure vitesse de dégradation est obtenue pour un pH de 3. La vitesse de dégradation du colorant est fortement inhibée pour un pH de 4. Les rendements d'élimination de l'OG pendant une électrolyse de 30 minutes sont de 72, 95, 89 et 72 % pour des pH 2 ; 3 ; 3,5 et 4 respectivement.

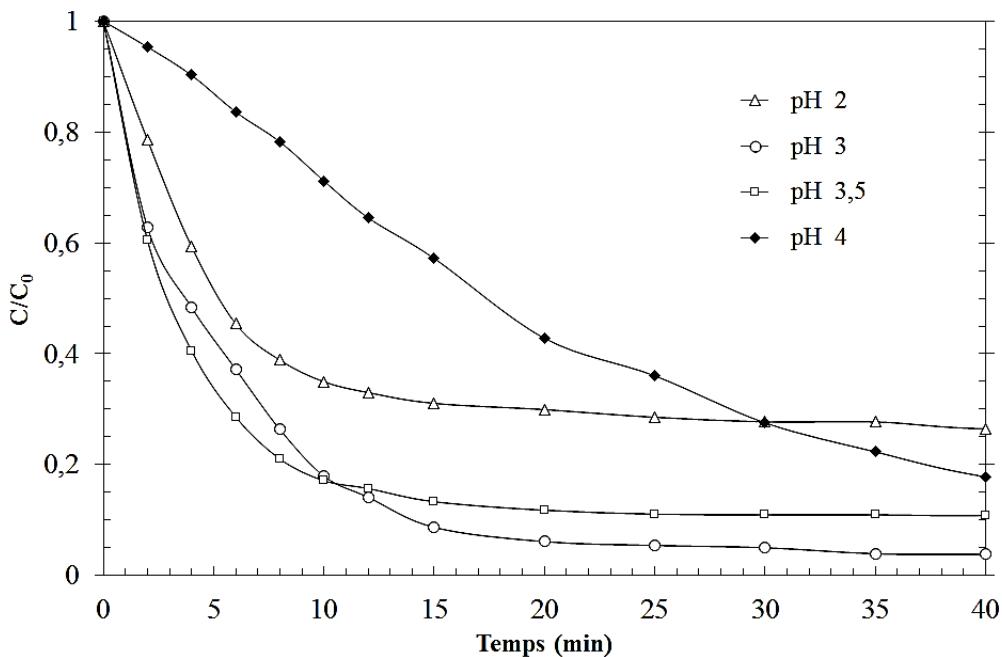


Figure III-6 : Variation de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction du pH (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $\text{pH} = 2-4$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Il est bien reconnu que le pH joue un rôle très important dans le processus Fenton et électro-Fenton, et un pH autour de 3 a été largement accepté comme l'optimum pour le traitement des eaux usées [39-40]. Puisque le pH peut affecter la solubilité, la complexation, et le cycle redox du fer entre ces deux états d'oxydation : +(II) et +(III) [41-42]. Ainsi la viabilité de l'ion ferreux dépend du pH de la solution. Un autre aspect lié à la génération de peroxyde d'hydrogène. Zhou et al [40] ont indiqué que le pH, compris entre 3 et 7, d'une solution n'a pas une grande influence sur l'électrogénération de H_2O_2 . De même, une étude de l'électrogénération de l' H_2O_2 en fonction du pH a été réalisée par Özcan et al [43] montre que la quantité électrogénérée en H_2O_2 est légèrement augmentée avec l'accroissement du pH de 2 à 5.

À pH 4, le faible rendement peut être expliqué par l'instabilité de l'ion ferrique. Il est possible que l'ion ferrique se transforme en hydroxy complexes, tels que $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, et $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, ou des hydroperoxy complexes tels que $[Fe(HO_2)_2]^+$ et $[Fe(OH)(HO_2)]^+$ [41,42,44]. L'électrogénération du fer ferreux (équation III-2) est alors partiellement inhibée. De ce fait, la teneur en Fe^{2+} libre, pouvant réagir avec le H_2O_2 est réduite et par conséquent entraîne une diminution du taux de production des HO^\cdot .

Lorsque le pH est très acide ($\text{pH} < 3$), il faut noter que l'excès en ion hydrogène agit comme piégeurs de radicaux HO^\cdot . De plus, le peroxyde d'hydrogène se transforme en ion oxonium, $H_3O_2^+$, par solvatation d'un ion H^+ . Un ion oxonium rend le peroxyde d'hydrogène électrophile afin d'améliorer sa stabilité, et réduit considérablement sa réactivité avec l'ion Fe^{2+} [45-46].

La Figure III-7 illustre l'effet du pH sur la vitesse initiale de dégradation. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses de dégradation sont plus élevées à pH 3,5 que pour des pH compris entre 2 et 3. La plus faible vitesse de dégradation est observée à pH 4.

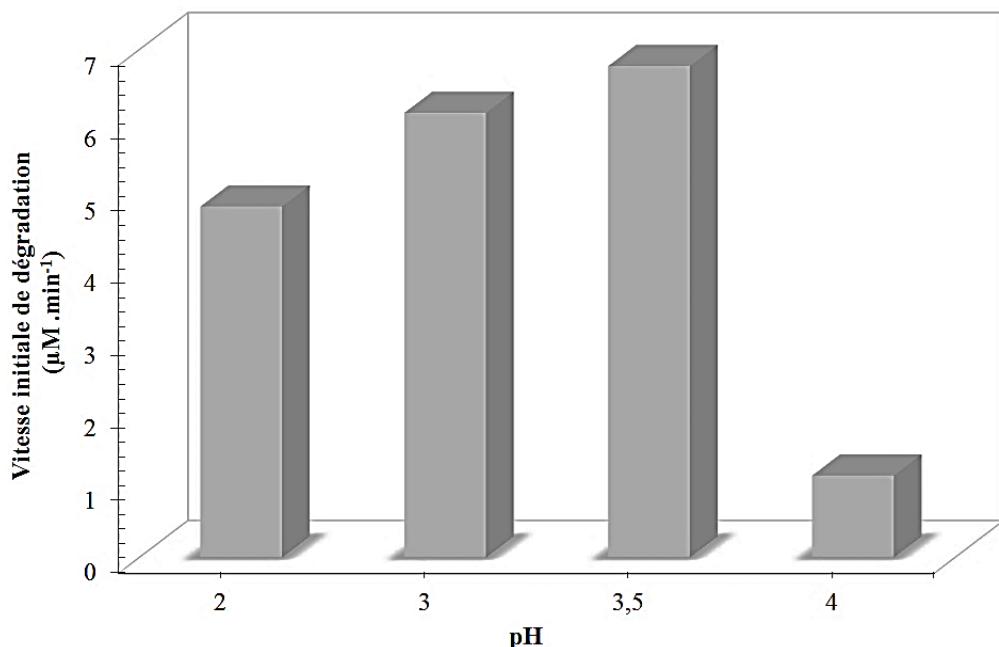


Figure III-7 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de pH de la solution (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $\text{pH} = 2-4$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Les résultats exposés dans les Figures III-6 et III-7 permettent de conclure que l'augmentation du pH de 3 à 3,5, même si elle accélère la vitesse de dégradation, le taux d'élimination ne change pas après 15 minutes d'électrolyse. Par conséquent, on peut conclure que le traitement du colorant Orange G est plus rentable à pH 3 qu'à pH 3,5 par réduction des surconsommations de produits inutiles.

Des résultats semblables ont été obtenus dans la littérature. Estrade et al [42] ont montré lors de l'étude de la dépollution des eaux usées contenant la céfalexine par le procédé Electro-Fenton que l'optimum de dégradation est obtenu à pH 3. De même, Diagne et al [47] ont montré que le procédé électro-Fenton est sensible au pH initial de la solution. Ils ont fixé un pH de 3 pour effectuer la minéralisation de methyl parathion.

III.2.4 Effet de la concentration initiale en Fe^{2+}

Les radicaux hydroxyles sont générés en continu dans le milieu par la mise en place d'un cycle catalytique dont les ions métalliques constituent un couple redox en milieu homogène et sont les principaux acteurs. D'après Bandara et al [48] la catalyse dépend essentiellement de transfert électronique, des énergies d'hydratation, de la taille des rayons de solvatation, et de la stéréo-isomérie des catalyseurs. Si le fer est le catalyseur le plus couramment utilisé, d'autres ions métalliques de métaux de transition peuvent également servir de catalyseurs, seuls ou combinés. Mais quelques études [49-51] sur l'effet de la nature de

catalyseur (Cu, Ag, Co) montrent que le fer, catalyseur classique, est le plus performant pour des critères environnementaux et économiques, mais aussi, il est le plus efficace.

Afin de déterminer l'effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation du colorant, plusieurs électrolyses ont été effectuées. Des solutions de l'OG (0,04 mM) ont été électrolysées en présence du Fer(II) à des concentrations initiales différentes (0,01 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,1 et 0,2 mM), une température de 20 °C et un pH 3. L'intensité du courant a été fixée à 100 mA. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-8.

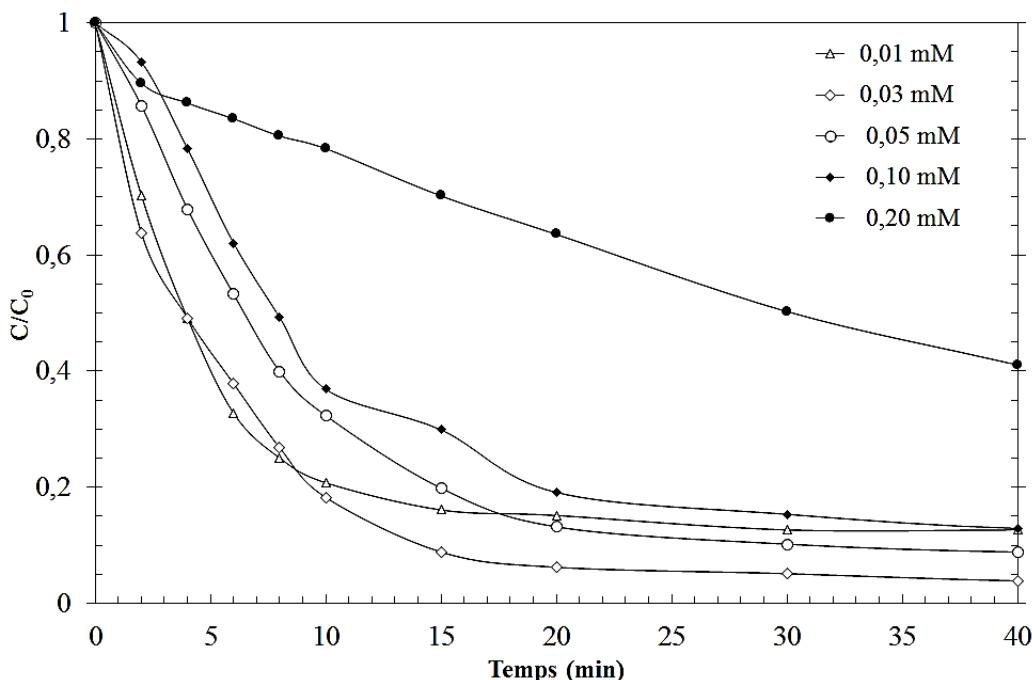


Figure III-8 : Etude de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01\text{-}0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

La Figure III-8 montre que l'efficacité de dégradation de l'OG par le procédé électro-Fenton, dépend vigoureusement de la concentration initiale en fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration initiale de Fe^{2+} , de 0,01 à 0,03 mM, a amélioré l'efficacité du traitement de 87 à 96% après 40 minutes de réaction. Le fait qu'un meilleur taux de dégradation du substrat, soit obtenu à une concentration plus élevée en catalyseur, est attribué principalement à la forte production des radicaux hydroxyles en présence d'une concentration plus élevée en fer ferreux dans le milieu réactionnel [11].

Cependant, on peut voir qu'en présence de 0,01 mM de Fe^{2+} , le taux de dégradation atteint une valeur maximale de 87% après 30 minutes, même après 60 minutes d'électrolyse le rendement ne change pas. Ce comportement peut être expliqué par la disparition de Fe^{2+} et la formation de complexes de Fe^{3+} avec les produits intermédiaires formés lors de la dégradation de l'OG [9].

Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur la dégradation du polluant et la cinétique de la réaction redevient lente. On remarque que l'efficacité de dégradation du

colorant, diminue, lorsque la concentration en fer ferreux augmente de 0,03 à 0,2 mM. Il faut noter que la dégradation en présence de 0,2 mM d'ions Fe^{2+} est fortement inhibée. Le taux d'élimination atteint 96, 91, 87 et 58% pour des concentrations en Fe^{2+} allant de 0,03 ; 0,05 ; 0,1 à 0,2 mM respectivement.

La Figure III-9 montre également que les vitesses initiales de dégradation diminuent avec l'augmentation de la concentration en ions ferreux. Elles sont de 6,1 ; 3,7 ; 2,4 et 1,3 $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des concentrations en Fe^{2+} allant de 0,03 ; 0,05 ; 0,1 à 0,2 mM respectivement.

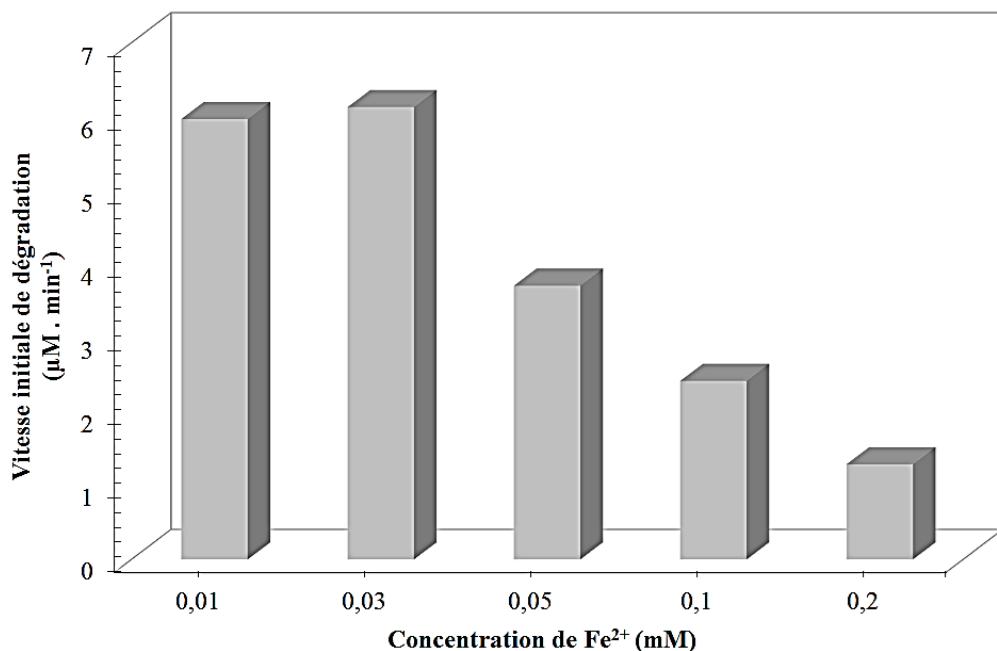


Figure III-9 : Effet de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la vitesse initiale de dégradation électrochimique de l'OG (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01-0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Dans toutes les expériences, l'intensité du courant est maintenue constante est égale à 100 mA, donc on assiste à la même vitesse de production de H_2O_2 via la réduction de l'oxygène (équation III-1), tandis que la vitesse de génération du Fe^{2+} via la réduction de Fe^{3+} (équation III-2) est accélérée à cause de l'augmentation de la concentration du catalyseur Fe^{3+} . Le fait qu'un meilleur taux de dégradation du colorant, soit obtenu à une concentration plus élevée en catalyseur (de 0,01 à 0,03 mM), est attribué principalement à la forte production des radicaux hydroxyles en présence d'une concentration plus élevée en fer ferreux dans le milieu réactionnel [11]. L'inhibition de la dégradation de l'OG en présence d'une concentration importante du catalyseur peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse de réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part (équation III-14) [52] et qui inhibent la réaction de Fenton par consommation de ces réactifs d'une autre part (équations III-15 et III-16) [53].



De plus, pour des valeurs de concentration en fer comprises entre 0,1 et 0,2 mM, on observe une coloration brune de la solution aqueuse. Cette coloration est dûe à la complexation du fer dans la solution [54]. Des travaux [51,54-55], développés par l'Equipe de Chimie Environnementale du Laboratoire des Géomatériaux de l'université Paris-Est ont montré que des concentrations trop fortes de catalyseurs en fer dans le procédé électro-Fenton (>1 mM) entraînent une diminution de la vitesse de dégradation. Cet excès de fer constitue un facteur limitant de la réaction de Fenton. D'où la nécessité de l'optimiser quel que soit la nature du composé organique à dégrader.

Une faible quantité de fer suffit pour catalyser efficacement la réaction d'électro-Fenton, en raison de l'électro-régénération de l'ion ferreux sur la cathode en feutre de carbone (équation III-2) [42,57] et légèrement grâce à la réaction de type Fenton *like* (équation III-17) [33,42, 57]. Plus la concentration en fer est faible, plus la dégradation est rapide. Dans notre étude, le procédé électro-Fenton paraît être le plus efficace à une concentration de Fe^{2+} égale à 0,03 mM. Des observations similaires ont été déjà reportées par d'autres chercheurs [49-50].



Ainsi, la concentration initiale en Fe^{2+} est un paramètre très important dans le procédé électro-Fenton. Dans tout ce qui suit, la concentration du catalyseur Fe^{2+} est fixée à 0,03 mM.

III.2.5 Effet de la température

Plusieurs auteurs ont montré l'effet de la température sur le rendement et l'efficacité du procédé électro-Fenton [20, 25, 58]. Afin d'explorer l'effet de ce paramètre sur la fiabilité du traitement, des solutions de l'OG, de concentration initiale égale à 0,04 mM, ont été électrolysées à 20, 30 et 40 °C ; en présence de 0,03 mM de fer ferreux, à pH 3 et une intensité du courant maintenue à 100 mA. Les résultats décrivant l'élimination de l'OG au cours du traitement, sont présentés sur la Figure III-10.

L'exploitation de la Figure III-10, montre clairement que l'enlèvement électrochimique de l'OG croît avec l'élévation de la température. Le rendement de dégradation, au bout de 6 minutes d'électrolyse atteint une valeur de 90% pour une température de 40 °C soit 1,4 fois plus grande que la valeur de l'efficacité atteinte pour une température de 20 °C. Ce résultat prouve que la réaction d'oxydation du colorant par les radicaux hydroxyles est favorisée par l'accroissement de la température (endothermique).

En générale, la température de la solution affecte le taux de transfert d'électron et le taux de transfert de masse, et par conséquent, influe sur le taux de régénération du fer ferreux. Dans le même cadre, Qiang et al [25] ont montré que la régénération de Fe^{2+} est favorisée à température relativement élevée.

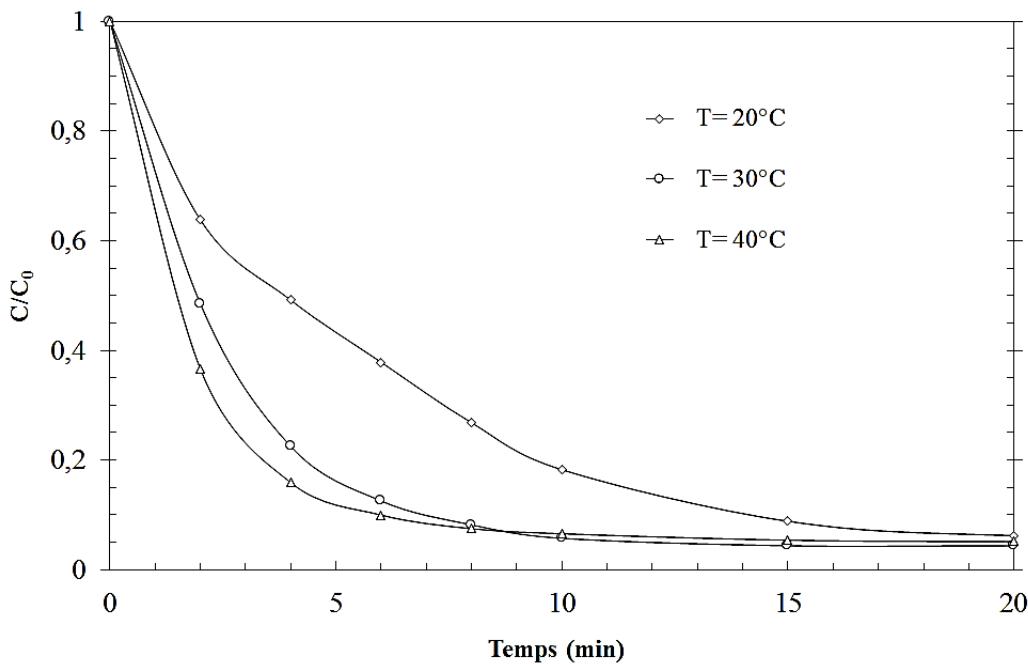


Figure III-10 : Variation de la cinétique de dégradation électrochimique de l'OG en fonction de la température (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = (20-40) \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

D'autre part, la température de la solution affecte aussi la solubilité des gaz, la solubilité de l' O_2 dans l'eau à 760 mmHg diminue de 9,1 à 7,5 mg d' O_2/L lorsque la température passe de 20 à 30 °C [43]. Ceci influe sur la quantité de peroxyde d'hydrogène produite pendant l'électrolyse. Wang et al [58] ont montré que l'élévation de la température influence négativement la production du peroxyde d'hydrogène. Ils expliquent que ce fait est dû à la faible concentration en oxygène dissous et à l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène [59]. Des résultats similaires sont reportés par Badellino et al [17] et Özcan et al [43].

Après 30 minutes d'électrolyse le rendement de dégradation de l'OG demeure à peu près constant au cours de l'intervalle de température étudié. Cependant, en raison de l'élévation du coût opérationnel pour une faible augmentation de l'efficacité obtenue par augmentation de la température au-delà de 20 °C, une température de 20 °C paraît adéquate pour le traitement.

III.2.6 Effet de la concentration initiale du colorant

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la concentration initiale de l'OG, sur sa vitesse de disparition. Pour ce faire, quatre solutions aqueuses de l'OG, de concentrations allant de 0,02 à 0,1 mM, ont été électrolysées durant 60 minutes, en présence de 0,03 mM de fer ferreux, à pH 3 et à une température de 20 °C, l'intensité du courant appliqué a été maintenue à 100 mA. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-11.

La Figure III-11 montre que le pourcentage de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Donc l'efficacité de dégradation de l'OG est inversement proportionnelle à sa concentration initiale. Lorsque la concentration initiale augmente de 0,04 à 0,1 mM, le taux de dégradation de l'OG diminue de 96 à 87%, après

40 minutes d'électrolyse. Ce constat peut être attribué au phénomène de compétition entre la molécule initiale du colorant et les intermédiaires issus de la réaction Fenton dans la solution pour réagir avec les radicaux HO[•] à cause de la non-sélectivité de ces derniers [60]. De plus, les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives, à durée de vie très courte et qui ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel [61].

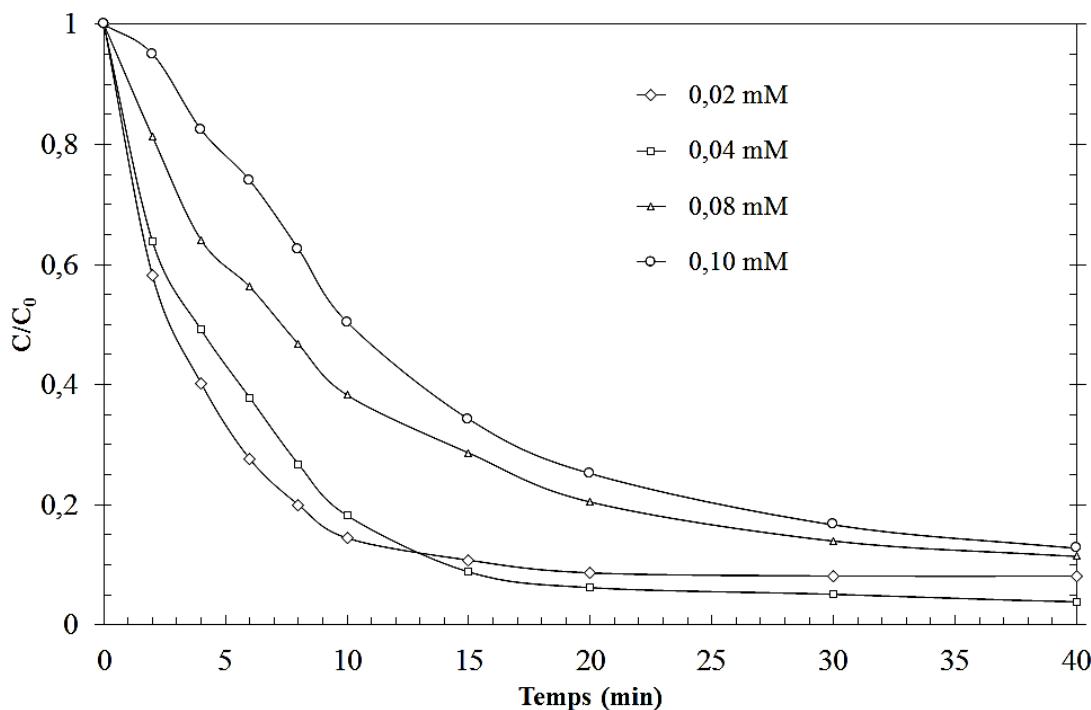


Figure III-11 : Effet de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation
(Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,02\text{-}0,1 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

En effet, l'augmentation de la concentration du colorant, augmente le nombre des molécules de l'OG pour le même nombre de radicaux hydroxyles produits. Par conséquent, la quantité des radicaux hydroxyles ne sera pas suffisante pour dégrader une forte concentration du composé cible, ce qui mène à une diminution de l'efficacité de traitement [62]. Le radical hydroxyle est le réactif limitant dans la réaction de dégradation de l'OG. Mansour et al [20] ont indiqué que l'intensité du courant appliqué doit être adaptée au niveau de la concentration du colorant en solution.

La variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de l'OG est illustrée sur la Figure III-12. Cette figure, montre que la vitesse initiale de dégradation augmente lorsque la concentration initiale de l'OG augmente de 0,02 à 0,1 mM.

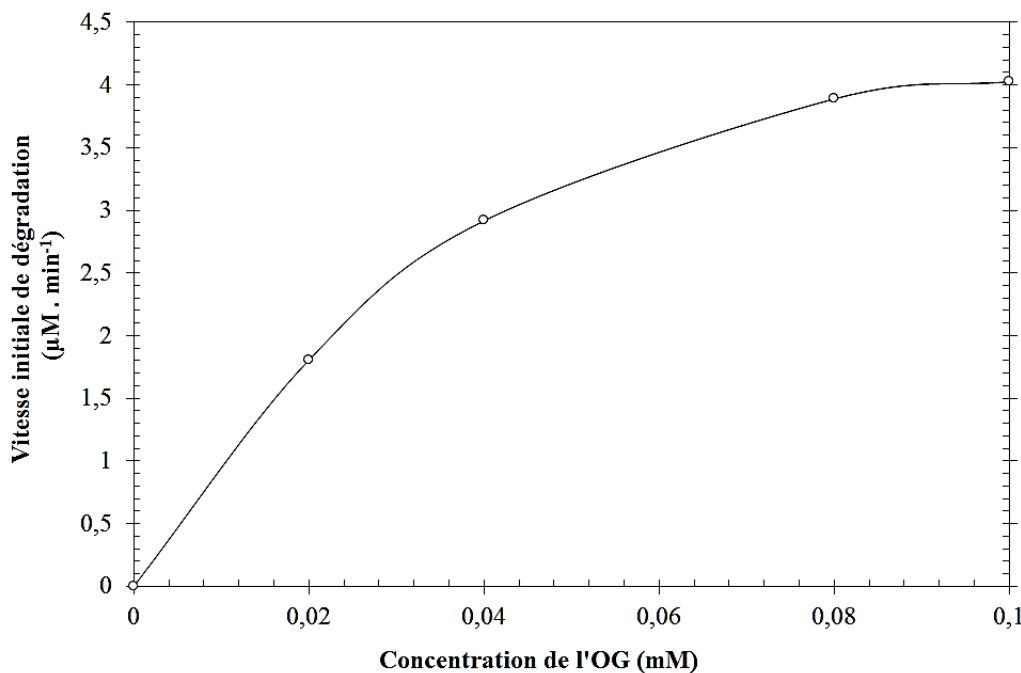


Figure III-12 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de l'OG (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,02\text{-}0,1 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Cependant, on n'a pas observé une relation linéaire entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale en substrat, et par conséquent, la dégradation de l'OG ne suit pas une cinétique de pseudo-premier ordre [63-65].

III.3 Suivi de la dégradation de l'OG par spectrophotométrie UV-visible

Sous nos conditions expérimentales ainsi déterminées, l'évolution d'une solution aqueuse d'OG au cours de l'électrolyse a été suivie qualitativement et quantitativement par spectroscopie UV-visible. La Figure III-13 présente l'évolution dans les spectres d'absorption UV-visible d'OG lors du traitement par le procédé électro-Fenton.

Le spectre UV-visible de l'OG avant traitement est caractérisé par une bande principale dans la région visible, avec un maximum d'absorption à 482 nm. Cette bande d'absorption est observée en raison des transitions $n \rightarrow \pi^*$ correspondant au chromophore contenant la liaison azoïque ($-N=N-$). De plus, la présence de deux autres bandes dans la région de l'ultraviolet situées à 314 et 235 nm. Ces pics sont attribués à l'absorption des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ liées au noyau benzénique et anneau de naphtalène dans la structure de la molécule du colorant. Il est rapporté que la longueur d'onde d'absorption de l'anneau de naphtalène est supérieure à celle du noyau benzénique [66].

Comme le montre la Figure III-13, la disparition de ce colorant par le procédé électro-Fenton est rapide. Le pic caractéristique du colorant à $\lambda = 482 \text{ nm}$ diminue progressivement puis disparaît complètement après 15 min d'électrolyse. La diminution significative de ce pic peut être assimilée à la coupure de la liaison $-N=N-$, site le plus actif par l'attaque oxydante des radicaux hydroxyles [67], ce qui confirme la dégradation de l'OG.

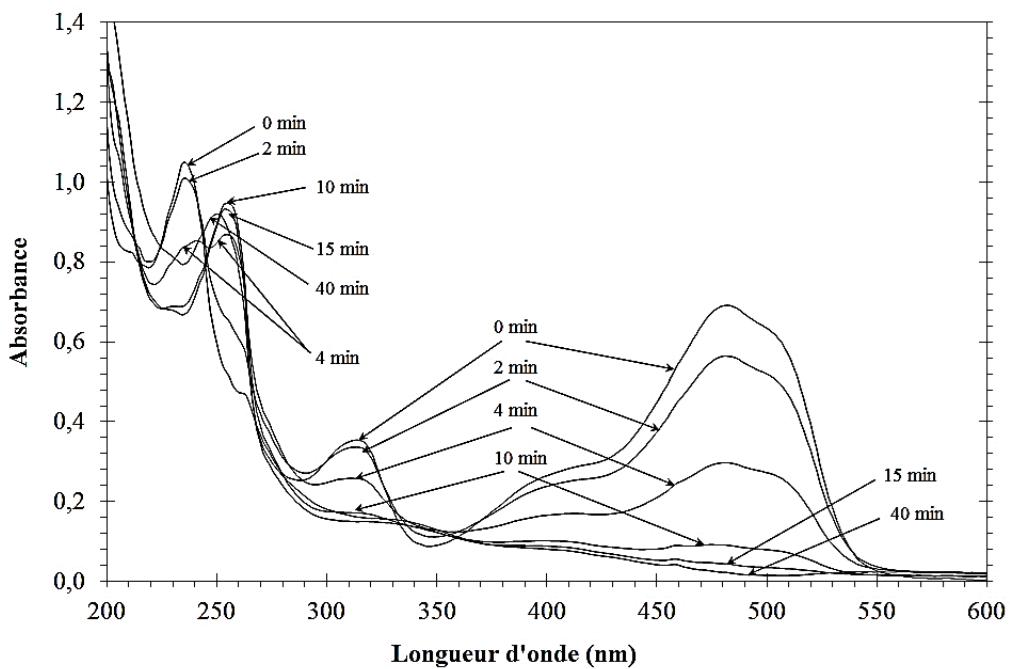


Figure III-13 : Changement dans les spectre d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Egalement, Les pics d'absorbance à 314 et 235 nm ont évidemment diminué progressivement au cours du traitement, ce qui indique que l'anneau du naphtalène et noyau benzénique ont été détruit. L'élimination de l'absorbance à 314 nm a été considérée comme une preuve sur la dégradation des fragments aromatiques dans la molécule du colorant et ses intermédiaires [30, 68].

Par ailleurs, le spectre UV montre que la disparition du colorant de départ suite à l'action oxydante des radicaux hydroxyles est accompagnée par la formation de composés intermédiaires aromatiques qui absorbent vers 256 nm (Figure III-13). Ces derniers subissent à leurs tours l'action dégradante des radicaux hydroxyles.

III.4 Dégradation de l'OG dans des matrices naturelles

Sur terre, l'eau se comporte comme un solvant quasi universel et un vecteur de la plupart des substances se trouvant à la surface ou à l'intérieur de la croûte terrestre (exemple : sels minéraux). Ces substances influent directement sur la qualité des eaux donc sur ses traitements. Les analyses physico-chimiques de l'eau ou des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la dégradation électrochimique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter et du milieu de traitement. Dans la littérature ces ions ont un effet inhibiteur sur la dégradation des polluants organiques à forte concentration [69-71].

Plusieurs publications ont fait l'objet d'une étude sur la dégradation de polluants par le procédé électro-Fenton mais un nombre limité d'entre eux impliquent l'effet des matrices d'eau. Dans cette étude deux différentes eaux naturelles ont été choisies pour mener cet effet, une eau

minérale naturelle dont les caractéristiques sont les suivantes : ($\text{Ca}^{2+} = 57,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Mg}^{2+} = 16,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Na}^+ = 12 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{K}^+ = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Cl}^- = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 31 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{HCO}_3^- = 210 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{NO}_3^- = 8 \text{ mg.L}^{-1}$, salinité : 300 mg.L^{-1} et pH 7,6) et l'eau de mer. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-14.

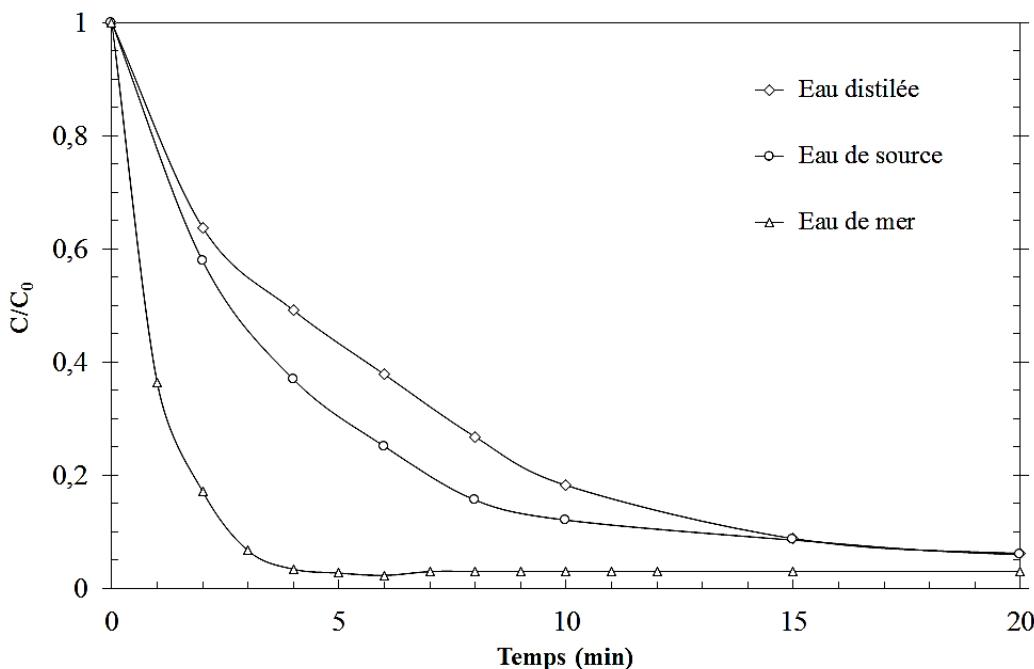


Figure III-14 : dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source et l'eau de mer par le procédé électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,03 \text{ mM}$; pH = 3 ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; T = $20 \pm 1^\circ \text{C}$; V = 150 mL; I = 100 mA).

Comme indiqué sur la Figure III-14, on remarque que les deux types d'eau améliorent la réaction de dégradation électrochimique de l'OG. On constate qu'après 10 minutes d'électrolyse le taux d'abattement du colorant est d'environ 97,1 % dans l'eau de mer et environ 87,9 % dans l'eau de source, alors qu'il est de 81,7 % dans l'eau distillée.

Les résultats obtenus étaient inattendus. En effet, dans l'étude de nombreux composés (colorant, pesticides, médicaments...) [72-74], les auteurs ont trouvé que les sels inhibent la dégradation des composés organiques par le réactif de Fenton. Il est intéressant de noter que les anions présentent dans les matrices complexes ont une grande influence sur le piégeage des radicaux hydroxyles. Ces derniers peuvent former des complexes avec les ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en réduisant ainsi la concentration des ions de fers libres dans la solution qui sont nécessaires pour le mécanisme Fenton.

L'eau de mer se caractérise par une forte concentration d'ions chlorure, dont l'effet de piéger les radicaux est bien connu [75-76]. Leur présence pourrait affecter négativement l'électrogénération de peroxyde d'hydrogène, dont le mécanisme implique la participation de plusieurs espèces radicalaires [77]. D'autre part, les chlorures peuvent inhiber l'évolution de H_2 (équation III-9) favorisant ainsi la production d' H_2O_2 comme aussi confirmée par des études récentes [75].

Néanmoins, Cette amélioration de la dégradation dans les matrices naturelles est peut être due à l'oxydation électrochimique indirecte qui pouvait vraisemblablement avoir lieu par la participation de l'acide hypochloreux et des ions hypochlorites électrogénérés à partir des ions chlorure présents dans l'eau naturelle et de mer [78]. Ces oxydants, contribuent à une dégradation plus élevée des polluants organiques présents en solution [79-80].

En outre, en présence de chlorures, les espèces de chlore actif (l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite) peuvent être électrogénérés par oxydation des ions Cl^- sur l'anode libérant Cl_2 selon la réaction (III-18) [81-82]. Par la suite, à partir de la dismutation du chlore selon la réaction (III-19 et III-20), l'acide hypochloreux, HClO , l'ion chlorure, Cl^- , et l'ion hypochlorite, OCl^- , sont libérés dans la solution.

Au niveau de l'anode :



Dans la solution :



En solution aqueuse, la concentration relative des espèces de chlore actif, l'acide hypochloreux et l'ion l'hypochlorite, dépend du pH de et la température [83-84]. Il y a un équilibre d'ionisation existant entre eux (équation III-20), et la constante de dissociation (pKa) est de 7,54 à 25 °C [79]. À un pH de 5 plus de 99% du chlore actif est sous forme HClO et à un pH de 10, plus de 99% est sous forme ClO^- [83, 85-87]. Etant donné que l'acide hypochloreux ($E^0 = 1,482 \text{ V/ESH}$) est un oxydant plus fort que l'ion hypochlorite ($E^0 = 0,841 \text{ V/ESH}$) [83, 88], les résultats d'oxydation obtenus avec les traitements électrochimiques en présence de chlorure dans des milieux acides sont généralement meilleures que dans des milieux alcalins, principalement en ce qui concerne l'élimination de la couleur [83-84].

De plus, il est bien connu que le radical hydroxyle est l'un des oxydants forts ($E^0 = 2,80 \text{ V/ESH}$), cependant, pour une durée de vie beaucoup plus courte que celle de HClO ($E^0 = 1,482 \text{ V/ESH}$), [79]. Par conséquent, la décontamination des eaux usées contenant des colorant et généralement accompagnés par des quantités de sels inorganiques, en particulier le chlorure, l'oxydation indirecte par le chlore actif électrogénéré est plus favorisée que l'oxydation par le réactif de Fenton. Petrucci et al [77] ont montré que le peroxyde d'hydrogène accumulé contribue à éliminer la concentration résiduelle de chlore actif en réduisant ainsi la nécessité d'un traitement de déchloration avant rejet.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation avancé électrochimique (électro-Fenton) est capable de dégrader efficacement le colorant OG appartenant à la famille des azoïques. La dégradation totale de ce colorant ne dépasse pas les 40 minutes d'électrolyse.

La dégradation de l'OG a été effectuée par le procédé électro-Fenton, en utilisant une cathode en feutre de carbone et une anode en platine. Ce procédé est basé sur l'électrogénération en continue, du peroxyde d'hydrogène dans la solution d'eau à traiter, via la réduction d' O_2 à la cathode. Le peroxyde d'hydrogène généré réagit avec les ions ferreux ajoutés, pour produire les radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Au cours de ce travail, l'étude a été réalisée sur des solutions synthétiques, dissolution du colorant dans l'eau distillée, avec des concentrations initiales en colorant variant entre 0,04 et 0,1 mM.

C'est une technique de dépollution non sélective qui ne nécessite qu'un apport de sel de fer de concentration très faible (0,03 mM) comme catalyseur. L'augmentation de la concentration du fer diminue l'efficacité de la dégradation, du fait que l'excès des ions ferreux piège les radicaux hydroxyles. Cependant, l'augmentation du courant appliqué accélère la vitesse de dégradation de la matière organique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de H_2 lorsque le courant devient trop élevé. Ainsi, des courants supérieurs à 100 mA, dans nos conditions expérimentales, ne permettent qu'à une consommation d'énergie électrique pour des taux de dégradation peu différents de ceux obtenus avec des courants plus faibles.

L'étude a montré aussi que le pH de la solution affecte considérablement la dégradation du colorant en influant directement sur la génération des radicaux hydroxyles. Un maximum de dégradation a été observé à pH 3. L'augmentation de la température dans la gamme étudiée (20-40 °C) améliore la cinétique de dégradation. La vitesse initiale de dégradation augmente progressivement avec la concentration initiale du colorant. Elle n'obéit pas à une cinétique du premier ordre. Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent aussi que le procédé électro-Fenton est efficace dans une large gamme de concentrations d'OG.

Le suivi du changement dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé Electro-Fenton a également été réalisé. Les résultats obtenus montrent que la disparition du colorant est accompagnée par la formation de sous-produits, qui subissent à leur tour une oxydation, gouvernant la destruction de l'OG.

Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent une forte amélioration de la cinétique de dégradation dans l'eau de mer par rapport à l'eau de source et distillée. Cette amélioration est due à l'oxydation électrochimique indirecte qui peut éventuellement avoir lieu par la participation du chlore actif (ion hypochlorite/acide hypochloreux) électrogénérés, produits à partir des ions chlorures présents dans l'eau de mer.

Enfin, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part que les colorants azoïques pouvaient être facilement oxydés par le procédé électro-Fenton même pour de larges gammes de concentration en substrat, et d'autre part les performances du procédé électro-Fenton pouvaient être améliorées par optimisation des paramètres expérimentaux. Il est à souligner le caractère non polluant du procédé électro-Fenton, car il conduit à l'oxydation des composés organiques récalcitrants sans addition de réactifs chimiques nocifs et sans production de boues ferriques.

Références bibliographiques

- [1] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [2] T. Beyram, Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc), Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Tunis et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, avril 2012, Tunis.
- [3] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1997.
- [4] A-B. Prevot, C. Baiocchi, M. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, et al. Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions, Environmental Science & Technology 35, 2001, 971-976.
- [5] I. Sirés, E. Guivarch, N. Oturan, M-A. Oturan, Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode, Chemosphere, 72, 2008, 592-600.
- [6] R. Ganesh, G.D. Boardman, D. Michelsen, Fate of azo dyes in sludges, Water Research, 28, 1994, 1367-1376.
- [7] E. Razo-Flores, M. Luijten, B. Donlon, G. Lettinga, J. Field, Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions, Water Science Technology, 36, 1997, 65-72.
- [8] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, J. Ge, Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode, Dyes and Pigments, 65, 2005, 227-233.
- [9] H. Lei, H. Li, Z. Li, Z. Li, X. Zhang, H. Wang, K. Chen, Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode, Process Safety and Environmental Protection, 88, 2010, 431-438.
- [10] M-S. Lucas, J-A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, Dyes and Pigments, 71, 2006, 236–244.
- [11] M. Panizza, G. Cerisola, Electro-Fenton degradation of synthetic dyes, water research, 43, 2009, 339-344.
- [12] K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J-L. Guzmán-Mar, L-H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, J-M. Peralta-Hernández, Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode, Chemical Engineering Journal, 160, 2010, 199-206.
- [13] B. Kayan, B. Gözmen, M. Demirel, A-M. Gizir, Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques, Journal of Hazardous Materials, 177, 2010, 95-102.

- [14] M-A. Oturan, J. Pinson, D. Deprez, B. Terlain, Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO[•] radicals, *New Journal of Chemistry*, 16, 1992, 705-710.
- [15] B. Boye, M-M. Dieng, E. Brillas, Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environmental Science & Technology*, 36, 2002, 3030-3035.
- [16] A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Water Research*, 36, 2002, 3517-3522.
- [17] C. Badellino, C.A. Rodrigues, R. Bertazzoli, Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: study for the degradation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Hazardous Materials B*137, 2006, 856-864.
- [18] A. Özcan, Yücel Şahin, A. Savaş Koparal, M-A. Oturan, Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 2008, 718-727.
- [19] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab Blida –Algérie et Université Paris-Est – France, Octobre 2010.
- [20] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton –Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de Doctorat, Université de Carthage, INSAT, Tunisie et Université de Rennes1, Mai 2015.
- [21] Z. Qiang, J-H. Chang, C-P. Huang, Electrochemical regeneration of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions, *Water Research*, 2002, 85-94.
- [22] M-C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, Septembre 2004, France.
- [23] C. Bouasla, M. El-Hadi Samar, H. Bendjama, Kinetics study and neural network modeling of degradation of Naphtol Blue Black by electro-Fenton process: effects of anions, metal ions, and organic compound, *Desalination and Water Treatment* 52, 2014, 6733-6744.
- [24] N. Daneshvar, S. Aber, V. Vatanpour, M- H. Rasoulifard, Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II : Influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 2008, 165-174.
- [25] Z. Qiang, J-H. Chang, C-P. Huang, Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes, *Water Research*, 37, 2003, 1308-1319.
- [26] I. Siré, J-A. Garrido, R-M Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M-A. Oturan, Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 2007, 382-394.

- [27] C. Flox, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, P.L. Cabot, C. Arias, E. Brillas, Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 50, 2005, 3685-3692.
- [28] E. Brillas, M-A. Baños, S. Camps, C. Arias, P-L. Cabot, J-A. Garrido, R-M. Rodríguez, Catalytic effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode, *New Journal of Chemistry*, 28, 2004, 314-322.
- [29] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 2006, D1-D9.
- [30] H. Lin, H. Zhang, X. Wang, L. Wang, J. Wu, Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution, *Separation and Purification Technology*, 122, 2014, 533-540.
- [31] A. Özcan, M-A. Oturan, N. Oturan, Y. Şahin, Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 2009, 1213-1220.
- [32] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M-C. Lu, Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 2010, 92-98.
- [33] A. Wang, Y-Y Li, A.L. Estrada, Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 2011, 378-386.
- [34] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie, des concepts aux applications*, Dunod, Paris 2005.
- [35] M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Separation and Purification Technology*, 57, 2007, 380-387.
- [36] M-M. Ghoneim, H.S. El-Desoky, N.M. Zidan, Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions, *Desalination*, 274, 2011, 22-30.
- [37] M-A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic pollutant, pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507, 2001, 96-102.
- [38] P-V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299, 2012, 1-15.
- [39] M.H. Zhou, H. Särkkä, M. Sillanpää, A comparative experimental study on methyl Orange degradation by electrochemical oxidation on MMO and BDD electrodes, *Separation and Purification Technology*, 78, 2011, 290–297.

- [40] M. Zhou, Q. Tan, Q. Wang, Y. Jiao, N. Oturan, M-A. Oturan, Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 215– 216, 2012, 287-293.
- [41] E. Brillas, I. Sires, M. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 109, 2009, 6570-6631.
- [42] A-L Estrada, Y-Y Li, A. Wang, Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin of the electro-Fenton oxidation process by means, *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 2012, 41-48.
- [43] A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş Koparal, M-A. Oturan, Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616, 2008, 71-78.
- [44] E. Brillas, I. Sirés, M-A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, 109, 2009, 6570–6631.
- [45] X.R. Xu, X.Y. Li, X.Z. Li, H.B. Li, Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes, *Separation and Purification Technology*, 68, 2009, 261-266.
- [46] S.A. Abo-Farha, Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-Like, photo-Fenton and photo-Fenton-like, *Journal of American Science*, 6, 2010, 128-142.
- [47] M. Diagne, N. Oturan, M-A. Oturan, Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere*, 66, 2007, 841-848.
- [48] J. Bandara, C. Morrison, J. kiwi, Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 99, 1996, 57-66.
- [49] S. Trabelsi, Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne “Jebel Chakir”, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France et Université de Carthage, Février 2012, Tunis.
- [50] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Décembre 2010, France.

- [51] M. Diagne, Optimisation du fer, du cobalt et du cuivre comme catalyseurs dans le procédé d'oxydation avancée électro-Fenton, *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 031, 2011, 1-10.
- [52] F-J. Benitez, J-L. Acero, F-J. Real, F-J. Rubio, A-I. Leal, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35, 2001, 1338-1343.
- [53] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 2003, 33-50.
- [54] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M-A. Oturan, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation processelectro-Fenton using a carbon felt cathode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83, 140-149.
- [55] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M-A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*, 81, 2010, 594-602.
- [56] I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 5493-5503.
- [57] M. Skoumal, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 29, 2008, 1718-1729.
- [58] C-T. Wang, J-L. Hu, W-L. Chou, Y-M. Kuo, Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 2008, 601-606.
- [59] C-T. Wang, W-L. Chou, M-H. Chung, Y-M. Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination*, 253, 2010, 129-134.
- [60] Z. Rahmani, M. Kermani, M. Gholami, A.J. Jafari, N.M. Mahmoodi, Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV 16) dye from aqueous solutions, *Iranian Journal of Environmental Health Science and engineering*, 9, 2012, 1-7.
- [61] R.A. Jacob, The integrated antioxidant system, *Nutrition Research*, 15, 1995, 755-766.
- [62] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 2006, 93-104.
- [63] R-A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 2008, 605-611.

- [64] N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizzetti, Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in airequilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 1994, 2634-2640.
- [65] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of HO[•] radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 2005, 255-262.
- [66] J-H. Sun, S-P. Sun, G-L. Wang, L-P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 647-652.
- [67] P.Droguic, S. Elmaleh, M. Rumeau, C.Bernard, A.Rambaud, Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001, 877-882.
- [68] N.H. Ince, G. Tezcanlı, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes Pigment*, 49, 2001, 145-153.
- [69] L.G. Devi, K.S. A. Raju, S.G. Kumar, K. E. Rajashekhar, Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 2011, 341-349.
- [70] W. Yin, J. Wu, P. Li, X. Wang, N. Zhu, P. Wu, B. Yang, Experimental study of zerovalent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chemical Engineering Journal*, 184, 2012, 198-204.
- [71] S. Belaidi, Dégradation des dimethylphenols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Mars 2015, Algérie.
- [72] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman, On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 2012, 431-442.
- [73] C. Ratanatamskul, S. Chintitanun, N. Masomboon, M-C. Lu, Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 331, 2010, 101-105.
- [74] F.A. Alshamsi, A.S. Albadwawi, M.M. Alnuaimi, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 283-287.
- [75] A. Da Pozzo, E. Petrucci, C. Merli, Electrogeneration of hydrogen peroxide in seawater and application to disinfection, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 2008, 997-1003.

- [76] R. Maciel, G.L. Sant'Anna Jr., M. Dezotti, Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, 57, 2004, 711-719.
- [77] E. Petrucci, D. Montanaro, L. Di Palma, A Feasibility Study of Hydrogen Peroxide Electrogeneration in Seawater for Environmental Remediation, *Chemical Engineering Transactions*, 28, 91-96.
- [78] N. Abu Ghalwa, H-M. Abu-Shawish, F-R. Zaggout, S-M. Saadeh, A-R. Al-Dalou, A-A. Abou Assi, Electrochemical degradation of tramadol hydrochloride: Novel use of potentiometric carbon paste electrodes as a tracer, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 2014, 708-714.
- [79] F. Zhang, C. Feng, W. Li, J. Cui, Indirect Electrochemical Oxidation of Dye Wastewater Containing Acid Orange 7 Using Ti/RuO₂-Pt Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 2014, 943-954.
- [80] D. Rajkumar, K. Palanivelu, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 2004, 123-129.
- [81] J- P Souza Duarte Pontes, P- R Fernandes da Costa, D. Ribeiro da Silva, S. Garcia-Segura, C- A. Martínez-Huitl, Methylene Blue decolorization and Mineralization by Means of Electrochemical Technology at Pre-pilot Plant Scale: Role of the Electrode Material and Oxidants, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 2016, 4878- 4891.
- [82] S. Garcia-Segura, J. Keller, E. Brillas, J. Radjenovic, Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 2015, 551–557.
- [83] C-R. Costa, P. Olivi, Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater, *Electrochimica Acta*, 54, 2009, 2046-2052.
- [84] F.H. Oliveira, M.E. Osugi, F.M.M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M.V.B. Zannoni, Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 2007, 583-592.
- [85] Y. Feng, D.W. Smith, J.R. Bolton, Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, 2007, 277-284.
- [86] K. Vijayaraghavan, T-K. Ramanujama, N. Balasubramanian, In situ hypochlorous acid generation for the treatment of textile wastewater, *Coloration Technology*, 117, 2001, 49-53.
- [87] C-N. Sawyer, P-C. McCarty, G-F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5^{ème} Edition, McGraw-Hill, 2003.
- [88] D-R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Edition 84, CRC Press, 2003.

Chapitre IV

Dégradation d'un colorant azoïque l'Orange G (OG) dans l'eau par le procédé sono-électro-Fenton

Introduction

Les colorants azoïques représentent la classe la plus importante de colorants commerciaux et sont principalement utilisés dans les industries du textile et du papier. Ils sont très stables à l'irradiation de la lumière ultraviolette et visible. De plus, ils sont résistants à la dégradation aérobie et peuvent être réduits en amines aromatiques potentiellement cancérigènes dans des conditions anaérobies [1,2]. La présence d'une faible concentration de colorants dans les effluents est très visible et indésirable et elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui conduit à l'inhibition de la photosynthèse. La libération de colorants dans l'environnement est une source considérable d'eutrophisation qui peut produire des sous-produits dangereux par oxydation, hydrolyse, ou d'autres réactions chimiques qui ont lieu dans les eaux usées [3,4].

L'élimination des effluents industriels colorés a fait l'objet d'une grande attention au cours des dernières années. Environ 10-15% de la production globale de colorants est libéré dans l'environnement, principalement par le biais des eaux usées [5]. Une variété de techniques physiques, chimiques et biologiques est actuellement disponible pour le traitement des eaux usées rejetées par différentes industries. Des procédés classiques de traitement des eaux usées colorées dont l'adsorption [6], la chloration et l'ozonation [7,8], les procédés électrochimiques [9,10], les procédés biologiques [11,12], et oxydation chimique [12,13]. Toutefois, en raison des concentrations élevées de colorants et la stabilité accrue des colorants synthétiques, ces procédés deviennent moins efficaces pour le traitement des effluents industriels colorés. Pour surmonter les problèmes associés à ces méthodes traditionnelles, beaucoup d'attention ont été récemment mises sur les procédés d'oxydation avancés (POA) pour la décontamination des eaux usées. Dans ces procédés, diverses techniques sont utilisées pour produire des espèces réactives [14-16], principalement, des radicaux hydroxyles (HO^{\cdot}), capables d'induire la dégradation et la minéralisation des polluants organiques [17]. L'oxydation Sonoélectrochimique a été étudiée en tant que POA viable pour la destruction de divers polluants dans l'eau.

La sonoélectrochimie signifie l'application de la puissance d'irradiation ultrasonore aux processus électrochimiques [18-20]. Le traitement Sonoélectrochimique des eaux usées est une technologie prometteuse ayant de nombreux avantages. Par exemple, il a une forte capacité d'oxydation, une vitesse de réaction rapide, et une grande efficacité. Il peut être utilisé dans des conditions de réaction douces, facilite un excellent transfert de masse dans la solution, maintient l'activité de l'électrode au cours du processus. Ce procédé possède l'aptitude de traiter des polluants toxiques dans une large gamme de concentrations [21]. Cela rend le processus sono-électrochimique une technique propre et efficace, utilisant uniquement l'électricité en tant que réactif [22].

Bien que certains travaux ont été réalisés pour le traitement des colorants par le procédé sonoélectrochimique [19,23-26], des études approfondies sur les effets des variables opératoires du processus restent encore à réaliser. Au meilleur de notre connaissance, les données sur l'enlèvement sonoélectrochimique de l'OG dans les eaux contaminées n'ont pas été signalées jusqu'à présent. En outre, il est d'un intérêt pratique considérable pour examiner la dégradation des OG dans des matrices complexes telles que l'eau minérale naturelle et l'eau de mer. Par conséquent, le but de ce travail était d'étudier la dégradation sonoélectrochimique du colorant OG en utilisant des ultrasons à 22,5 kHz. Les effets des conditions expérimentales telles que la puissance ultrasonore, le pH initial, la concentration initiale du colorant, l'intensité du courant électrique, et la concentration en Fe^{2+} sur la dégradation de l'OG ont été étudiés. Enfin, la dégradation du substrat contenu dans l'eau minérale naturelle et l'eau de mer a aussi été réalisée.

IV.1 Matériel et réactifs

IV.1.1 Réactifs

Les différents réactifs employés au cours de cette étude (Tableau IV-1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable.

Tableau IV-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'Orange G par le procédé sono-électro-Fenton

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g.mole ⁻¹)	Fournisseur
Orange G	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$; 99%	452,37	Sigma-Aldrich
Sulfate ferreux	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99%	278,01	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4 ; 96-98 %	98,08	Biochem Chemopharma
Sodium hydroxyde	NaOH ; 99%	40	Biochem Chemopharma
Sulfate de sodium	Na_2SO_4 ; 99 %	142,02	Riedel de Haën
Chlorure de sodium	NaCl ; 99,5%	58,44	Biochem Chemopharma
Nitrate de sodium	NaNO_3 ; 99%	84,99	Sigma-Aldrich

IV.1.2 Dispositif expérimental et procédure

Le dispositif appliqué pour le procédé sono-électro-Fenton est illustré sur la Figure IV-1. Les expériences ont été effectuées dans une cellule électrochimique, de forme cylindrique, en verre de capacité de 250 mL, munie d'une double enveloppe pour assurer la circulation externe d'eau thermostatée pour réguler la température de la solution (20 °C). Elle est non divisée et équipée de deux électrodes.

L'électrode de travail (cathode) est une pièce en 3D de feutre de carbone (6 x 2,5 cm ; 1,1 cm d'épaisseur). La contre-électrode (anode) est une grille de platine (6 x 3 cm). Une distance de 3 cm sépare les deux électrodes qui sont placées verticalement sur la paroi interne de la cellule. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant. Dans tous les essais, la solution est vigoureusement agitée par un barreau magnétique

pour améliorer le transport de masse vers /à partir des électrodes. Les ultrasons sont produits par un générateur à ultrasons fonctionnant à 22,5 kHz (Microson XL 2000). L'irradiation aux ultrasons est introduite dans la solution par une sonde en titane de diamètre 6 mm montée sur la partie supérieure de la cellule en verre cylindrique. Le bouton de commande de puissance a été fixé à 15 W pendant la sonication, sauf lors de l'étude de l'effet de la puissance.

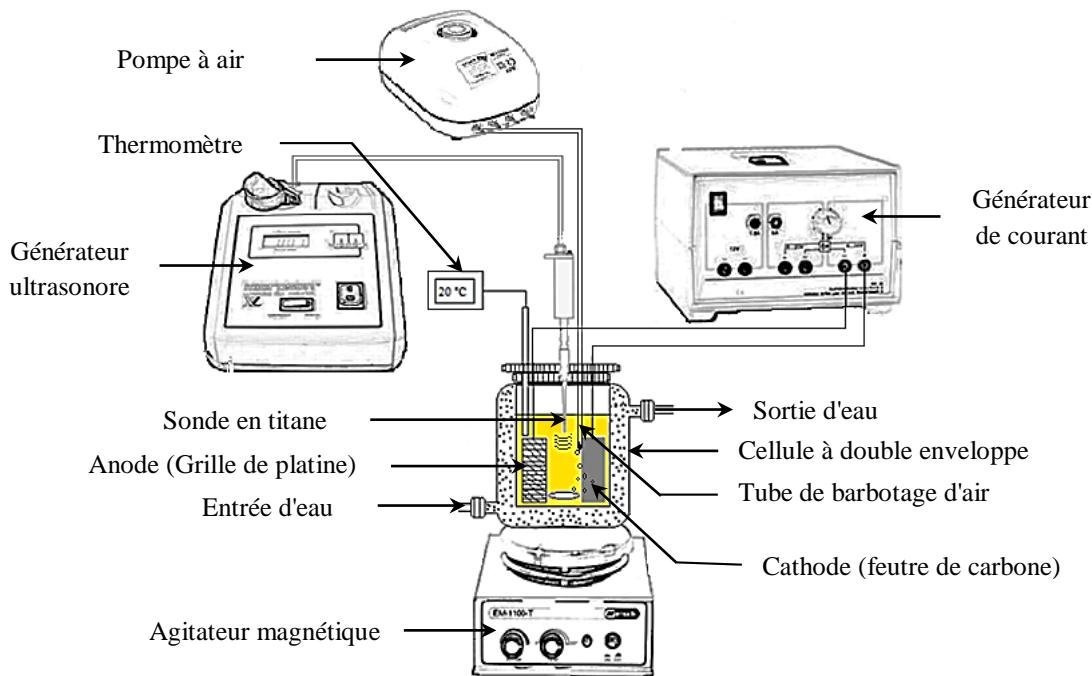


Figure IV-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton

Le volume de la solution de colorant traitée était de 150 mL. Avant le début de chaque électrolyse, la saturation en O₂ à la pression atmosphérique a été assurée par barbotage d'air comprimé à travers un verre fritté pendant 10 à 15 minutes. Une quantité catalytique d'ion ferreux est introduite dans la solution avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) à pH égale à 3 pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. La force ionique est maintenue constante, par ajout de Na₂SO₄ (50 mM) comme électrolyte support. Des échantillons ont été prélevés manuellement à des intervalles de temps prédéterminés afin d'évaluer la concentration d'OG au cours d'électrolyse.

IV.2 Résultats et discussion

IV.2.1 Effet des ultrasons dans le procédé electro-Fenton

La dégradation d'OG a été réalisée dans différentes conditions expérimentales qui sont : les ultrasons seuls, électro-Fenton seul, et une combinaison de l'ultrason et électro-Fenton (sono-électro-Fenton). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-2.

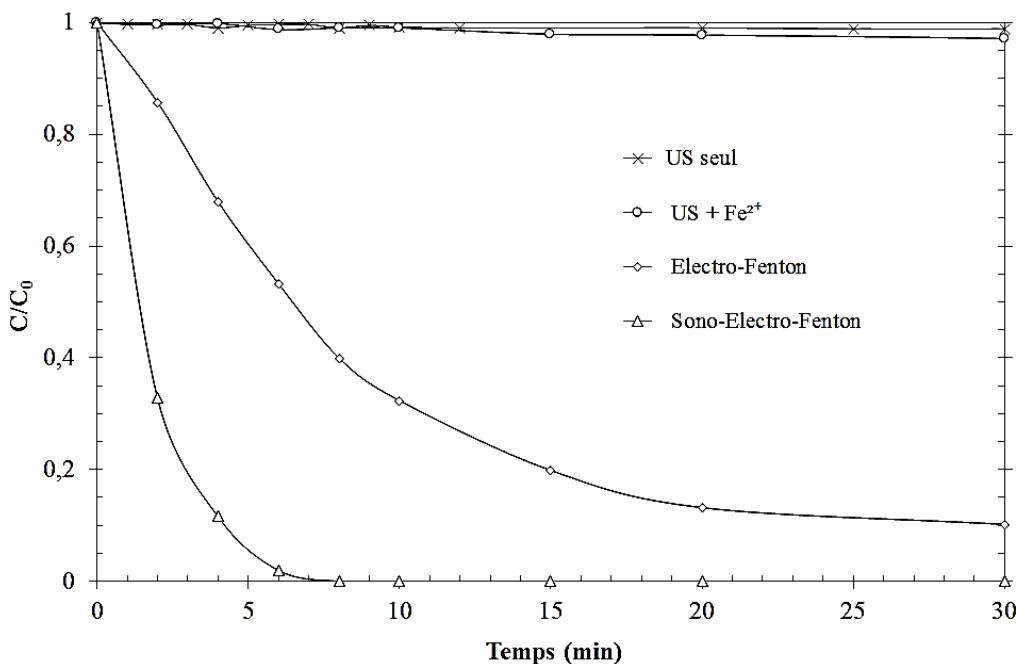


Figure IV-2 : Etude de la dégradation du colorant (OG) par les différents procédés
(Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; puissance ultrasonore = 15 W ;
 $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Sous 22,5 kHz d'irradiation ultrasonore comme seul processus, l'OG n'est presque pas affectée, seulement 1% de dégradation d'OG a été atteint après 30 min de sonication seul sous une puissance ultrasonore de 15 W. Quelle que soit la puissance des ultrasons utilisés, la dégradation de l'OG par sonolyse ne dépasse pas 1% même après 1h de sonication. Des expériences similaires ont été faites en présence de Fe^{2+} , et encore une fois pas de diminution importante de la concentration initiale du colorant, uniquement 3% de dégradation ont été atteint après 30 min de sonication et qui évoluent à 8% après 1h de traitement. Les résultats restent les mêmes quel que soit la concentration en fer utilisée. Par contre, 90% d'OG ont été éliminés par le procédé électro-Fenton après 30 min de traitement. Lorsque les deux, ultrasons et électro-Fenton sont combinés (sono-électro-Fenton), une amélioration significative dans la dégradation d'OG a été observée, en particulier pour une puissance ultrasonore de 15 W. L'élimination complète (100%) a été obtenue après 8 min à 15 W. Cette efficacité et cette amélioration de dégradation plus élevée sont attribuées à l'effet synergique.

Selon les résultats obtenus, le rendement des radicaux HO^\cdot et H^\cdot produits sous l'effet des ultrasons à basse fréquence est probablement assez faible et pas assez suffisamment pour dégrader totalement l'OG. En général, la littérature rapporte que les ultrasons basses fréquences provoquent généralement des effets physiques, alors que les ultrasons de hautes fréquences peuvent produire des composés actifs tels que les radicaux hydroxyles libres capables d'oxyder les matières organiques [27,28]. Néanmoins, des travaux précédents montrent que plusieurs rendements peuvent être atteints par l'irradiation ultrasonore à 20 kHz selon le composé à oxyder et le réacteur utilisé. Guo et al [29] ont obtenu 10 % de dégradation du 2,4-dinitrophénol après 4 h de traitement par ultrasons à basse fréquence. De Lima Leite et al [30] ont observé une négligeable oxydation de l'acide 2, 4-dihydroxybenzoïque après 3h d'irradiation ultrasonique. D'autre part, Y. Jiang et al [31] ont rapporté que la plupart des radicaux HO^\cdot ont

suffisamment de temps pour se recombiner à l'intérieur de la cavité pendant la durée de vie de l'effondrement (12,5 μ s à 20 kHz) pour former le peroxyde d'hydrogène. H. Li et al [32] ont montré la formation du peroxyde d'hydrogène sous ultrason à basse fréquence (20 kHz). Donc on peut accepter la formation d'une petite quantité d' H_2O_2 sous une irradiation ultrasonore à 22,5 kHz. Lors de la sonolyse et en présence du fer 8% du colorant a été éliminé après 1h de traitement. Ce qui suggère que l'effet de la recombinaison des radicaux HO^\cdot pour former H_2O_2 capable de réagir avec Fe^{2+} selon la réaction Fenton, reste aussi négligeable. En conclusion, l'effet sonochimique maximal n'est pas atteint à une fréquence de 22,5 kHz même en présence de fer.

Le couplage du procédé électro-Fenton avec les ultrasons à basse fréquence (sono-électro-Fenton) permet une amélioration importante de la dégradation du colorant, atteignant sa destruction totale après 8 minutes de traitement sonoélectrochimique. Le temps de réaction est considérablement réduit en comparaison avec le procédé électro-Fenton. Comme il est indiqué précédemment, l'irradiation ultrasonore a des effets chimiques et physiques sur les processus hétérogènes. Les effets chimiques des ultrasons sont dûs à la cavitation acoustique, où des températures et des pressions élevées peuvent être atteintes à l'intérieur des bulles de cavitation, ce qui conduit à la décomposition thermique des molécules d'eau en HO^\cdot et H^\cdot [33,34]. Dans ce cas, la sonication seule conduit à un taux de dégradation très faible indiquant que l'effet chimique associée à la sonochimie n'est pas le point clé de la dégradation de l'OG, parce que le rendement des radicaux HO^\cdot produits à faible fréquence de sonolyse est assez faible [35]. Par conséquent, les effets physiques de cavitations induits par la sonication jouent un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité de la dégradation par le procédé sono-électro-Fenton. Il semble que la mise en valeur du procédé électro-Fenton par ultrasons est due à l'augmentation du transfert de masse et l'activation des électrodes par l'élimination de la couche d'impureté à la surface des électrodes [25, 36-39]. En outre, les ultrasons peuvent améliorer l'oxydation électrocatalytique et la génération de radicaux hydroxyles supplémentaires peuvent réagir avec le substrat [25, 36-39].

Les études réalisées par Trabelsi et al [40] ont confirmé que les ultrasons de basses fréquences donnent des valeurs plus élevées de transfert de masse. Ils ont estimé que le transfert de masse à 20 kHz (20W) est de 120 fois supérieur à la diffusion, avec un maximum dans l'axe du réacteur (zone compris entre les électrodes). Il a été signalé que l'efficacité de l'électrogénération d' H_2O_2 par réduction cathodique de l' O_2 peut être augmentée sous l'application des ultrasons [19,41], H. Li et al [32] ont indiqué que la production electrochimique d' H_2O_2 croît en présence des ultrasons à 20 kHz (80-160 W). Dans ce contexte, Oturan et al [19], ont expliqué l'amélioration du processus électro-Fenton en présence d'irradiation ultrasonique par un rapide transfert de masse de Fe^{3+} et O_2 vers la cathode ainsi que Fe^{2+} et l' H_2O_2 vers la solution conduisant à l'augmentation du taux de production des HO^\cdot , contribuant ainsi à accélérer la dégradation de la matière organique. Cependant, les HO^\cdot se forment plus rapidement en raison de l'amélioration des conditions hydrodynamiques. On peut conclure que le procédé sono-électro-Fenton favorise la formation d'une plus grande quantité des HO^\cdot par rapport au procédé électro-Fenton, sans exigence d'une augmentation préalable de l'intensité du courant appliquée qui serait préjudiciable pour l'efficacité du traitement.

En outre, lors du processus électro-Fenton, une couche passive brune a été remarquée sur la surface de l'anode après la réaction électrochimique. Cette couche passive entrave la réaction dans le procédé d'électrolyse. Toutefois, ce phénomène ne s'observe pas dans le système combiné, les effets mécaniques de cavitation nettoient la surface des électrodes et empêchent une telle couche passive. Ces effets assurent donc le fonctionnement normal du processus électrochimique pendant toute la durée du traitement. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Ren et al [42]. La cathode en feutre de carbone adsorbe plusieurs couches de composés, tels que des molécules de colorant, des complexes ferriques et de fer ferreux, sur la surface pendant une longue période lors du traitement. En conséquence, l'électroréduction de l' O_2 dissous en H_2O_2 et la réaction de réduction du fer ferrique vont être gênées. Toutefois, l'irradiation ultrasonique peut activer la cathode en produisant la cavitation sûr et près de la surface de l'électrode [35]. Le nettoyage continu est particulièrement important pour une bonne activité électrocatalytique de la cathode. H. Li et al [32] ont présenté que les ultrasons assurent une meilleure performance de la cathode d'ACF (*Activated Carbon Fiber*) dans le procédé SEF. De plus, Hamdaoui et al [43] ont montré que les ondes ultrasoniques et les micro-perturbations associées à des bulles de cavitation près de la surface du solide favorisent la désorption des molécules adsorbées.

L'effet des ultrasons diffère d'une puissance à une autre, c'est de ce fait que la dégradation d'OG a été réalisée à différentes puissances ultrasoniques. L'effet de l'énergie ultrasonique sur la dégradation sonoélectrochimique de l'OG a été étudiée pour une concentration initiale de colorant de 0,04 mM, une concentration en Fe^{2+} de 0,05 mM, un volume de solution de 150 mL, une concentration en électrolyte support (Na_2SO_4) de 0,05 M et un courant électrique de 100 mA. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-3.

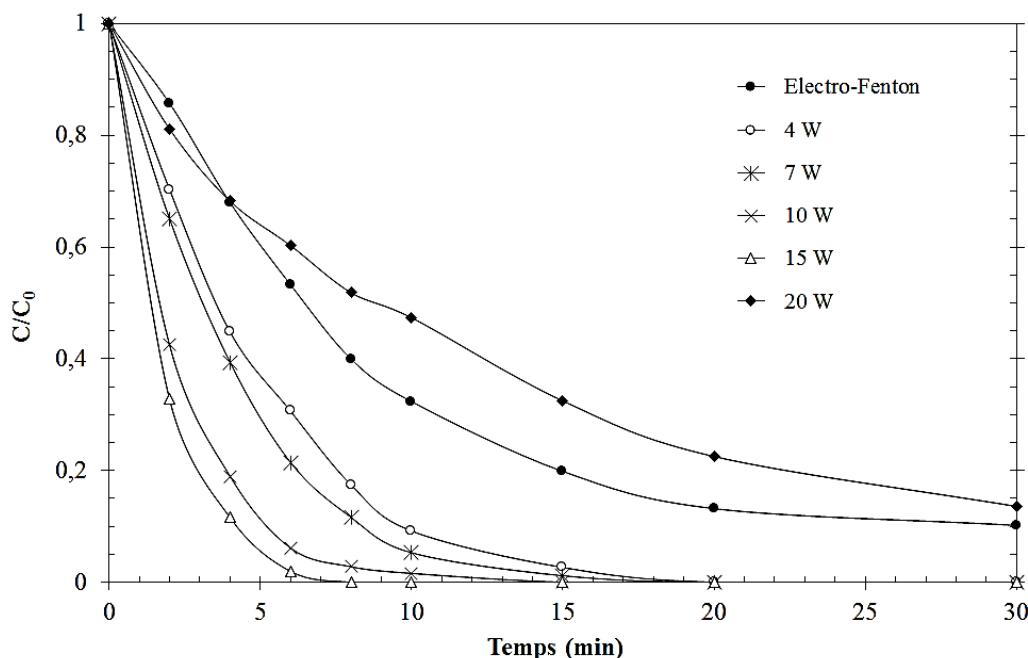


Figure IV-3 : Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $pH = 3$; puissance = 4-20 W ; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Comme on peut le voir sur la Figure VI-3, une amélioration considérable de la vitesse de dégradation sonoélectrochimique a été observée lorsque la puissance ultrasonore a été augmentée de 4 à 15 W. Par exemple, l'élimination complète (100%) a été obtenue après 20 min à 4 W, 15 min à 10 W et 8 min à 15 W. Cela est dû à l'implosion d'un grand nombre de bulles de cavitation à la surface des électrodes. Généralement, la production de bulles de cavitation augmente avec l'accroissement de la puissance ultrasonore [44].

Lorsque la puissance augmente, une importante énergie acoustique est transmise à la solution [45]. En raison de cette énergie, le nombre de bulles de cavitation augmente entraînant des ondes de choc, des turbulences, qui sont reconnus comme les plus importants effets. Par exemple, les micro-jets assurent une agitation du liquide avec des vitesses supérieures à 100 m/s, provoquées par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation près d'une surface [42]. De plus, les micro-jets peuvent diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion à < 1 µm et activent les surfaces d'électrode, entraînent une amélioration du transfert de masse et l'augmentation du courant électrolytique de plus de 10 fois [42].

Il est important de noter que la vitesse de dégradation augmente avec la puissance acoustique dans la gamme comprise entre 4 et 15 W. Une augmentation continue de la puissance n'implique pas nécessairement une augmentation continue de la dégradation sonoélectrochimique. Comme on peut le voir sur la Figure IV-3, la vitesse de dégradation sonoélectrochimique de l'OG effectuée à 20 W est plus faible, par comparaison avec l'électrolyse seule. Il s'agit probablement d'un effet de dégazage de la solution qui diminuerait la concentration en O₂ au niveau de la cathode.

A 28 kHz, Oturan et al [19] ont montré que la vitesse initiale de dégradation de l'acide 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) décroît pour des puissances acoustiques supérieures à 20 W. Des résultats similaires de dégradation en fonction de la puissance ultrasonore ont été obtenus par Z. Ai et al [44] lors de la dégradation sonoélectrochimique de la Rhodamine B à 22 kHz. Somayajula et al [46] ont observé une diminution de la vitesse de sonoélectrooxydation du Reactive Red 195 avec l'augmentation de la puissance ultrasonore.

L'application du procédé électro-Fenton en présence des ultrasons à basse fréquence engendre une augmentation importante de l'efficacité de dégradation de l'OG. Cette amélioration de dégradation est attribuée à l'effet synergique.

L'effet synergique du système combiné est défini comme un effet apparaissant entre deux ou plusieurs agents, entités, facteurs ou substances qui produisent un effet supérieur à la somme de leurs effets individuels. Autrement dit toute distincte technologie hybride, il est évidemment prévu que l'efficacité du système hybride devrait être supérieure à la somme des efficacités des deux technologies simples. L'indice de synergie peut être calculé par l'équation suivante :

$$\text{indice de synergie} = \frac{R_{US-EF}}{R_{US} + R_{EF}}$$

Où R_{US} , R_{EF} et R_{US-EF} sont les vitesses initiales de dégradation par ultrasons, électro-Fenton et sono-électro-Fenton, respectivement. Un indice de synergie de 1 signifie que l'efficacité globale est une simple addition des efficacités individuelles. Un indice de synergie supérieur à 1 signifie qu'il y a un effet de synergie positive, lorsque l'indice de synergie inférieure à 1 signifie que l'effet est négatif.

La Figure VI-4 montre les vitesses initiales de dégradation d'OG par ultrasons, électro-Fenton et sono-électro-Fenton pour diverses puissances ultrasoniques.

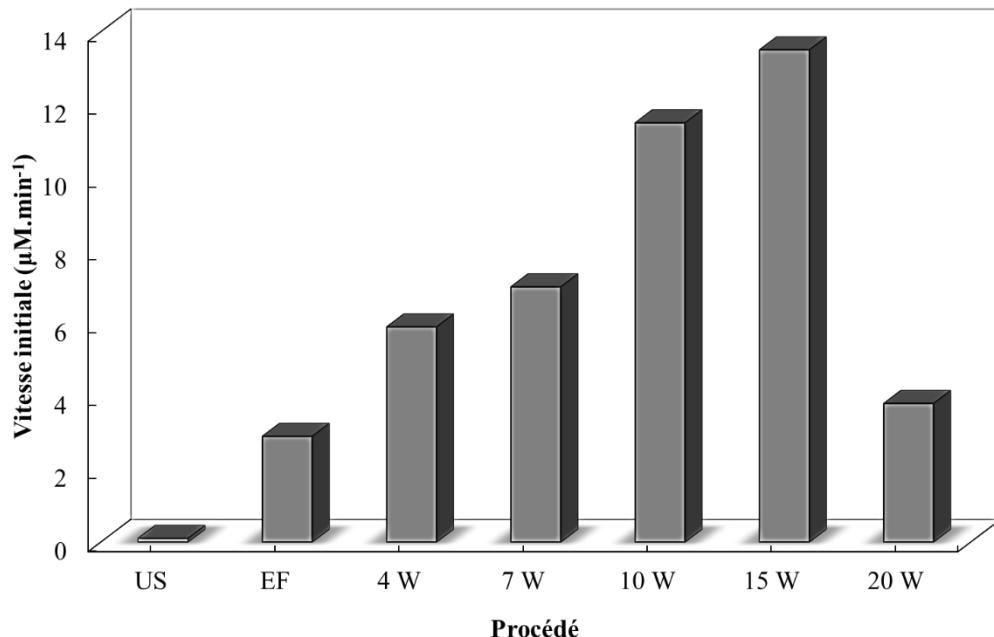


Figure IV-4 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la puissance ultrasonore (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; puissance ultrasonore = 4-20 W ; pH = 3 ; T = $20 \pm 1^\circ\text{C}$, V = 150 mL; I = 30-200 mA).

On peut observer que les vitesses de dégradation augmentent avec l'évolution de la puissance des ultrasons et cela jusqu'à 15 W, puis diminue. Par exemple, pour une puissance acoustique de 15 W, les vitesses initiales de dégradation d'OG sont de : $0,1 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$, procédé ultrasons, $2,9 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$, procédé électro-Fenton et $13,5 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$, procédé Sono-Electro-Fenton, donnant un indice de synergie de 4,5 d'où une grande synergie positive pour le système combiné. Les indices de synergie pour des puissances ultrasonore de 4, 7 et 10 W sont de : 2, 2,3 et 3,8, respectivement. Pour une puissance ultrasonore de 20 W, l'indice de synergie est de 1,3. Cette valeur est légèrement supérieure à 1, mais en raison de l'erreur expérimentale possible des mesures, cela suggère qu'il y a un effet additif dans la combinaison des ultrasons et de l'électro-Fenton, plutôt que d'un effet synergique.

Afin de clarifier les changements des caractéristiques moléculaires et structurales d'OG en raison de la dégradation sonoélectrochimique, des changements dans les spectres d'absorption UV-visible de la solution du colorant en fonction du temps de réaction ont été réalisés. Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure IV-5.

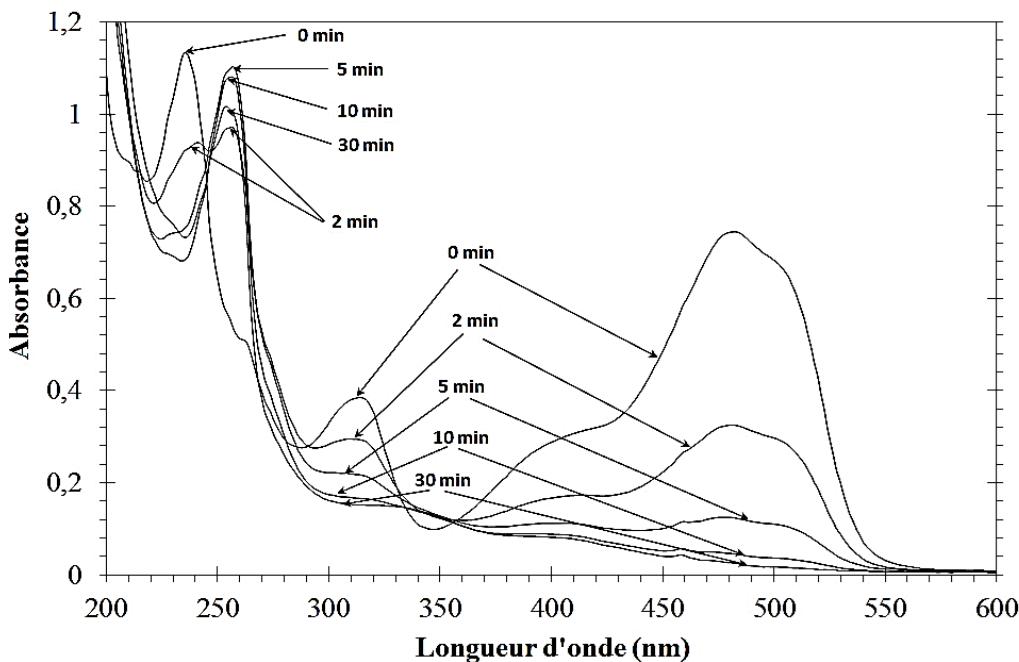


Figure IV-5 : Suivi des spectres d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $V = 150 \text{ mL}$; puissance ultrasonore = 15 W ; $[Fe^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $I = 100 \text{ mA}$).

Comme on peut l'observer à partir de ces spectres, avant l'oxydation, le spectre d'absorption de l'OG dans l'eau est caractérisé par deux bandes principales dans la région ultraviolette, avec leur maximum d'absorption à 235 et 314 nm, et par une autre bande dans la région visible située à 482 nm. Après une période de traitement sonoélectrochimique, ces bandes d'absorption caractéristiques ont diminué en intensité et ont subi une modification de leur forme spectrale, ce qui indique la dégradation du colorant et la formation d'un produit absorbant dans la région UV. Il est à noter que l'absorption de la bande visible à 482 nm diminue avec l'augmentation du temps de traitement. La diminution rapide de la valeur maximale d'absorption indique l'élimination complète de la structure conjuguée du colorant. Les pics d'absorption à 314 et 235 nm ont évidemment diminué, ce qui indique que la structure entière du chromophore conjugué de l'OG a été détruite. En plus de l'effet de décoloration rapide, la décroissance de l'absorbance à 314 nm, associée à l'absorbance de cycles aromatiques polycycliques, a été considérée comme une preuve de la dégradation du fragment aromatique dans la molécule de colorant et de ses intermédiaires. Par conséquent, la rapide augmentation de la quantité des intermédiaires aromatiques susceptibles d'absorber dans la région UV est clairement reflétée par l'apparition d'un nouveau pic d'absorption à 256 nm, ce qui indique l'augmentation de la concentration des sous-produits de l'OG.

IV.2.2 Effet du pH initial de la solution

Il est bien connu que le pH des solutions influence nettement la dégradation sonoélectrochimique des polluants organiques [39, 47-48]. Par conséquent, on a étudié l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation de l'OG par le procédé sonoélectrochimique.

Différentes valeurs de pH initiales comprise entre 2 et 6 ont été testées à une concentration du substrat de 0,04 mM, 15 W de puissance ultrasonore, 100 mA d'intensité du courant, de 0,05 mM de Fe^{2+} , le tout à 20 °C. Les résultats sont exposés sur la Figure IV-6.

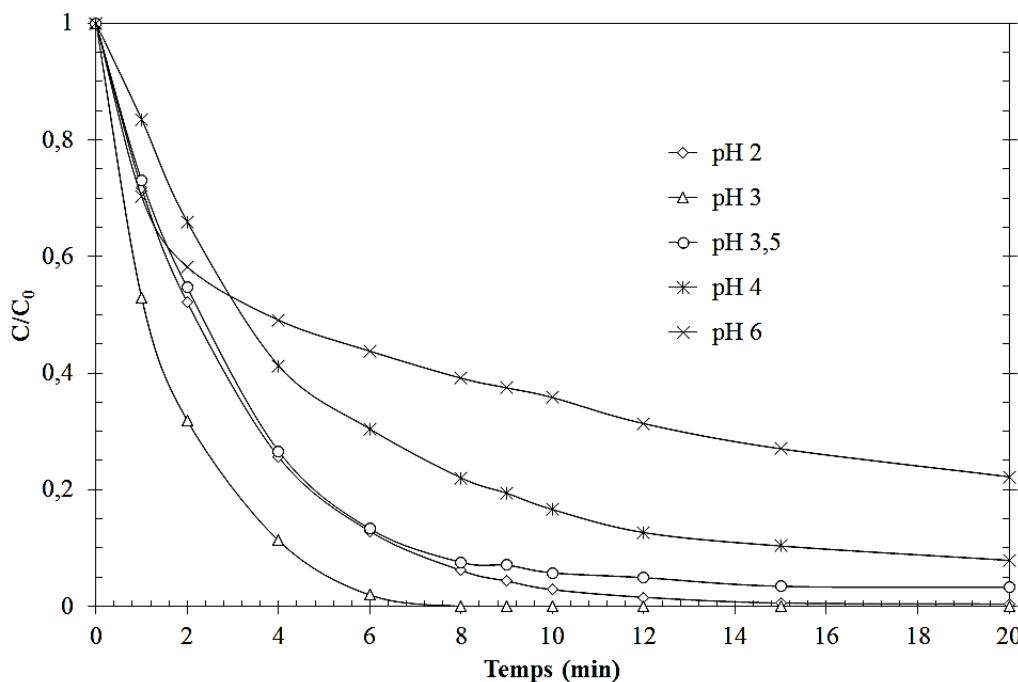


Figure IV-6 : Variation de la cinétique de dégradation sonoélectrochimique de l'OG en fonction du pH (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; pH = 2-4 ; puissance ultrasonore = 15 W ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

L'examen de la Figure IV-6 montre que le taux de dégradation sonoélectrochimique à pH 3 est supérieur à celui obtenu à pH 2. L'augmentation du pH de 3 à 6 réduit la dégradation de l'OG. Ceci est dû à la diminution du potentiel d'oxydation de radicaux HO^{\cdot} avec l'augmentation du pH [47]. D'un autre côté, à un pH élevé, la génération des HO^{\cdot} a diminué en raison de la formation de complexes hydroxo-ferriques insolubles. Il convient également de noter qu'à très faible valeur de pH (< 3), l'ion hydrogène agit comme un capteur de radicaux HO^{\cdot} [47]. À un pH faible, la réaction est ralentie en raison de la formation d'espèces complexes tels que $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, qui réagit plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène comparativement au complexe $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [48]. En outre, le peroxyde d'hydrogène est solvaté en présence d'une forte concentration d'ions H^+ pour former l'ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ [48]. Un ion oxonium rend le peroxyde d'hydrogène électrophile, ce qui améliore sa stabilité et réduit sensiblement sa réactivité avec l'ion Fe^{2+} [47,49]. Par conséquent, il a été décidé de maintenir un pH de 3 dans toutes les autres expériences.

La Figure IV-7 montre qu'à pH supérieur à 3,5, la baisse de l'efficacité de dégradation de l'OG réduit le pouvoir d'oxydation par le procédé Electro-Fenton en raison de la transformation des ions ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}). Les ions Fe^{3+} qui en résultent peuvent réagir avec H_2O_2 pour générer un complexe intermédiaire ($\text{Fe-O}_2\text{H}^{2+}$), selon l'équation

IV-1, qui peut être efficacement dissocié en Fe^{2+} et HO_2^{\cdot} sous irradiation ultrasonore (équation IV-2) [50-51].

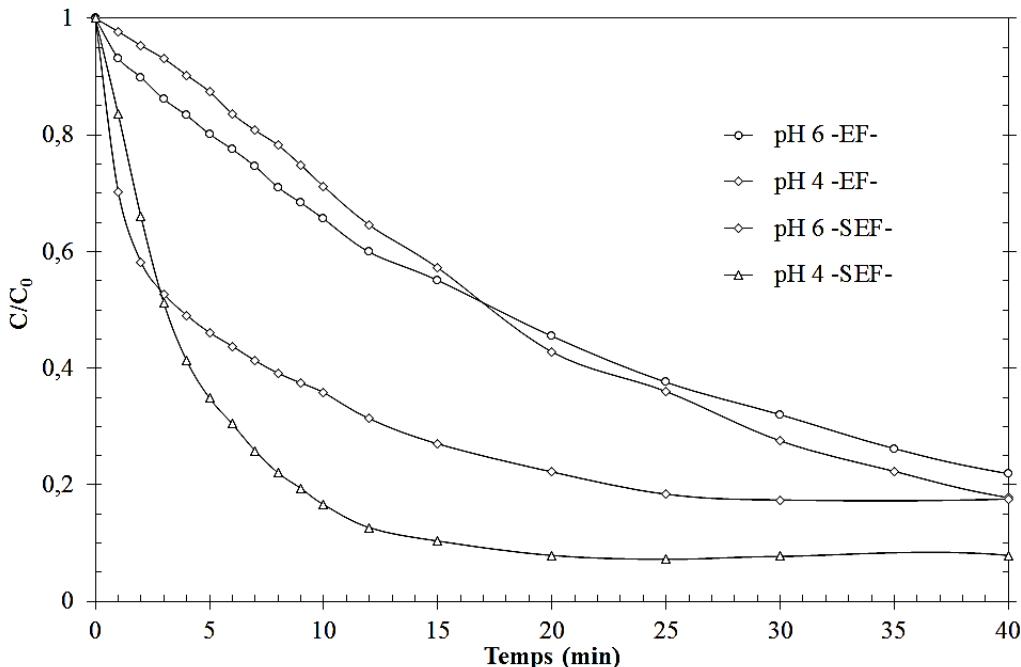


Figure IV-7 : Dégradation de l'OG par le procédé EF et le procédé combiné SEF à différent pH (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; pH = 4-6 ; puissance ultrasonore = 15 W ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$, V = 150 mL; I = 100 mA).

Les ions Fe^{2+} provenant de la dissociation du complexe ($\text{Fe-O}_2\text{H}^{2+}$) réagissent avec H_2O_2 et génèrent une concentration plus élevée de radicaux hydroxyles par rapport à celle en l'absence d'irradiation ultrasonore. Les radicaux hydroxyles produits dans ces réactions sont utilisés pour la dégradation de l'OG à des pH plus élevés (4 à 6). L'efficacité de l'oxydation par le procédé sono-électro-Fenton a été améliorée par rapport au procédé électro-Fenton exploité individuellement [51]. Par conséquent, le procédé sono-électro-Fenton pourrait être exploité au voisinage de pH neutre, réduisant ainsi les problèmes liés au traitement en milieu acide.

Pankaj et al [52] ont vérifié l'aptitude des ultrasons à basse fréquence, précisément à 20 kHz et à une intensité de 6 W.cm^{-2} , à réduire le fer ferrique Fe (III) en fer ferreux Fe(II). Aussi, Radziuk et Möhwald [53] ont exposé que la cavitation acoustique, à basse fréquence (par exemple 20 ou 24 kHz) et à une intensité accrue, oxydent efficacement le Fer (III) et les complexes organo-ferriques solubles se trouvant même à forte concentration.

IV.2.3 Effet de la concentration initiale de colorant

La dégradation sonoélectrochimique de l'OG a été évaluée en utilisant différentes concentrations initiales de 0,02 à 0,8 mM, dans les mêmes conditions expérimentales.

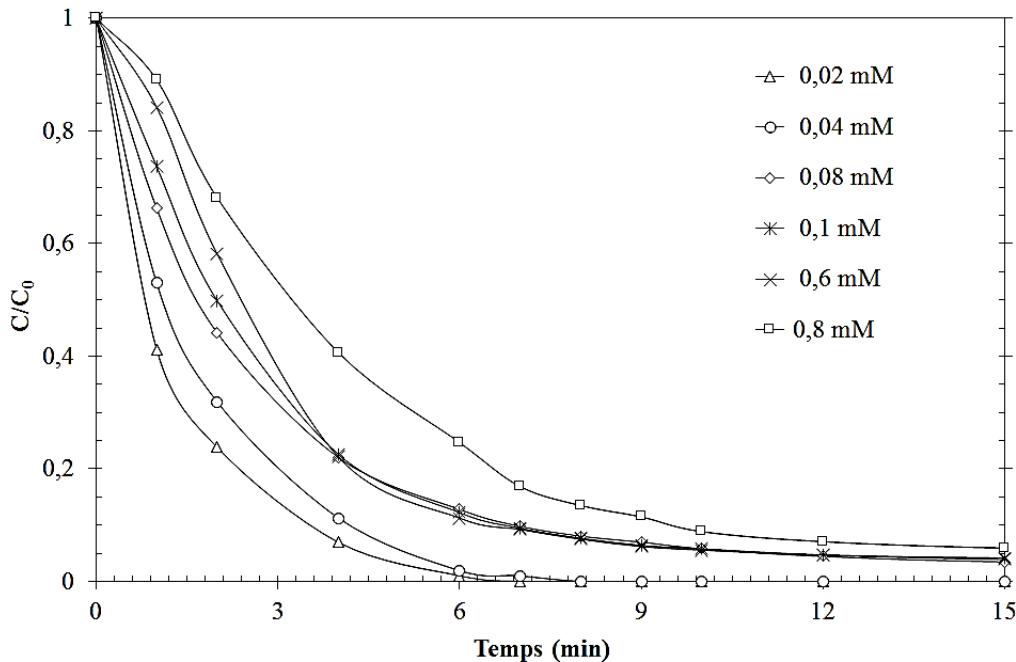


Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation
(Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,02\text{--}0,1 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $pH = 3$; puissance ultrasonore = 15 W ; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

La Figure IV-8 illustre les résultats d'expériences. Comme le montre cette figure, l'efficacité d'élimination d'OG diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. L'OG est complètement dégradé dans les 6 et 8 premières minutes pour des concentrations initiales de 0,02 et 0,04 mM, respectivement. À des concentrations initiales plus élevées, telles que 0,6 et 0,8 mM, l'efficacité de dégradation a atteint 92 et 87% après 10 min, respectivement. Dans le système réactionnel, des quantités identiques d'oxydants sont produites dans les mêmes conditions de traitement. A faibles concentrations initiales, les oxydants produits sont suffisants pour oxyder la quantité totale d'OG en solution. A des concentrations initiales plus élevées, les radicaux formés ne sont pas suffisants pour conduire l'oxydation à la même vitesse.

En outre, l'efficacité d'élimination à des concentrations élevées en OG a été attribuée à la compétition entre les différentes molécules d'OG et / ou les produits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation. Les deux l'OG et ses produits de transformation peuvent concourir pour réagir avec le radical hydroxyle généré dans le système.

IV.2.4 Effet de l'intensité du courant électrique

L'intensité du courant électrique est un facteur important pour le processus sonoélectrochimique. Un courant électrique élevé est favorable pour le système combiné. Différentes intensités de courant électrique allant de 30 à 200 mA ont été appliquées dans une série d'essais dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-9.

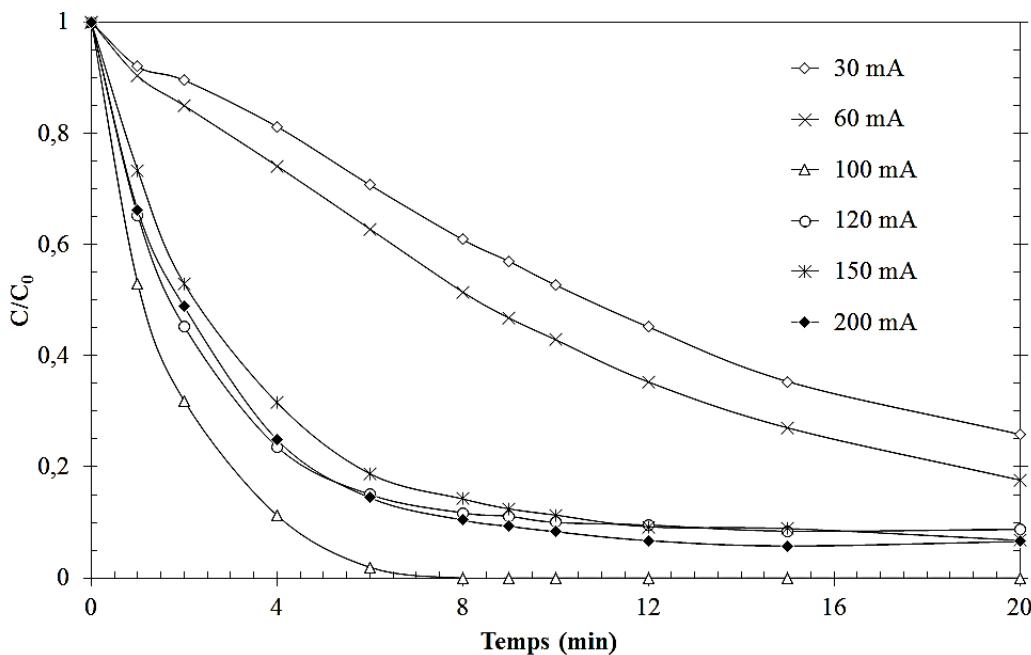


Figure IV-9 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $pH = 3$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $I = 30-200 \text{ mA}$; puissance ultrasonore = 15 W).

Les données indiquent que l'augmentation du courant électrique de 30 à 100 mA favorise une dégradation plus rapide de l'OG. Cela peut être dû au fait qu'une augmentation du courant électrique augmente la quantité de fer oxydé généré à partir de l'électrode. De la Figure IV-9, on peut également observer que l'augmentation du courant électrique au-delà de 100 mA défavorise l'élimination de l'OG. Ceci est dûe à une génération plus lente de radicaux HO^\cdot . Cela peut être expliqué qu'à un courant électrique plus élevé : le peroxyde d'hydrogène est oxydé anodiquement pour donner le radical HO_2^\cdot (l'équation IV-3), le Fe^{2+} présent dans la solution est oxydé anodiquement en Fe^{3+} (l'équation IV-4), les radicaux HO^\cdot sont dimérisés en H_2O_2 (l'équation IV-5), ensuite ce dernier est détruit (équation IV-6) au sein du liquide [54]. Il convient de noter que la dimérisation se produit généralement à une concentration en radicaux hydroxyles plus élevée. Une telle concentration élevée est possible en présence d'intensité de courant électrique plus élevé. Par conséquent, un courant électrique de 100 mA a été choisi pour poursuivre notre études.



De Lima Leite et al [30] ont étudié l'électrooxydation de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque par électrolyses potentielstatique sur une électrode en platine sous irradiation d'ultrasons à 20 kHz. L'étude de l'électrooxydation du 2,4-DHBA sous irradiation par ultrasons de basse fréquence peut être effectuée à une meilleure densité de courant que dans le cas d'électrooxydation seule. La chute de courant est également réduite en présence d'un champ acoustique. Cela est expliqué par l'élimination de la passivation, film de polymère,

formée à la surface de l'électrode : les phénomènes liés à la cavitation assurent le nettoyage de la surface de l'électrode, ce qui augmente sa surface active. L'intensité, qui est directement proportionnelle à la surface de l'électrode, augmente aussi. De plus, Garbellini [55] a rapporté que l'amélioration du transfert de masse et la désorption plus rapide des produits de la réaction sont également responsables à la diminution de la chute de courant et par conséquent, à l'augmentation de l'efficacité de dégradation de l'OG.

IV.2.5 Effet de la concentration en Fe^{2+}

La dégradation de la solution d'OG par le procédé sonoélectrochimique à une concentration du colorant initiale de 0,04 mM en présence de diverses concentrations en Fe^{2+} allant de 0,03 à 0,5 mM à pH 3 et un courant électrique de 100 mA a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-10.

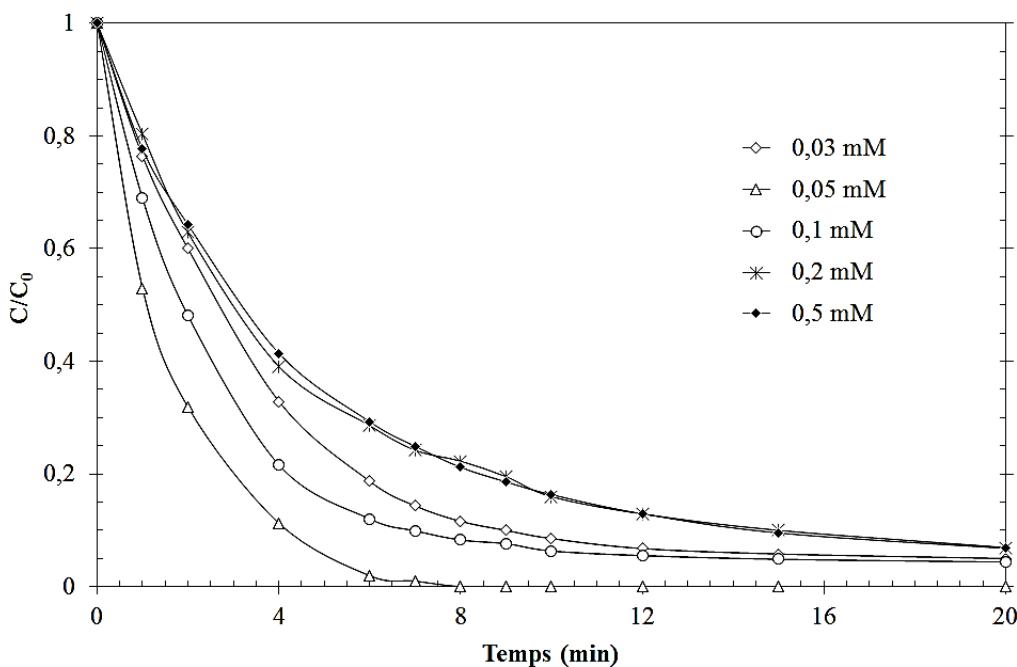


Figure IV-10 : Etude de la cinétique de dégradation sonoélectrochimique de l'OG en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; puissance ultrasonore = 15 W ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01\text{-}0,5 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; $\text{pH} = 3$; $I = 100 \text{ mA}$).

La dégradation augmente avec la concentration en Fe^{2+} de 0,03 à 0,05 mM. Une vitesse initiale d'élimination de $8 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ a été atteinte pour une concentration en Fe^{2+} de 0,03 mM, tandis qu'en présence de 0,05 mM en Fe^{2+} , la vitesse initiale de dégradation du substrat a augmenté à $13,6 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$. Ceci est dû à la production accrue de radicaux hydroxyles par ultrasons et Electro-Fenton. L'amélioration de la dégradation par l'addition d'une quantité catalytique en Fe^{2+} était due à la décomposition du H_2O_2 et la production de radicaux hydroxyle par le système Fenton ($\text{Fe(II)} / \text{H}_2\text{O}_2$). Une augmentation de la concentration de Fe^{2+} de 0,05 à 0,5 mM conduit à la diminution de la dégradation de l'OG. Les vitesses initiales de dégradation étaient de $10,4$, $7,4$ et $7,2 \mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ pour des concentrations en Fe^{2+} de $0,1$, $0,2$ et $0,5 \text{ mM}$,

respectivement. La diminution du taux de dégradation pour des concentrations plus élevées en Fe^{2+} est due à l'effet de piégeage direct du radical hydroxyle par la quantité excessive de Fe^{2+} . Par conséquent, une concentration en Fe^{2+} , de 0,05 mM a été choisie pour la suite de l'étude.

Afin de vérifier l'intensification du procédé sono-électro-Fenton par rapport au procédé électro-Fenton, la Figure IV-11 montre les vitesses initiales de dégradation en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} obtenues lors des deux procédés.

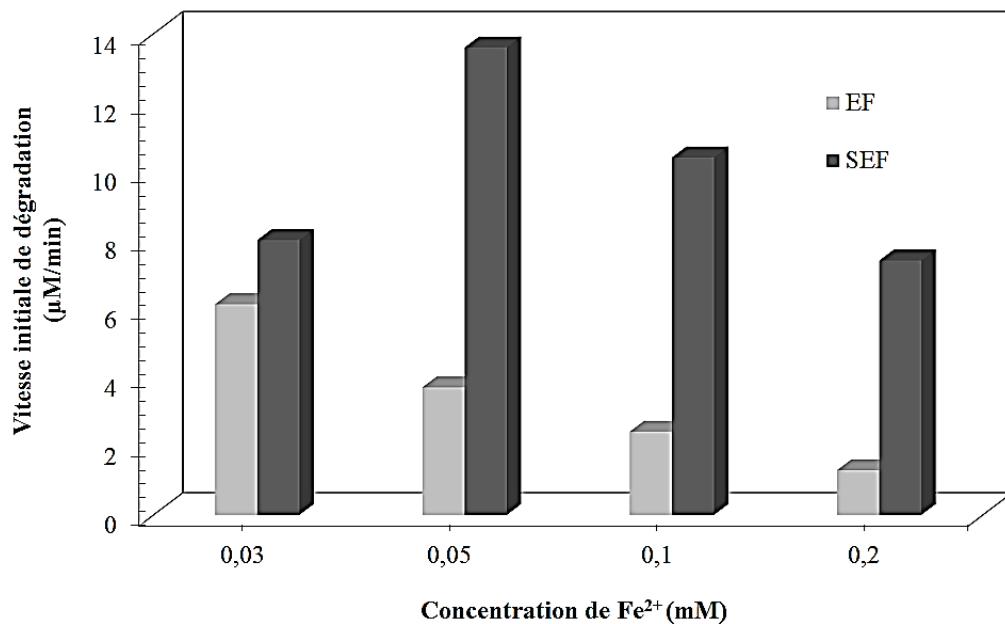


Figure IV-11 : Vitesses initiales de dégradation du colorant en fonction de la concentration initiale en Fe^{2+} par les procédés EF et SEF (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; puissance ultrasonore = 15 W ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01-0,5 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$).

La Figure IV-11 montre clairement l'effet bénéfique de l'addition des ultrasons sur la vitesse de la dégradation du colorant. Pour les deux procédés on note un optimum à 0,03 mM en Fe^{2+} dans le cas du procédé EF et à 0,05 mM en Fe^{2+} dans le cas du procédé SEF. A une concentration supérieure à l'optimum, les vitesses initiales de dégradation diminuent. Mais, la dégradation de l'OG par le procédé SEF est toujours rapide. La dégradation par le procédé SEF est de 1,3, 3,7, 4,3 et 5,7 fois plus rapide, en comparaison avec le procédé EF, pour des concentrations en Fe^{2+} de 0,03, 0,05, 0,1 et 0,2 mM. Cela est dû aux différents effets mécaniques des ultrasons (micro-jet, micro-streaming, nettoyage des électrodes, etc.... [56]) qui améliorent le transfert de masse dans la solution. De même, les ultrasons de basse fréquence prévoient la transformation de Fe^{3+} en Fe^{2+} [51].

IV.3 Effet de matrices naturelles sur la dégradation de l'OG

L'eau de mer est une des voies efficaces pour remédier à la pénurie des ressources en eau, et elle a été utilisée comme eau de refroidissement industriel, eau de processus tels que l'impression et la teinture [57]. Où, la salinité élevée de l'eau de mer est bien utilisée dans

l'industrie textile (l'impression, la teinture) si le problème des eaux usées qui libérées peut être dépollué. Toutefois, le traitement des eaux usées salines est la limitation de l'utilisation de l'eau de mer. Plusieurs publications ont fait l'objet d'une étude sur la dégradation de polluants par les POA mais un nombre limité d'entre eux a impliqué l'effet des matrices naturelles.

Dans cette étude deux différentes eaux naturelles ont été choisies pour mener cet effet, une eau minérale naturelle et l'eau de mer. Par conséquent, l'évaluation de l'effet des composants inorganiques et des espèces organiques présentes dans l'eau minérale naturelle et l'eau de mer sur la dégradation du polluant par le procédé sonoélectrochimique à un intérêt particulier. Afin d'évaluer l'applicabilité du traitement sonoélectrochimique à un véritable traitement de l'eau, le colorant OG a été dissous dans une eau minérale naturelle et dans l'eau de mer. Les résultats obtenus sont illustré sur la Figure IV-12.

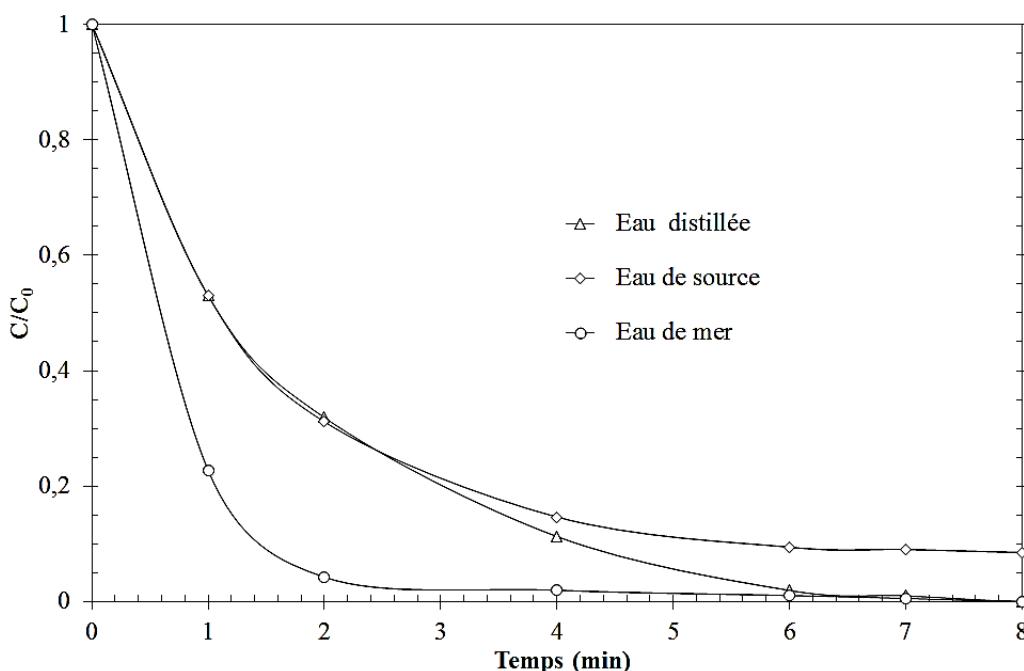


Figure IV-12 : Dégradation de l'OG dans l'eau distillée, l'eau de source et l'eau de mer par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[OG]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $V = 150 \text{ mL}$; puissance ultrasonore = 15 W ; $I = 100 \text{ mA}$).

La Figure IV-12 montre la dégradation comparative d'OG dans l'eau distillée, l'eau minérale naturelle et l'eau de mer. A partir de cette figure, on peut voir que la matrice eau de mer accélère la dégradation du colorant (0,04 mM) comparativement à celle obtenue dans l'eau distillée. La dégradation de l'OG dans l'eau minérale naturelle n'a pas été affectée durant les premières minutes de traitement, mais elle a été légèrement inhibée par la suite. Dans l'eau minérale naturelle, même après 20 min de traitement sonoélectrochimique, la destruction de l'OG n'a pas été complète (94 %). La dégradation du substrat dans l'eau distillée et l'eau de mer a été complète après 8 min de traitement. Par conséquent, le traitement sonoélectrochimique représente une technique d'oxydation avancée très intéressante pour l'élimination du colorant OG dans des matrices complexes telles que l'eau naturelle et l'eau de mer.

Étant donné que le composant principal de l'eau de mer est le chlorure de sodium, et afin d'expliquer l'amélioration de la dégradation de l'OG dans l'eau de mer, l'effet de type d'électrolyte support dans l'eau distillée a été étudiée. L'influence de la présence de 0,05 M de différents sels à savoir le sulfate de sodium, le chlorure de sodium et le nitrate de sodium sur la dégradation d'OG a été étudiée. Les résultats obtenus, représentés sur la Figure IV-13 indiquent que le taux de dégradation suit la tendance suivante : chlorure de sodium > sulfate de sodium > nitrate de sodium. La dégradation la plus élevée est obtenue en présence de chlorure de sodium peut être due à la production *in situ* des ions hypochlorites qui ont un pouvoir d'oxydation élevé [24,38].

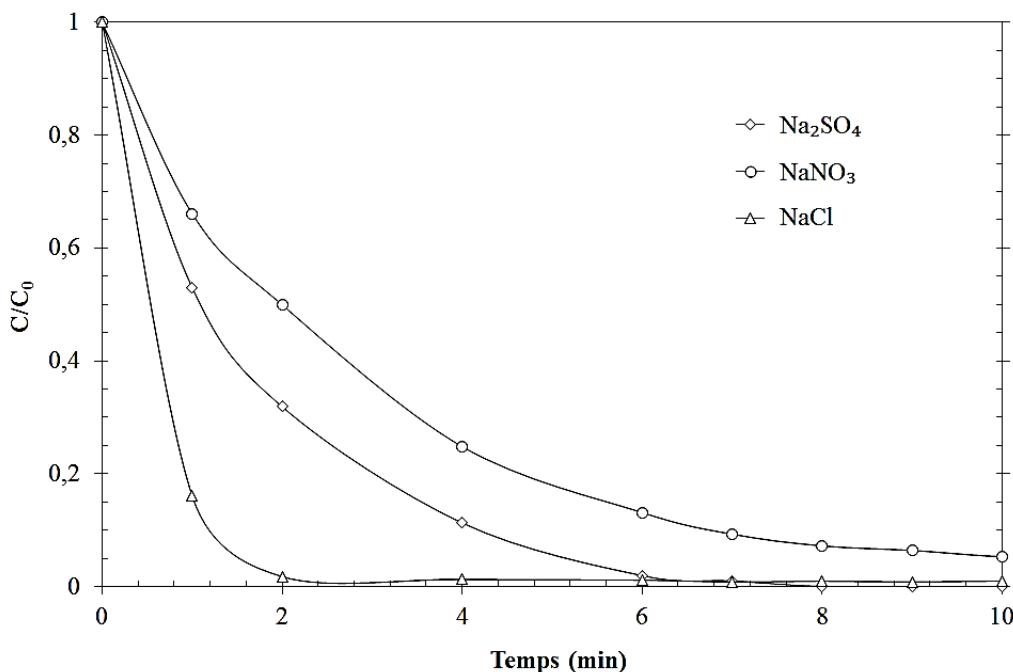
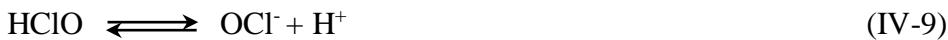


Figure IV-13 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OG par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 100 \text{ mA}$; $\text{pH} = 3$; [électrolyte] = 0,05 M ; V = 150 mL ; puissance ultrasonore = 15 W).

Toutefois, le sulfate de sodium et le nitrate de sodium n'améliorent pas l'efficacité de la dégradation. Cela peut être dû à la formation d'un film sur la surface de l'anode, qui entrave le fonctionnement correct de l'électrode. Ces électrolytes ne contiennent pas d'ions chlorure qui sont la principale source de production d'hypochlorite [46]. Par conséquent, il semble que l'amélioration du taux de dégradation dans l'eau de mer par rapport à celle obtenue dans de l'eau distillée était probablement due à la présence d'une forte concentration en chlorure de sodium.

Cependant, un environnement riche en chlorure facilite le passage du courant électrique [58]. De plus, ces ions peuvent favoriser la production de l'acide hypochloreux HClO (équation IV-8) et l'ion hypochlorite ClO^- (équation IV-9) pendant l'électrolyse. Étant donné que le chlore, l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite, sont collectivement appelés le chlore actif. L'électrooxydation médiée par eux peut être un processus approprié pour la dégradation de nombreux contaminants récalcitrants (équation IV-10), comme les eaux usées de tannerie [46].

Les espèces de chlore actif peuvent réagir avec des composés organiques par addition, substitution et transfert d'électron [46].



La Figure IV-14 montre la spéciation des espèces de chlore actif ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, Cl_3^- , HClO et ClO^-) calculées lors de l'électrolyse de NaCl 0,1 M avec une conversion de 0,2 pour Cl^- [59,60]. Cl_3^- est formé en très faible concentration jusqu'à pH environ 4, puis disparaît, alors que l'espèce prédominante est $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ jusqu'à pH près de 3, HClO dans la gamme de pH 3 à 8 et ClO^- pour $\text{pH} > 8$. L'oxydation médiée par des colorants en présence de ces espèces devrait alors être plus rapide dans un milieu acide qu'en milieu alcalin en raison du potentiel standard supérieur de $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ ($E^0 = 1,36$ V/ESH) et HClO ($E^0 = 1,49$ V/ESH) à celui de ClO^- ($E^0 = 0,89$ V/ESH) [59,60].

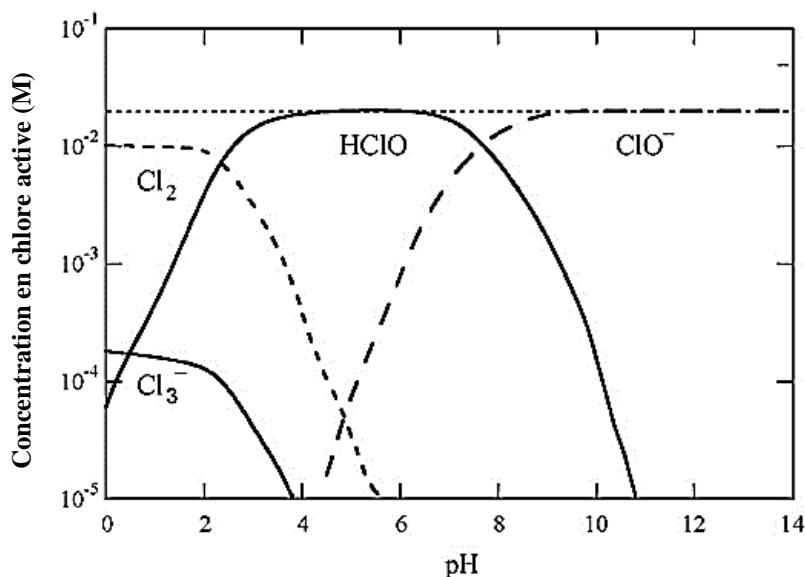


Figure IV-14 : Diagramme de spéciation pour le système de chlore-eau calculé pour l'électrolyse de 0,1 M de NaCl à 25 °C dans une cellule non divisée [59,60]

Les deux actions (l'électrogénération du réactif Fenton et l'électrogénération du chlore actif) conduisent à la formation d'agents oxydants puissants capables d'oxyder rapidement l'OG. La combinaison de ces deux effets accélère la dégradation du colorant. Des résultats similaires ont été enregistrés par Zaviska et al [61] lors du traitement des eaux usées municipales contaminées par le bisphénol-A (BPA) en combinant l'électrooxydation directe et indirecte.

IV.4 Suivi de la DCO

La réglementation de l'environnement de plusieurs pays se concentre principalement sur les effluents d'eau colorés. Cependant l'absence de coloration n'implique pas l'élimination des

polluants parce que certains sous-produits aromatiques pourraient être incolores. Dans ce contexte, d'autres paramètres, comme la DCO, ont une grande importance. La réduction de la DCO est atteinte par l'oxydation des composés organiques persistants par l'intermédiaire des espèces oxydantes électrogénérées qui mènent à leur oxydation électrochimique en CO_2 , eau et ions inorganiques [62].

La variation de la DCO au cours du temps est exclusivement liée au degré d'oxydation de la matière organique dans son ensemble. Pour déterminer l'efficacité de traitement par le processus sonoélectrochimique, la dégradation de la matière organique (OG et ses produits intermédiaires) a été déterminée par l'analyse la DCO. Les meilleures conditions expérimentales ont été utilisées pour enregistrer l'abattement de DCO en fonction du temps. La Figure IV-15 montre que 19% de la DCO a été atteint après 80 min de temps de traitement.

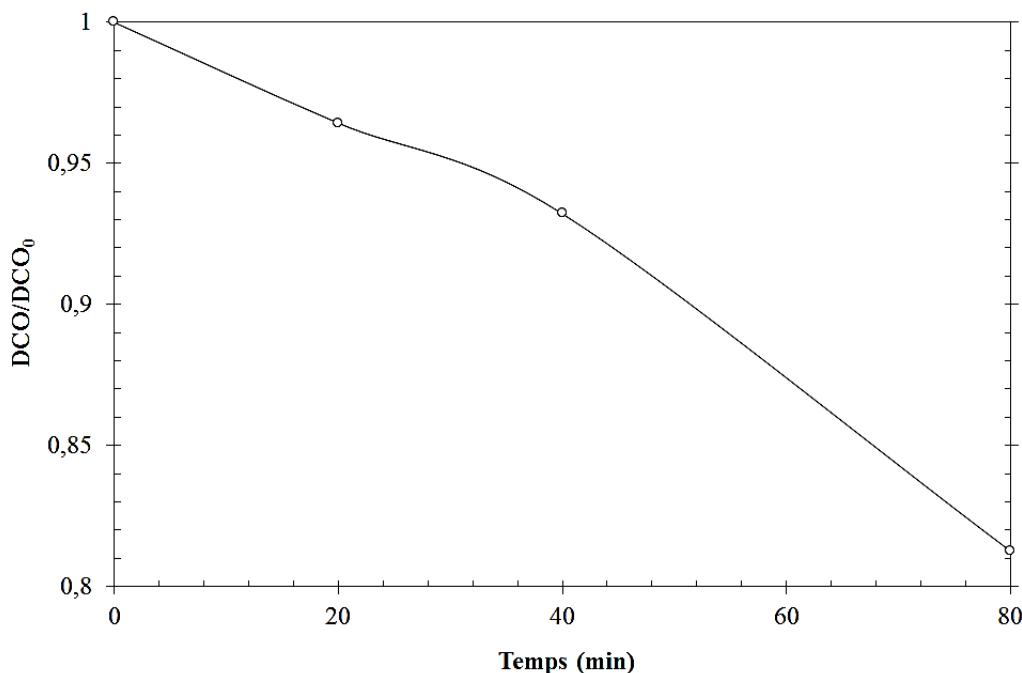


Figure IV-15 : Variation de la DCO d'une solution du l'OG lors du traitement par le procédé sono-électro-Fenton (Conditions expérimentales : $[\text{OG}]_0 = 0,04 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ mL}$; $I = 100 \text{ mA}$; puissance ultrasonore = 15 W).

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation avancé sonoélectrochimique (sono-électro-Fenton) est capable de dégrader efficacement le colorant OG appartenant à la famille des azoïques. La dégradation totale de ces colorants ne dépasse pas les 8 min de sonoélectrolyse.

La combinaison de traitements sonochimique et électrochimique pour l'élimination des OG dans un milieu aqueux présente un effet synergique attractif. Le traitement sonoélectrochimique effectué à une puissance acoustique de 15 W était synergique avec un indice de synergie de 4,5. Les expériences réalisées dans une eau minérale naturelle et l'eau de

mer ont démontré que le processus sonoélectrochimique est une technique efficace pour la dégradation des OG même dans des matrices complexes.

Le suivi de changement dans les spectres d'absorption UV-visible de l'OG lors du traitement par le procédé électro-Fenton a également été réalisé. Les résultats obtenus montrent que la disparition du colorant est accompagnée par la formation de sous-produits, qui subissent à leur tour une oxydation, gouvernant la destruction de l'OG.

Les expériences menées dans les matrices naturelles montrent une forte amélioration de la cinétique de dégradation dans l'eau de mer par rapport à l'eau de source et distillée. Cette amélioration est due à l'oxydation électrochimique indirecte par la participation du chlore actif (ion hypochlorite/acide hypochloreux) électrogénérés à partir des ions chlorure contenues dans l'eau de mer.

Références bibliographiques

- [1] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Degradation of orange-G by advanced oxidation processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 2010, 338–343.
- [2] F. Rafii, W. Franklin, C.E. Cerniglia, Reduction of nitroaromatic compounds by anaerobic bacteria isolated from the human gastrointestinal tract, *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 1991, 2146–2151.
- [3] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C.Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 2010, 593–599.
- [4] A.B. Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions, *Environmental Science & Technology*, 35, 2001, 971–976.
- [5] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 593–598.
- [6] P.K. Malik, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 2004, 81–88.
- [7] H.-Y. Shu, Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 2006, 92–98.
- [8] M. Brik, B. Chamam, P. Schoberl, R. Braun, W. Fuchs, Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR, *Water Science and Technology*, 49, 2004, 299–303.
- [9] V. Vatanpour, N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, Electro-Fenton degradation of synthetic dyes mixtures: Influence of intermediates, *Journal of Environmental Engineering and Management*, 19, 2009, 277–282.
- [10] J.M. Peralta-Hernández, C.A. Martínez-Huitle, J.L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectroFenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering and Management*, 19, 2009, 257–265.
- [11] G.N.P. Kumar, K.B. Sumangala, Decolorization of Azo dye Red 3BN by bacteria, *International Research Journal of Biological Sciences* 1(5), 2012, 46–52.
- [12] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Review: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation* 59, 2007, 73–84.

- [13] J.B. Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere* 45, 2001, 85–90.
- [14] N. Tripathy, R. Ahmad, J.E. Song, H.A. Ko, Y.-B. Hahn, G. Khang, Photocatalytic degradation of methyl orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation, *Materials Letters*, 136, 2014, 171–174.
- [15] K. Dutta, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay, Chemical oxidation of C.I. Reactive Red 2 using Fenton-like reactions, *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 2002, 754–760.
- [16] A. Aleboyeh, M.B. Kasiri, M.E. Olya, H. Aleboyeh, Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks, *Dyes and Pigments*, 77, 2008, 288–294.
- [17] H.J. Hsing, P.C. Chiang, E.E. Chang, M.Y. Chen, The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 2007, 8–16.
- [18] J. Gonzàlez-García, M.D. Esclapez, P. Bonete, Y. Hernàndez, L. Garretón, V. Sàez, Current topics on sonoelectrochemistry, *Ultrasonics*, 50, 2010, 318–322.
- [19] M.A. Oturan, I. Sire´s, N. Oturan, S. Pérocheau, J.-L. Laborde, S. Trévin, Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624, 2008, 329–332.
- [20] J. Klima, C. Bernard, C. Degrand, Sonoelectrochemistry: Transient cavitation in acetonitrile in the neighbourhood of a polarized electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 399, 1995, 147–155.
- [21] G. Zhao, S. Shen, M. Li, M. Wu, T. Cao, D. Li, The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, 73, 2008, 1407–1413.
- [22] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, Sonoelectrochemical processes: A review, *Electroanalysis*, 9, 1997, 509–522.
- [23] M. Rivera, M. Pazos, M.A. Sanromà, Improvement of dye electrochemical treatment by combination with ultrasound technique, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 2009, 1118–1124.
- [24] J.P. Lorimer, T.J. Mason, M. Platten, S.S. Phull, Dye effluent decolourisation using ultrasonically assisted electro-oxidation, *Ultrason. Sonochem.* 7, 2000, 237–242.
- [25] Y. Yasman, V. Bulatov, V.V. Gridin Sabina Agur, N. Galil, R. Armon, A new sono-electrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 2004, 365–372.

- [26] J.S. Foord, K.B. Holt, R.G. Compton, F. Marken, D.H. Kim, Mechanistic aspects of the sonoelectrochemical degradation of the reactive dye Procion Blue at boron doped diamond electrodes, *Diamond and Related Materials*, 10, 2001, 662–666.
- [27] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Science & Technology*, 39, 2005, 3409–3420.
- [28] E. Bringas, J. Saiz, I. Ortiz, Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation on boron-doped diamond electrodes of diuron, *Chemical Engineering Journal*, 172, 2011, 1016–1022.
- [29] Z. Guo, R. Feng, J. Li, Z. Zheng, Y. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2008, 164–169.
- [30] R.H. de Lima Leite, P. Cognet, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, 767–778.
- [31] Y. Jiang, C. Petrier, T. D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 2006, 415–422.
- [32] H. Li, H. Lei, Q. Yu, Z. Li, X. Feng, B. Yang, Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sonoelectro-Fenton degradation of cationic red X-GRL, *Chemical Engineering Journal*, 160, 2010, 417–422.
- [33] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: Science and Engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1999, 1215–1249.
- [34] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2001, 4681–4715.
- [35] C. Petrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 1994, 10514–10520.
- [36] Z. Ai, J. Li, L. Zhang, S. Lee, Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process, *Ultrason. Sonochem.* 17, 2010, 370–375.
- [37] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 2000, 115–120.

- [38] Y. Yasman, V. Bulatov, I. Rabin, M. Binetti, I. Schechter, Enhanced electro-catalytic degradation of chloroorganic compounds in the presence of ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 2006, 271–277.
- [39] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton methods, *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 2011, 142–147.
- [40] F. Trabelsi, H. Ait-Lyazidi, B. Ratsimba, A. M. Wilhelm, H. Delmas, P-L. Fabre, J. Berlan, Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry, *Chemical Engineering Science*, 51, 1996, 1857-1865, 1996.
- [41] J. González-García, C.E. Banks, B. Šljukić, R.G. Compton, Electrosynthesis of hydrogen peroxide via the reduction of oxygen assisted by power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 2007, 405.
- [42] Y-Z Ren, Z-L Wu, M Franke, P Braeutigam, B Ondruschka, D. J. Comeskey, P. M. King, Sonoelectrochemical degradation of phenol in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 2013, 715–721.
- [43] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, L. Tifouti, C.P Pétrier, Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 2003, 109–114.
- [44] Z. Ai, J. Li, L. Zhang, S. Lee, Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 2010, 370–375.
- [45] O. Moumeni, Traitement Sonochimique des Eaux Contaminées par le Vert de Malachite, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013, Algérie.
- [46] A. Somayajula, P. Asaithambi, M. Susree, M. Matheswaran, Sonoelectrochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 2012, 803–811.
- [47] X.R. Xu, X.Y. Li, X.Z. Li, H.B. Li, Degradation of melatonin by UV,UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes, *Separation and Purification Technology*, 68, 2009, 261–266.
- [48] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electroFenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183, 2012, 1–9.
- [49] S.A. Abo-Farha, Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-Like, photo-Fenton and photo-Fenton-like, *Journal of American Science*, 6(10), 2010, 128–142.

- [50] S. Şahinkaya, COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 2013, 601–605.
- [51] A. A. Pradhan, P. R. Gogate, Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 2010, 517–522.
- [52] Pankaj, M. Chauhan, Effect of ultrasound on the redox reactions of iron (II) and iron (III), *Indian Journal of Chemistry*, 43, 2004, 2098–2101.
- [53] D. Radziuk, H. Möhwald, Ultrasonically Treated Liquid Interfaces for Progress in Cleaning and Separation Processes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 2016, 21–46.
- [54] A. Wang, Y. Li, A.L. Estrada, Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 2011, 378–386.
- [55] G. S. Garbellini, Ultrasound in Electrochemical Degradation of Pollutants, *Electrolysis*, 2012, 205–226Dr. Janis Kleperis (Ed). Disponible depuis : <http://www.intechopen.com/books/electrolysis.ultrasound-in-electrochemical-degradation-of-pollutants>.
- [56] J. González-García, V. Sáez, M. D. Esclapez, P. Bonete, Y. Vargas, L. Gaete, Relevant developments and new insights on Sonoelectrochemistry, *Physics Procedia*, 3, 2010, 117–124.
- [57] L. Shan, S. Yang, Y. Chen, P. Wang, R. Niu, X. Shao, W. Zhang, X. Yang, Degradation of azo dye Acid Orange 7 by UV-activated common peroxides in seawater system, *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2010.
- [58] N. Tran, P. Drogui, L. Nguyen, S. K. Brar, Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2015, 2637–2646.
- [59] C. A. Martínez-Huitl, E. Brillas, Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 2009, 105–145.
- [60] C. A. Martínez-Huitl, M. A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115, 2015, 13362–13407.
- [61] F. Zaviska, P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology, *J. Appl. Electrochem.* 42, 2012, 95–109.
- [62] J. P. Souza Duarte Pontes, P. R. Fernandes da Costa, D. Ribeiro da Silva, S. Garcia-Segura, C. A. Martínez-Huitl, Methylene Blue decolorization and Mineralization by Means of

Electrochemical Technology at Pre-pilot Plant Scale: Role of the Electrode Material and Oxidants, International Journal of Electrochemical Science, 11, 2016, 4878 – 4891.

Conclusion générale

Face aux contraintes législatives dédiées à la protection de l'environnement et des populations, les procédés de traitements des eaux se sont progressivement adaptés. Une étude de la littérature relative à la pollution de l'eau et aux techniques de traitement a été effectuée. Il en résulte que la stabilité des colorants et la toxicité de leurs produits de biodégradation les rend indésirables dans l'environnement.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et d'améliorer les performances de procédé de Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$), procédé chimique « réactif de Fenton », par le couplage de l'électrochimie avec le procédé Fenton, procédé électrochimique (électro-Fenton) ainsi que le couplage des ultrasons, procédé sonoélectrochimique (sono-électro-Fenton) pour la dégradation de polluants organiques.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancés sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques, en l'occurrence l'Orange G (OG). Cette dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces deux procédés d'oxydation améliorent significativement les rendements de minéralisation par rapport au procédé de Fenton par la régénération continu du réactif de Fenton dans le milieu à traiter pour le procédé électro-Fenton ou par l'amélioration du transfert de masse et l'activation de la surface des électrodes pour le procédé sono-électro-Fenton.

L'étude de la dépollution des solutions de l'Orange G par le procédé Fenton, montre que la vitesse de dégradation est sensiblement affectée par le pH, la température, la concentration initiale en fer, en peroxyde d'hydrogène et en colorant. L'augmentation de la température a un effet positif sur la dégradation de l'OG. La fixation du pH à 3,5 garanti la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans le milieu et empêche la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes. Les capacités du réactif de Fenton sont renforcées par l'élévation de la concentration de Fe^{2+} ou de H_2O_2 . Il existe une concentration optimale en Fe^{2+} qui est égale à 0,12 mM pour laquelle l'élimination du colorant est maximale. Toute élévation de la concentration en H_2O_2 au-delà de 0,4 mM ne montre aucune amélioration significative de la dégradation en raison des réactions d'autoinhibition.

Dans ces conditions, l'élimination de l'OG est quasi-totale après 40 minutes de traitement. La dégradation en termes de DCO confirme la minéralisation du colorant par l'action des radicaux hydroxyles. Aussi, l'élimination totale du colorant ne signifie pas sa purification totale, un rendement d'oxydation de 79% est atteint après 40 minutes de traitement. La DCO de la solution aqueuse est complètement éliminée après 120 minutes de traitement. C'est à cause de la formation des produits intermédiaires difficiles à oxydée lors du traitement de l'OG tels que les acides carboxyliques.

L'étude de l'oxydation de l'OG par le procédé électro-Fenton a été réalisée en utilisant une cathode en feutre de carbone et une anode en platine. C'est une technique de dépollution non sélective qui ne nécessite qu'un apport de sel de fer en concentration très faible (0,03 mM)

comme catalyseur. L'augmentation de la concentration du fer diminue l'efficacité de la dégradation, du fait que l'excès des ions ferreux piège les radicaux hydroxyles. Cependant, l'augmentation du courant appliqué accélère la vitesse de dégradation de la matière organique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de H₂ lorsque le courant devient trop élevé. Ainsi, des courants supérieurs à 100 mA, dans nos conditions expérimentales, induisent à une consommation d'énergie électrique pour des taux de dégradation peu différents de ceux obtenus avec des courants plus faibles.

La combinaison de traitements sonochimique et électrochimique pour l'élimination des OG dans un milieu aqueux présente un effet synergique attractif. Le traitement sonoélectrochimique effectué à une puissance acoustique de 15 W a effet synergique avec un indice de synergie de 4,5. Les expériences réalisées en utilisant une eau minérale naturelle et l'eau de mer ont démontré que processus sonoélectrochimique est une technique efficace pour la dégradation des OG même dans des matrices complexes telles que l'eau minérale naturelle et l'eau de mer. La dégradation rapide et efficace des OG dans le système sonoélectrochimique a parmi son grand potentiel dans le traitement des eaux usées contaminées par des colorants.

Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent que la dégradation de l'OG par le réactif de Fenton dans l'eau de mer est effectivement inhibée, mais pas complètement. La dégradation du colorant par le procédé Fenton est gênée par la présence d'ions inorganiques. Par contre, les expériences menées dans les eaux de mer par le procédé électro-Fenton et sono-électro-Fenton montrent une forte amélioration de la cinétique de dégradation dans l'eau de mer. Cette amélioration est due à l'oxydation électrochimique indirecte qui peut éventuellement avoir lieu par la participation du chlore actif (ion hypochlorite/acide hypochloreux) électrogénérés à partir des ions chlorures présents dans l'eau de mer.

Cette étude a montré que le couplage électrochimique et sonoélectrochimique avec le procédé Fenton est très prometteur et peut être une technique alternative aux méthodes conventionnelles. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans plusieurs domaines.

Pour les perspectives, Cette étude doit être complétée par un travail ultérieur pour approfondir l'identification des produits intermédiaires, d'un suivi cinétique de leur apparition et de leur disparition afin de pouvoir proposer sur le plan fondamental un mécanisme de minéralisation de polluant étudié et de préciser sur la plan pratique, la nature et la toxicité des sous-produits organiques formés lors des différents procédés (Fenton, électro-Fenton et sono-électro-Fenton).

Le cœur des systèmes étudiés est le matériau d'électrodes, il est nécessaire de développer des matériaux poreux et résistants, permettant la production de radicaux hydroxyles. Aussi, Concevoir de nouveaux dispositifs expérimentaux répondant à la mise au point d'un pilote. La réalisation d'essais à l'échelle pilote est obligatoire afin de tester à long terme l'efficacité des deux procédés développés ainsi la durée de vie des électrodes.

L'estimation du coût global de chaque traitement. En effet, ce coût correspond à la somme des coûts de l'investissement initial (construction et équipement) et du fonctionnement (réactifs et énergie).

Et enfin nous proposons de coupler le procédé EF et SEF avec les procédés biologiques. Ces procédés peuvent avantageusement être couplés à des procédés biologiques lors du traitement des effluents contenant des composés organiques réfractaires. Ce type de couplage permet à la fois de tirer profit des avantages de procédé EF et SEF (temps de processus court) et de la biodégradation (faibles coûts d'opération), donc développer une synergie avec les procédés biologiques.

Annexe 1 : publication