République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Département de Génie des Procédés et environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés.

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Couplage du procédé fenton à l'électro-flottation pour le traitement des polluants organiques

ProposéeetDirigée par:

- Dr KermetSaid Hadjira
- Dr Benaissa Faiza

Réalisées par:

–KheddaouiSarra

- MansouriZineb

2015-2016

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحديد الشروط المثلى لتدهور صباغ آزوي (الميثيل البرتقالي) في محلول مائي عن طريق عملية كهروكيميائية (التعويم الكهربائي) ،ومن خلال عملية أكسدة متقدمة (عملية الفنتون) كل على حدى و باقتران هاتين الطريقتين.

لقد استخدمت منهجية استجابة السطح بنجاح من اجل تحسين المعايير التشغيلية التي تؤثر على علاج هذه الصبغة. وتم تكييف البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها لمعادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية باستخدام الانحدار المتعدد وتم تحليلها أيضا من خلال تحليل التباين. الشروط المثلى للتعويم الكهربائي هي درجة حموضة = 7.94, كثافة تيار تساوي 37.48 مللي/سم^2 وزمن تفاعل يعادل 29.98دقيقة. في ظل هذه الظروف معدل التدهور كان مساويا ل 96.26%. بالنسبة لعملية الفنتون. الشروط المثلى هي:درجة حموضة =2.28,تركيز بيروكسيد هيدروجين = 2097.95 ملغ / لتر،تركيز كبريتات حديد = 8.495 ملي مول / لتر ووقت علاج = 49.99 دقيقة والتي يتوافق مع معدل تدهور = 98.01٪ . أعطى اقتران هاتين الطريقتين معدل تدهور يعادل 98.18٪

كلمات مفتاحية : الميثيل البرتقالي, التعويم الكهربائي , فنتون،التدهور,منهجية استجابة السطح

Résumé

Ce travail a pour objectif de déterminer les conditions optimales de dégradation d'un colorant azoïque (le méthyle orange) en solution aqueuse par un procédé électrochimique (électro- flottation), par un processus d'oxydation avancée (procédé fenton) et par le couplage de ces méthodes. La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été utilisée avec succès pour optimiser les paramètres opérationnels affectant le traitement de ces colorants Les données expérimentales obtenues étaient adaptées à une équation polynomiale de second ordre à l'aide de régressions multiples et ont également été analysés par analyse de variance (ANOVA). Pour l'électro-flottation (EF), les paramètres optimaux sont un pH = 7.94, une intensité de courant de 37.48 mA/cm^2 et un temps de réaction de 29.98 min. Dans ces conditions optimales, le taux de dégradation est de 96.26%. Pour le procédé fenton, les conditions optimales sont : un pH = 2.28, une concentration de H_2O_2 de 2097.95 mg/l, une concentration de FeSO4 de 8.495 mmol/l et un temps de réaction de 49.99 min qui correspond à un taux dégradation de 98.01%. Le couplage de ces deux méthodes a donné un taux de dégradation de 98.18%.

Mots clés : Méthylorange, Electro-flottation, Fenton, Dégradation, MSR

Abstract

This work aims to determine the optimum conditions for degradation of an azo dye (methyl orange) in an aqueous solution by an electrochemical process (electro-flotation), by advanced oxidation processes (Fenton process) and the coupling of these methods. The methodology of response surface (RSM) was successfully used to optimize the operating parameters affecting the treatment of these dyes. The experimental data were adapted to a second order polynomial equation using multiples regressions and were also analyzed by analysis of variance (ANOVA). For the EF, the optimal parameters are pH = 7.94, a current density of 37.48 mA / cm2 and a reaction time of 29.98 min. Under these optimal conditions, the rate of degradation was 96.26%. For the Fenton process, a pH = 2.28, a concentration of $H_2O_2$of 2097.95 mg / l, a concentration of FeSO4 of 8.495 mmol / l and reaction time of 49.99 min corresponds to a degradation rate of 98.01%. The coupling of these two methods gave a degradation rate of 98.18%.

Keywords: Methyl orange, Electro-flotation, Fenton, Degradation, RSM

Remerciements

Nos grands remerciements s'adressent à ALLAH le tous puissant qui nous' a donné la

Patience et le courage pour accomplir ce travail.

Nous remercions très vivement notre promotrice Melle Kermet Said Hadjira pour avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples responsabilités. Sa bonne volonté et ses conseils

Pratiques nous ont beaucoup inspirés.

Nous adressons encore nos remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de Juger ce travail

Nous tenons à remercier toute l'équipe du hall technologique de l'université Yahia Fares de Médéa qui nous a aidées avec tous les moyens disponibles pour réaliser ce projet.

Nous remercions, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicace

A ma très chère mère ***fatma***,

Source d'amour, de bonheur et de douceur

A celui qui est digne de respect et de gratitude,

A mon très cher père ***ALI***, symbole de sacrifice et de courage

A mon mari ***hicham***

Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant. Je t'offre en guise de

Reconnaissance ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes encouragements

N'aurait vu le jour.

Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

A celle que tous les sentiments de gratitudes,

De respect et de reconnaissance ne suffisent

Pour récompenser ses sacrifices

A mon beau frères ***abd el hakim*** ,***ahmed***,***oussama***,***sadjed*** et ma petite sœur ***maram***,

A mes beaux parents,

A **tous** ceux que j'aime et qui ont une pensée pour moi.

sarah

Dédicaces

**Je tiens à dédier du fond du cœur à ceux que j aime :*

A ma mère

A mon adorable mère qui est toujours présente est continue de lettre pour faire mon bonheur.

Merci pour tes prières adressés leternel .merci pour la profonde affection et les efforts déployés pour les bases de mon édication.

Merci…merci mille fois ma mère.

A la lumière de ma vie, a toi mon père

A la millieur papa du monde qui reste toujour présent dans mon profond cœur et qui ne jamais oblier, malgrré ton absence dans ma vie.

*A mon mari **SOUHAIB** qui est l'éspoire de ma vie et le secret de mon bonheur, je dis que je t'aime mon bel amour.*

*A ma très chère sœur **NADIA** qui a toujours la source de mon honneur et son mari **SIDALI**.*

*A ma anouche **ANES** le plus beau et intelligent enfant du monde.*

*A le support de ma vie, A mes très chers frères **MOHAMED** et **ABDO**.*

*A mon adorable amis **DALLAL** et **HADJER** les quelle j'ai partagé des bonne souvenir.*

zineb

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante……. 04

Tableau I.2 : Comparaison des différents procédés de dépollution…… 17

Tableau I.3 : Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux…… 30

Tableau I.4 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes…….. 34

CHAPITRE II : Etude Expérimentale

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange..... 43

Tableau II.2 : Absorbance à 502 nm en fonction de la concentration de méthyle orange (MeO)……. 45

Tableau II.3: matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs……... 50

Tableau II.4 : les Facteurs et leurs niveaux pour l'EF…… 51

Tableau II.5 : les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé fenton…… 51

Tableau II.6 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (EF)…… 51

Tableau II.7 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fenton)... 52

Tableau II.8: Résultats d'analyse de variance (ANOVA)…… 53

Tableau II.9: Coefficients estimés pour le procédé fenton aux unités codées…… 55

Tableau II.10: Coefficients estimés pour l'EF…… 55

Tableau II.11: listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)(EF)…… 66

Tableau II.12:listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)…… 66

Liste des figures

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Figure I.1 : Colorant Azoïque …… 06

Figure I.2 : Colorant Anthraquinonique…… 06

Figure I. 3 : Colorant Indigoïde…… 07

Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène…….. 07

Figure I.5 : colorant phtalocyanines…… 07

Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé…… 08

Figure I.7 : colorant triphénylméthane…… 08

Figure I.8 : Formation du colorant azoïque sur le fibre…… 09

Figure I.9 : Colorant de Cuve…….. 10

Figure I.10 : Comportement du colorant direct en présence des fibres…….. 11

Figure I.11 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile…… 11

Figure I. 12 : Réacteur simple d'électrolyse……... 20

Figure I.13: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles…… 28

Figure I.14 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle……. 33

Figure I.15: Schéma réactionnel du procédé photo Fenton 40

Figure I.16 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles…….. 41

Figure I.17 : Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro- Fenton…… 44

CHAPITRE II : Etude Expérimentale

Figure II.1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques…….. 42

Figure II.2 : Spectrophotomètre UV-Visible ……. 45

Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange à λ max = 502 nm…… 46

Figure II.4 : Dispositif expérimental du procédé d'électro-flottation, (a): Avant Traitement (b): Après traitement……. 47

Figure II.5 : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs…… 49
Figure II.6 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (EF)…….. 54
Figure II.7 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fenton) …… 54
Figure II.8 : Effets des facteurs sur le taux de dégradation du MéO par EF…….. 56
Figure II.9 : Effets des facteurs sur le taux de dégradation du MéO par procédé fenton 57
Figure II.10 : Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de dégradation du MéO …… 58
Figure II.11 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction MéO 58
Figure II.12 : Effet de la densité de courant et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO……. 59
Figure II.13 : Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction du MéO…….. 60
Figure II.14 : Effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux de réductiondu MéO…… 61
Figure II.15 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de MéO…… 62
Figure II.16 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2 sur le taux de réduction Du MéO…… 63
Figure II.17 : Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO……. 63
Figure II.18 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO……. 64

Liste des abréviations et nomenclatures

Abs	Absorbance
ANOVA	analyse of variance
BDD	Boron-doped-diamond
CI	Color index
DBO5	Demande biochimique en oxygène (mg/l)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg/l)
DF	freedomdegree (degré de liberté)
F	f-test (f-distribution)
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$)
E°	Potentiel standard (v)
EF	électro-flottation
ESH	Electrode standard à hydrogène
h	constant de Planck ($6{,}62.10^{-34}$ $m^2.kg.s^{-1}$)
K	constante cinétique ($L .mol^{-}.S^{-1}$)
n	la quantité d'électrons
MS	mean square (moyenne quadratique)
MSR	Méthodologie des surfaces de réponse
υ	Fréquence (HZ)
P	value-p (valeur de probabilité)
pH	Potentiel d'hydrogène
pKa	Constante d'acidité
POA	Procédés d'oxydation avancée
RH	radicaux hydroxyles
SD	standard deviation
SPC	Sous-produits de chloration
T	taux d'élimination %.
SS	sum square (somme des carrés)
THM	Trihalométhanes
UA	Le potentiel de l'anode
UA (eq)	potentiel d'équilibre Electrochimique
UC	Le potentiel de la cathode

UV	Ultra-violet

SOMMAIRE

Introduction Générale

Chapitre I : Eléments bibliographiques

I.1 Les colorants 3

I.1.1 Introduction 3

I.1.2. Historique des colorants 3

I.1.3.définition des colorants 4

I.1.4. Classification des colorants 5

I.1.4.1 Classification chimique 5

I.1.4.1.1. Les colorants azoïques 5

I.1.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques 6

I.1.4.1.3. Les colorants indigoïdes 6

I.1.4.1.4. Les colorants xanthène 7

I.1.4.1.5. Les phtalocyanines 7

I.1.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés 8

I.1.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes 8

I.1.4.2. Classification tinctoriale 8

I.1.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques 9

I.1.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques 9

I.1.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles 9

I.1.4.2.4. Les colorants de cuve 10

I.1.4.2.5. Les colorants réactifs 10

I.1.4.2.6. Les colorants directs 10

I.1.4.2.7. Les colorants à mordants 11

I.1.4.2.8.Les colorants dispersés 11

I.1.5. Utilisation des colorants 11

I.1.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux 12

I.1.7. Toxicité et dangers environnemental 12

I.1.7.1. Les dangers évidents 12

I.1.7.2. Les dangers à long terme 13

I.1.8. Conclusion 14

I.2.Les procédé de traitement 14

I.2.1. Introduction 14
I.2.2 Les procèdes classiques 14
I.2.2.1. Procédés biologiques 14
I.2.2.2. Procédés physiques 15
I.2.2.2.1. Adsorption sur charbon actif 15
I.2.2.2.2. Filtration membranaire 16
I.2.2.3. Procédés chimiques 16
I.2.2.4. Procédés physico-chimiques 16
I.2.2.5. Comparaison des procédés 17
I.2.3. Méthodes électrochimiques 18
I.2.3.1. Contexte historique et développement du procédé électrochimique 18
I.2.3.2. Electrolyse 19
I.2.3.3. Electrocoagulation 20
I.2.3.4. Electro-flottation 21
I.2.3.4.1. Principe de l'électro-flottation 22
I.2.3.4.2 Paramètres influençant le processus d'électro-flottation 23
I.2.3.4.3 Application de l'électro-flottation 25
I.2.3.4.4. Avantages de l'électro-flottation 26
I.2.3.4.5. Contraintes de l'électro-flottation 27
I.2.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) 27
I.2.4.1. Définition et principe des POA 27
I.2.4.2. Radicaux hydroxyles 29
I.2.4.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles 30
I.2.4.4. Production des radicaux hydroxyles •OH 33
I.2.4.4.1. Procédé Fenton 33
I.2.4.4. 2. Procédés photochimiques 37
I.2.4.4. 2.1. Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2 38
I.2.4.4. 2.2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène) 39
I.2.4.4.3. Photocatalyse hétérogène 40
I.2.4.4.4. Photolyse d'O_3 40
I.2.4.4.5.Sonolyse 41
I.2.4.4. 6. Procédés électrochimiques 42
I.2.4.4. 6.1. Oxydation anodique 42

I.2.4.4.6.2. Electro-Fenton 43
I.2.5. Conclusion 45

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1.Introduction 46
II.2 Produits, matériels et méthodes : 46
II.2.1. Colorant utilisé 46
II.2.2.Matériels 47
II.2.3.Techniques analytiques 48
II.2.4 Protocoles Expérimentaux 50
II.2.4.1. Traitement du MéO par procédé d'électro-flottation (EF) 50
II.2.4.2. Dégradation du MéO par procédé d'oxydation avancée « Fenton » 51
II.3. Planification expérimentale 52
II. 4. Résultats et discussion 55
II.4.1. Analyse de la conception d'expériences 55
II.4.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation des deux colorants 60
II.4.3. Etude des interactions entre facteurs 61
II.4.4. Optimisation 69
II.5. Couplage EF/procédé fenton 70
II.6. Conclusion 71

Conclusion Générale

Introduction Générale

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité.

La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule à travers des sols ayant un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau [1].

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que cela soit en textile et tannerie pour colorer tissus et cuirs, en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, en papeteries, en industrie des matières plastiques , en industrie du bâtiment, ou encore en industrie pharmaceutique et cosmétique…[2].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [3].

Au cours des dernières années, les procédés électrochimiques commencent à attirer l'attention et à remplacer les procédés traditionnels en raison leurs avantages tels que l'efficacité élevée, la facilité de fonctionnement et la compatibilité environnementale [4].

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les procédés d'oxydation avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) qui sont de puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2et H_2O [5]. Le couplage des procédés électrochimiques au POA a fait l'objectif de différentes recherches.

L'objectif de notre travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation d'un colorant azoïque (le méthyle orange) en solution aqueuse par un procédé électrochimique (électro- flottation), par un processus d'oxydation avancée (procédé fenton) et par le couplage de ces méthodes.

Notre travail est structuré en deux parties :

- La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique qui décrit en premier lieu les colorants, leurs structures, leurs propriétés et les domaines d'application. En second lieu, nous avons cité les différents procédés de traitement des colorants en vue d'éliminer ou de dégrader ces substances polluantes. Deux types de méthodes sont pris en considération, les méthodes électrochimiques et en particulier le procédé d'électro-flottation. Le deuxième type est les procédés d'oxydation avancée, en particulier le procédé fenton.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Dans cette partie nous avons décrit les produits, les matériels, les protocoles expérimentales ainsi que les méthodes analytiques utilisés. L'ensemble des résultats obtenus lors de traitement des colorants par deux procédés de traitement (électro-flottation et procédé fenton) a été bien représenté. L'influence des paramètres sur le taux de réduction et de dégradation des colorants a été bien étudiée. L'optimisation de l'efficacité de traitement se fait en utilisant la méthode des surfaces de réponses (MSR).
- L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

I. 1.Les colorants

I.1.1.Introduction

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat[6].

I.1.2. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé.

En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle).

Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CIAcide Orange 7)[7].

I.1.3.définition des colorants

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support.La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [8]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [9]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte del'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [10].

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [11].

Groupements chromophores	**Groupements auxochromes**
Azo (-N=N)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ou =NO-OH)	Alkoxyl (-HO)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

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 àl'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [12].

I.1.4. Classification des colorants

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc.…), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. …) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc.…).
Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R= rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques …) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation[13-14].

I.1.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore[15].

I.1.4.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) (voir Figure I.1).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale des matières colorants.

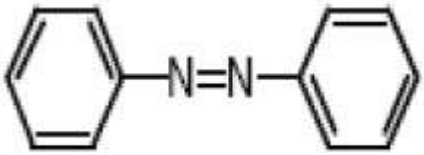


Figure I.1: Colorant Azoïque[15]

I.1.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Figure I.2).

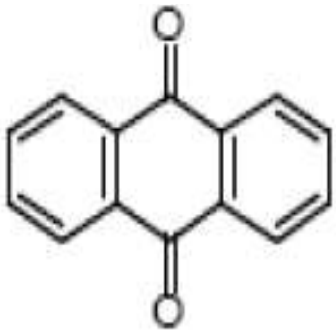


Figure I.2: ColorantAnthraquinonique[13]

I.1.4.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [7]. Les colorants indigoïdes(Figure I.3) sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [16-17].

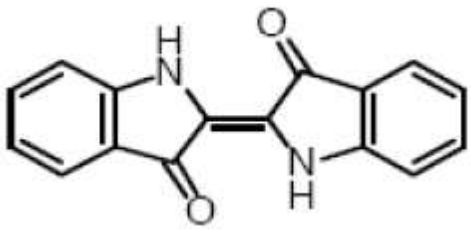


Figure I.3: Colorant Indigoïde [16-17]

I.1.4.1.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [7]. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Figure I.4)[18-19].

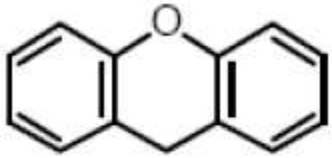


Figure I.4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène[18-19].

I.1.4.1.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure I.5).Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).[20]

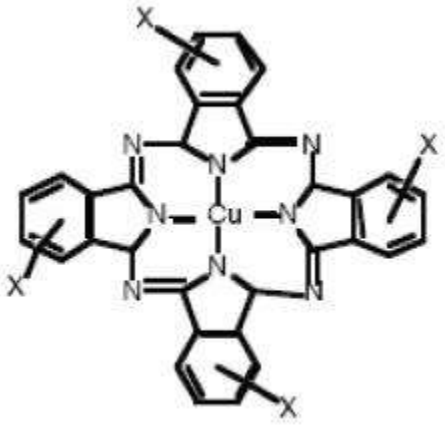


Figure I.5: colorant phtalocyanines[20].

I.1.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.6).

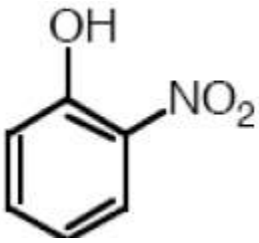


Figure I.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [20].

I.1.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique (Figure I.7). Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [7].

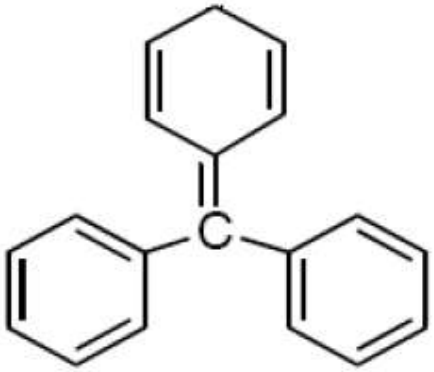


Figure I.7: colorant triphénylméthane [7]

I.1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matière colorant, 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. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du

type ionique, hydrogène, de Van der Walls ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[21].

I.1.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsidénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelquesfibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [22].

I.1.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.1.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape(voirFigure I.8), le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [20].

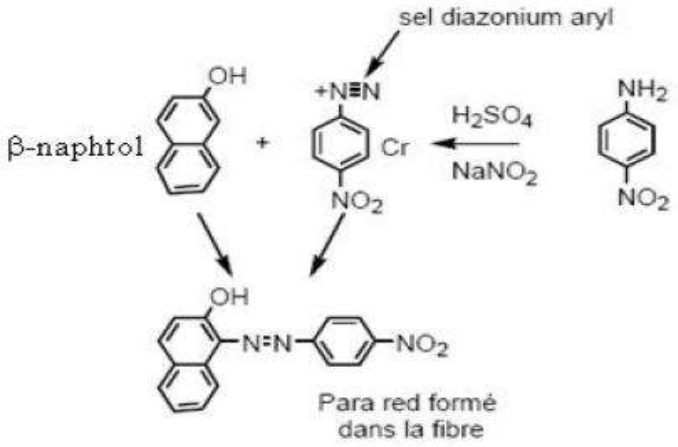


Figure I.8: Formation du colorant azoïque surle fibre. [20]

I.1.4.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline (Figure I.9). La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [22].

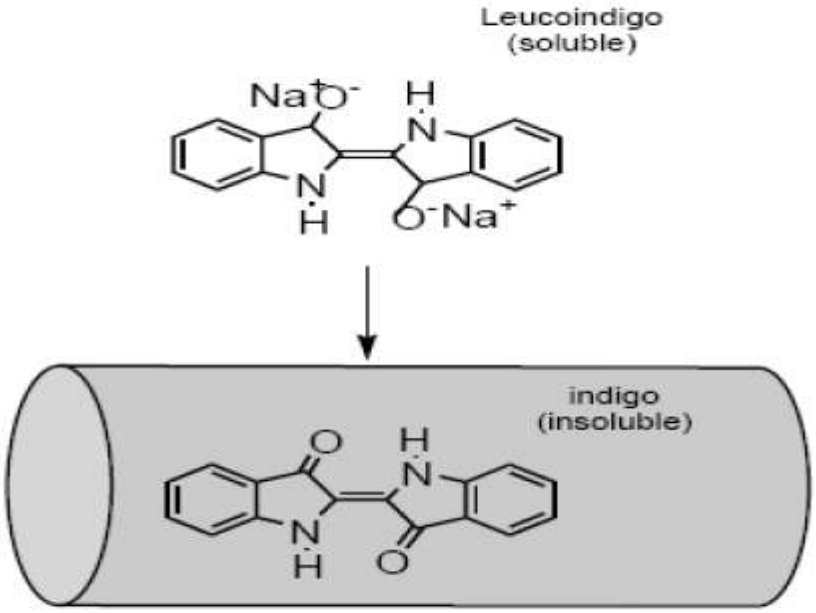


Figure I.9: Colorant de Cuve [22].

I.1.4.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture ducoton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.1.4.2.6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur

affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (Figure I.10)[20].

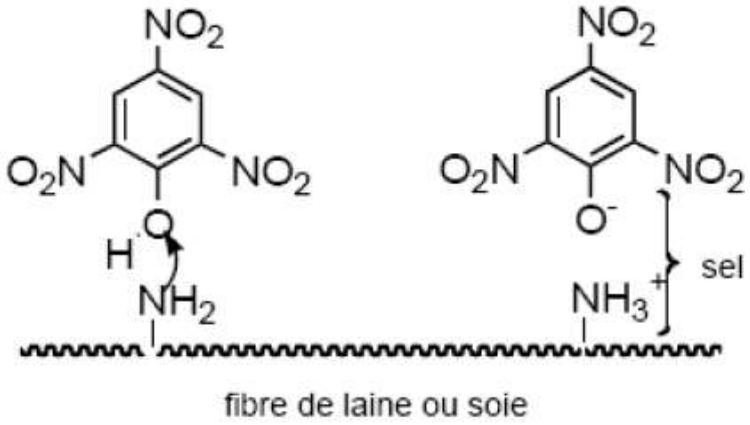


Figure I.10: Comportement du colorant direct en présence des fibres[20].

I.1.4.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure I.11)[22].

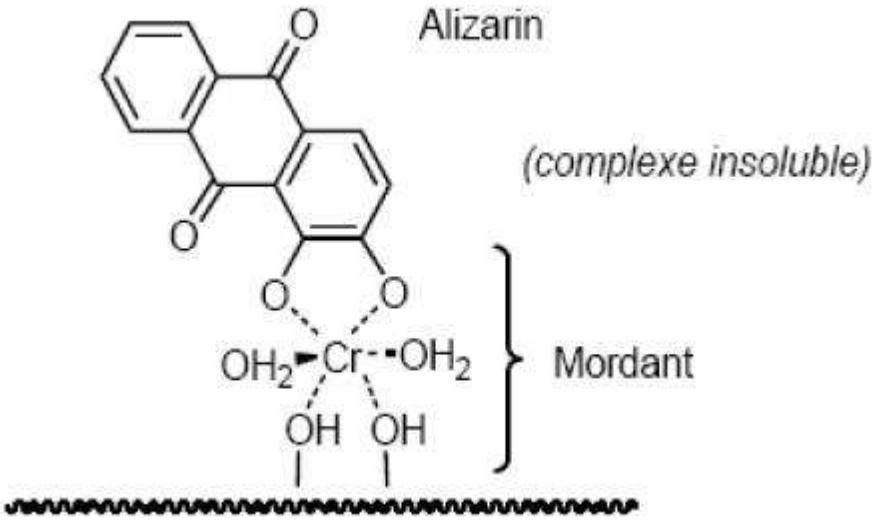


Figure I.11: Comportement du colorant à mordant en présence du textile[22]

I.1.4.2.8.Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer[21].

I.1.5. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ pigments (industrie des matières plastiques).
- ✓ encre, papier (imprimerie).
- ✓ colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- ✓ pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- ✓ colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- ✓ colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- ✓ carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- ✓ colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [22]

I.1.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/ L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [7].

I.1.7. Toxicité et dangers environnemental

I.1.7.1. Les dangers évidents

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

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [20].

I.1.7.2. Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [21].

- **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [23]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits

d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [24], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [25].

- **Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [19] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [26,27].

I.1.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu comprendre les impacts des colorants surl'environnement et la santé humaine d'où la nécessité de prévoir des traitements adéquatspour l'élimination de la pollution générée par de tels composants ce qui va faire l'objet duprochain chapitre.

I.2.Procédés de traitement

I.2.1. Introduction

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques, biologiques, électrochimiques et par procédés d'oxydations avancées. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.2.2. Les procèdes classiques

I.2.2.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines [28]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas de contaminants non favorables au traitement biologique (difficilement minéralisables), il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs plus efficaces que ceux adoptés dans des procédés de traitement conventionnels. De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues biologiques importantes à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DBO5/DCO>0.5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0.2, Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dérivabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro [29].Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental et rentrent donc bien dans la liste des technologies économiques utilisables pour le traitement de l'eau.

Les procédés biologiques font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique des eaux résiduelles ou l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques, récalcitrants aux techniques de la filière physiques de traitement de l'eau.

Dans certains cas, des traitements tertiaires (désinfection, oxydation avancé,…) sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. A titre d'exemple, les rejets dans les eaux de baignade, dans des lacs souffrant d'un phénomène d'eutrophisation ou dans des zones d'élevage de coquillages sont concernés par ce troisième niveau de traitement. La réduction des odeurs peut encore être l'objet d'attentions particulières.

Bien qu'ils soient les procédés moins onéreux, les procédés biologiques restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boues biologiques nécessitant des opérations supplémentaires [30].

I.2.2.2. Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire[30].

I.2.2.2.1. Adsorption sur charbon actif

Le traitement des eaux polluées par des colorants peut, selon la situation, faire appelle à l'utilisation de charbon actif en poudre ou de charbon actif en grain. Le choix du charbon actif adapté dépend notamment de la concentration de colorant présents dans l'eau à traiter, du mode d'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grain) et des autres composés à éliminer de l'eau.

Le charbon actif en poudre permet de faire face à une pollution accidentelle ou saisonnière de la ressource, provoquée par des rejets d'effluents industriels [31]. Il peut être introduit au sein d'une installation de production d'eau potable ou de dépollution des eaux usées, en amont d'une filière de traitement de l'eau, ou encore être injecté directement dans les eaux de surface.

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu descolorants et autres polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en colorants et autres matières organiques présentes dans l'eau[30].

I.2.2.2.2. Filtration membranaire

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dans le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer.

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et de solide en suspension [32], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation, nano-filtration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques, en l'occurrence les polluants de petite taille moléculaire. L'osmose inverse reste la plus répandue [30].

I.2.2.3. Procédés chimiques

Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60 % des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que traitement unique, notamment lorsque l'élimination de la pollution azotée est requise. Pour répondre aux exigences réglementaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables. L'ozone, (O_3), à cause de son pouvoir oxydant élevé, est majoritairement utilisé, la chloration étant réservée à

la désinfection de l'eau potable avant sa distribution Ainsi, l'ozonation permet la dégradation de nombreux composés toxiques (tels que les colorants) lors de la potabilisation des eaux de surface ou souterraines avant la filtration sur charbon actif. L'ozonation est également mise en œuvre dans le cas de l'épuration des rejets toxiques ou non biodégradables (effluents organiques) [33].

I.2.2.4. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions, de séparation sur charbon actif et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérés ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [34].

I.2.2.5. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau I.1 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I.1 Comparaison des différents procédés de dépollution [35].

Procédés	**Caractéristiques**	**Avantages**	**Inconvénient**
Biologiques	Utilisation de culture bactérienne	-Peu onéreux -Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradables -faible cout de traitement -approprié pour les polluants particulaires	-production importante de boue - non efficace contre les polluants toxiques - grands besoins énergétiques -nécessite des grands réservoirs d'aération
Physiques (filtration sur	Non dégradatif	Séparation des polluants particulaire ou dissous	-Cout d'investissement et énergétique élevé

charbon actif, membranaire)			-génération des concentras
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales -utilisation simple et rapide -réduction significative de la DCO	-utilisation de produits chimiques -formation de boues -pré et post traitements nécessaire - produits d'oxydation inconnus
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2, O_3)	Oxydation chimique des polluants -peu ou pas de déchets -augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) -gestion des oxydants

I.2.3. Méthodes électrochimiques

I.2.3.1.Contexte historique et développement du procédé électrochimique

Le concept électrochimique d'épuration des eaux usées est connu dès *1889*, en Grande Bretagne et en *1912* aux Etats-Unis, en se basant sur les brevets américains respectifs de *Webster* et de *Harries* [36]. Des installations de traitement électrolytiques de la boue ont été mises en fonction dès *1911* à Santa Monica, Californie et à Oklahoma [37]. En URSS [38], la méthode électrochimique de purification de l'eau en utilisant des anodes solubles est apparue sur la station Shature Power vers *1925*. Cependant, à cette époque, l'électricité était trop coûteuse. Ces réalisations furent abandonnées à cause d'un coût de fonctionnement trop élevé. En *1946* aux États Unis, la purification d'eau potable par le processus électrochimique a été appliquée pour la première fois [36]. Dans cette méthode, des électrodes en aluminium ont été utilisées pour produire des flocs d'hydroxyde d'aluminium par la réaction à l'électrode suivie par l'hydrolyse. Les flocs électro-générée ont déposé rapidement, en réduisant la couleur de l'eau traitée.

En Grande-Bretagne et en *1956*, *Holden* [38] a traité l'eau d'une rivière par la

Technique électrochimique en utilisant des électrodes en fer. Les investigations de *1946* et*1956* ont donné des résultats prometteurs, à savoir la bonne qualité d'eau obtenue et cela par

la meilleure réduction de la turbidité et de la couleur, mais ces méthodes n'ont pas trouvé alors une large application mondiale en raison des frais financiers trop élevés par rapport aux méthodes chimiques.

Cependant, en raison de la recherche étendue aux *USA* et en *URSS*, le procédéélectrochimique a acquis un grand nombre de connaissances. Avec les règlements environnementaux rigoureux concernant les normes dans les rejets, les technologies électrochimiques ont regagné une grande importance depuis les années quatre vingt. Récemment, plusieurs applications de procédés électrochimiques ont été réalisées sur différents types d'effluents provenant des industries de la tannerie, galvanoplastie, laiterie, textile, hydrocarbure, mécanique. En effet, le traitement des eaux résiduaires par les méthodes électrochimiques est devenu un secteur actif de la recherche et développement[39].

À l'heure actuelle, les technologies électrochimiques ont atteint un tel état qu'elles sont non seulement comparables à d'autres technologies en termes de coût mais, également sont devenus plus efficace et plus compact. Le développement, la conception et l'application des technologies électrochimiques dans le traitement de la pollution ont été focalisés en particulier à certains processus tels que l'électro-oxydation, l'électrodéposition, l'électro flottation et l'électrocoagulation.

I.2.3.2. Electrolyse

L'électrolyse est le processus au cours duquel des réactions chimiques se produisent sous l'effet du courant électrique ; les réactions sont très diverses suivant la nature du solvant, le matériau d'électrode et la présence de d'autres substances dans la solution.

Les particules chargées, les ions, sont attirées vers l'électrode de signe contraire à leur charge, les anions (-) vers l'anode et les cations (+) vers la cathode.

L'électrolyse d'une solution aqueuse provoque trois effets :

- L'effet Joule : le passage d'un courant électrique dans une solution de résistance non nulle provoque son échauffement.
- L'effet Hittorf : dans certaines conditions, l'opération entraîne un transport de Matière d'une électrode vers l'autre.
- L'effet faraday : une réaction électrochimique se produit à l'interface solution / Electrode.

Dans le processus d'électrolyse, le champ électrique est produit par un générateur de courant entre deux électrodes planes, disposées en parallèle, contenant le milieu électrolytique à traiter.

Lors du passage du courant électrique, le transfert d'électrons entre l'électrode et la solution donne lieu à des réactions électrochimiques de deux types. Par définition, l'anode est le siège des réactions d'oxydation et la cathode des réactions de réduction. Pour qu'une réaction soit thermodynamiquement possible, il faut classiquement

- Le potentiel *UA* de l'anode soit supérieur à *UA(eq)*, potentiel d'équilibre Electrochimique du couple redox considéré,
- Le potentiel *UC* de la cathode soit inférieur à *UC(eq)*, potentiel d'équilibre

électrochimiquedu couple redox considéré. Le potentiel d'équilibre électrochimique (potentiel de repos à courant nul) est donné par la loi de Nernst :

$$U_{eq}^{0} = U_{Red/Ox}^{0} + \frac{RT}{nF} Ln \frac{[Ox_{sol}]}{[Red_{sol}]} = U_{eq}^{0} = U_{Red/Ox}^{0} + \frac{0.059}{n} Ln \frac{[Ox_{sol}]}{[Red_{sol}]} \qquad (I.1)$$

Où$U_{Red/Ox}^{0}$tentiel électrochimique standard du couple oxydo-réducteur, [Red_{sol}]est la concentration en réducteur dans la solution, [Ox_{sol}] est la concentration en oxydant dans la solution et *n* est la quantité d'électrons mise en jeu dans la réaction d'oxydation du type :

$$Red_{sol} \rightarrow Ox_{sol} + ne_{métal}^{-} \qquad (I.2)$$

Par convention, *n* est positif dans le sens d'une oxydation [40].

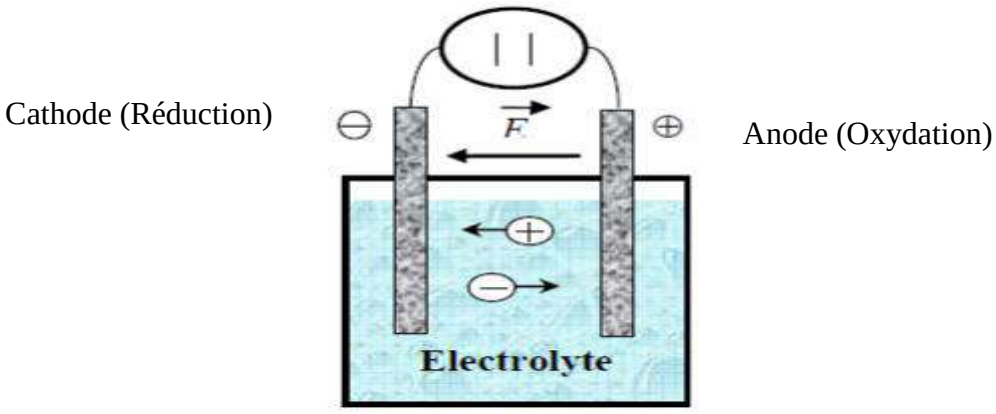


***Figure I.12**: Réacteur simple d'électrolyse*

I.2.3.3. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution [41], ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- Les phénomènes électrochimiques.
- La coagulation.
- L'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation.

En effet le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre .Et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante.

La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation [41]résument ce processus comme suit:

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.
- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions.
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Cette dernière étape peut être résumée par les sous étapes suivantes :

- Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations.
- Formation de flocs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

I.2.3.4. Electro-flottation

Le traitement des rejets liquides est une préoccupation constante de plusieurs industries de transformation. Depuis les premières tentatives pour produire une eau suffisamment pure et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnés ultérieurement, les recherches continuent afin d'améliorer les performances du traitement de ces effluents.

L'électro-flottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électro-flottation dépend de la génération des gaz d'hydrogène et de l'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau.

Les bulles de gaz formées sur la surface d'électrode entrent en contact avec les substances à éliminé; alors que les combinaisons bulle-substance attachée montent à la surface de la cellule où la substance peut être enlevée la méthode d'écrémage.

Cette technique, qui a été appliquée dans l'industrie agro-alimentaire au cours des Dernières années, constitue un procédé alternatif ou complémentaire pour traitement des effluents organiques[40].

I.2.3.4.1. Principe de l'électro-flottation

L'électro-flottation (*EF*) est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide, entraînant avec elles les particules en suspension [42].

Ce procédé constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Il se distingue par son mécanisme de formation des bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées [43].

L'EF a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé [44]. Plus de *90%* des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électro-flottation. L'électro-flottation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

Le mécanisme de l'opération est extrêmement complexe. Les améliorations obtenues avec ce procédé semblent liées non seulement à la faible dimension des bulles, mais aussi à une modification de la tension superficielle des particules colloïdales et des variations locales de

pH[45].

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :

A l'anode: *Oxydation* $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (I.3)

A la cathode: *Réduction* $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$ (I.4)

Réaction totale: $2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$ (I.5)

A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont formées.

Le processus physique d'évolution des gaz peut être divisé en trois étapes: la nucléation, la croissance et le détachement. Les bulles se forment à la surface desélectrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles croissent ensuite par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles les liants à l'électrode [46]. Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles [47].

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre *22 et 50 µm* de diamètre selon les conditions expérimentales .L'efficacité de l'électro-flottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont générées pendant l'électrolyse de l'eau[48].

I.2.3.4.2 Paramètres influençant le processus d'électro-flottation

La flottation est un procédé physico-chimique extrêmement complexe par le nombre important de paramètres qui peuvent influencer sa performance. Ces paramètres peuvent être classifiés de façon grossière selon leur nature physique ou chimique. Les bulles jouent un rôle très important dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est intimement liée au processus de séparation.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électro-flottation tel que la composition de la solution, la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le *pH* du milieu [49].

a) Composition de la solution

La composition de la solution influe sur la phase gazeuse, ainsi que sur les propriétés physicochimiques des particules flottées. Au cours de l'électrolyse, la présence des ions exerce un effet négatif sur la performance du processus d'électroflottation [49].

b) Densité de courant

La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm2 sont entraînées [50]La quantité de gaz produite est proportionnelle à l'intervalle de courant, qui se situe habituellement à *100 A/m2*. Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est évidement petite et dans ce cas, l'efficacité du processus est peu importante. Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter.

Burns et al.[42] ont étudié l'effet de la tension, l'intensité du courant et de la force ionique sur la dimension des bulles de gaz produites dans les processus d'électro-flottation, Les résultats ont montré que le flux de gaz produit augmente en fonction de la tension et du courant.

Le flux augmente aussi avec la force ionique du milieu aqueux. Cependant, aucun lien évident n'a pu être établi entre ces paramètres et la taille des bulles. Les résultats expérimentaux obtenus n'indiquent pas de tendances claires du diamètre des bulles en fonction de la densité de courant pour des valeurs faibles (*4-21 mA/cm2*). D'autres auteurs ont établi la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène de plus grande dimension dans les *pH* acides et dans les *pH* alcalins respectivement. *Brandon et Kelsall* [47] ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas *pH* et faible à haut *pH*, à l'opposé des bulles d'oxygène.

c) Nature des électrodes

Des recherches sont encore menées à l'heure actuelle pour accroître la longévité des électrodes tout en diminuant la consommation d'électricité. La faible durée de vie des électrodes est en effet le principal handicap de l'électro-flottation. Les anodes sont très sensibles à la corrosion due essentiellement aux polluants présents dans l'effluent [44]. Les cathodes subissent un entartrage par dépôts de carbonates qui réduisent progressivement leur efficacité.

Pour éliminer ces phénomènes et pour une meilleure tenue à la corrosion compatible avec la composition physico-chimique des effluents à traiter, des anodes peu solubles donnent d'excellents résultats.

Actuellement, on utilise des électrodes à âme en titane recouvertes de bioxyde de plomb et des électrodes en alliage de fer-silicium.

Les électrodes doivent assurer une bonne circulation de l'effluent ou le liquide à traiter a travers leur structure et donner une distribution harmonieuse du flux de bulles. De plus, le mouvement des bulles à l'intérieur de la cellule d'électro-flottation est important pour le procédé. Leur trajectoire est affectée par l'hydrodynamique et la position des électrodes dans la cellule. Le succès de la flottation dépend de la présence d'un volume suffisant de bulles de gaz par rapport aux particules en suspension. Cependant, un trop grand nombre de bulles peut amener à leur coalescence ou agrégation plutôt qu'a l'attachement aux particules[49].

Les deux types de structures d'électrodes les plus fréquentes sont:

- des grillages en métal déployé (pourcentage de vide de l'ordre de *75%*),
- des plaques verticales parallèles disposées en peigne, quand on recherche une grande rigidité mécanique.

d) La température

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension inter faciale, ce qui intensifie le processus de séparation.

I.2.3.4.3 Application de l'électro-flottation

L'électro-flottation s'intègre facilement dans les ensembles de traitements Électrolytiques notamment avec des techniques telles que l'électrocoagulation, elle permet en particulier de récupérer les métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièces qui ont subi des traitements électrochimiques. L'électro-flottation a été utilisée notamment dans l'industrie des transports (automobile, véhicules industriels, aéronautique et chemins de fer) ou elle est employée pour traiter les effluents des ateliers d'assemblage et des unités de réparation/maintenance [44]. L'électro-flottation est une méthode de flottation qui a aussi été utilisée dans l'industrie minière pour la séparation de fines particules dans une solution [48]. De bons résultats ont été également obtenus pour la décoloration des eaux usées , et pour le traitement de la boue activée [50].

Le traitement des eaux usées et la récupération des huiles et des protéines ont été les principales applications de l'électro-flottation dans l'industrie alimentaire. *Haba et Szoplik*[51] ont appliqué l'électro-flottation pour le traitement des effluents de l'industrie de transformation du poisson. Ils ont établi que pour une électro-flottation efficace, les effluents devaient être préalablement coagulés avec du sulfate d'aluminium et un polyacroamide

modifié (*Rokrysol WF-2*). Les deux procédés, coagulation et électro-flottation des effluents, sont grandement influencés par l'ajustement du *pH*.

L'électro-flottation a aussi été utilisée pour l'épuration des effluents de l'industrie laitière [52].

Des expériences ont été réalisées par *Moulai-Mostefa et Tir* [40] sur la réduction de la concentration résiduelle de deux types de tensioactifs non ioniques (*Tween 20 et Tween 60*) dans une solution aqueuse par électro-flottation. Les résultats d'analyse ont montré que la concentration résiduelle du tensioactif diminuait avec l'augmentation de la densité de courant, de la concentration en additif et de la concentration initiale en tensioactifs. Selon les résultats obtenus, plus de *88 %* de *Tween 60* et *75 %* de *Tween 20* ont été efficacement séparés d'une concentration initiale de *200 mg/l*.

La technique d'électro-flottation a été aussi employé par *Khelifa et al*[53] pour réduire les concentrations du cuivre et du nickel présents dans un effluent de l'industrie de galvanoplastie. Les effets des paramètres suivants ont été examinés : densité de courant, *pH*, concentration de métaux lourds, concentration en électrolyte, et la nature des électrodes. L'optimisation de l'opération, a montrée que le taux d'élimination des métaux lourds a atteint *98-99%*, et a maintenu la concentration finale et globale à une valeur plus bas que la norme de l'organisation mondiale de la santé, qui est *1 mg/l* pour le nickel et le cuivre.

Dans le domaine agro-alimentaire, peu d'applications ont été mises en place jusqu'à présent. Parmi celles-ci on peut citer: le traitement des effluents de l'industrie du vin [54], l'extraction de protéines du jus de luzerne [55] et la clarification du jus de pomme [56].

I.2.3.4.4. Avantages de l'électro-flottation

En général, la technique d'électro-flottation présente trois avantages principaux qui la différencient des autres techniques de flottation:

- Les bulles de gaz dispersées formées de l'électrolyse sont extrêmement fines et uniforme avec le diamètre moyen de bulle autour de 20µm. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles de gaz.
- Une densité de courant variable donne la possibilité de varier la concentration de bulles de gaz dans le milieu de flottation, augmentant de ce fait les probabilités de collision entre les bulles de gaz et les particules.
- La sélection de la surface d'électrode appropriée et le choix des conditions de la solution permet d'obtenir des résultats de séparation optimaux pour un procédé spécifique [49].Les autres avantages de l'électro-flottation inclus :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- Réduction des installations en amont (coagulation-floculation).
- La technique demande une automatisation poussée, donc économe en personnel.
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à haute température (jusqu'à *100 °C*) sans perte sensible d'efficacité.
- Un haut taux d'élimination de la *DBO* (Demande Biochimique d'Oxygène) due à l'oxydation des molécules organiques à l'anode et aussi à l'élimination degraisses.
- La montée des flocs à la surface donne une écume contenant de *9 à 12%* de Solides.
- Présence des réactions secondaires utiles de l'électrolyse de l'eau, qui contribuent à réduire la charge polluante de l'effluent.
-

I.2.3.4.5. Contraintes de l'électro-flottation

L'électro-flottation présente certaines contraintes, parmi lesquelles, on peut citer :

- ✓ Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.
- ✓ L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues estimportant.
- ✓ Carbonatation des cathodes, impose un détartrage périodique.
- ✓ Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petitesinstallations, nécessite de les protéger[40].

I.2.4. Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.4.1. Définition et principe des POA

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux polluées dans des conditions de pression et de température ambiante générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$)) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [57].Le développement des POA pour le traitement des eaux

contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $^{\bullet}OH$.

Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) [58].

Les POA ont un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés d'oxydation classiques [59].

- Capacité d'assimiler une grande variété de composés organiques;
- Minéralisation complète des polluants;
- Destruction des composés réfractaires résistants aux autres traitements, tels que le traitement biologique;
- Peut être intégré avec d'autres processus tels que le traitement avant ou après ;
- Utilisation dans le traitement des eaux usées ayant une toxicité très élevé qui peut provoquer des difficultés dans le processus de traitement biologique;
- Autorisation du traitement in situ;
- Développement des produits intermédiaires qui peuvent être soumis à un post-traitement qui peut être minéralisée;
- Amélioration des propriétés organoleptiques de l'eau traitée;
- Un pouvoir oxydant très fort avec une cinétique d'oxydation élevé.

Les POA peuvent être classifiés (Figure I.13) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique et sonochimique.

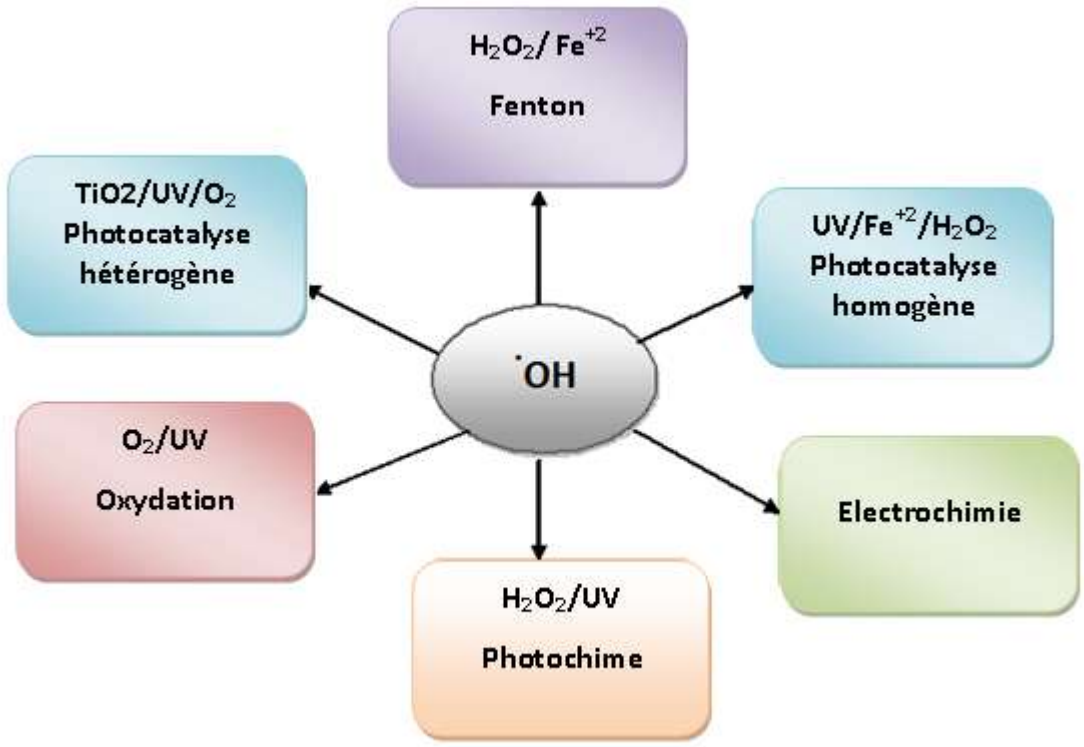


Figure I.13 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte des processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation des radicaux organiques $R^{\bullet}$.

Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation totale en CO_2.

La dépollution des eaux résiduaires industrielles et/ou agricoles nécessite très souvent la mise en œuvre d'un POA **[**60**]**.Suivant la nature des effluents à traiter, les POA peuvent être utilisés pour:

- Décolorer les eaux résiduaires (industrie textile, papeterie, etc.).
- Oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitement de surface).
- Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micropolluants avant un traitement biologique.
- Augmenter la biodégradabilité (augmentation du rapport DBO5 / DCO) avant un traitement biologique.

Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents ayant une forte teneur en DCO (plusieurs g L^{-1}**).**

I.2.4.2. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH^o) 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 [61]. 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. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [45].Le radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo- réduction de E° = 2,8 V/ESH:

$$^{\bullet}OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad (I.6)$$

Ces radicaux sont des espèces extrêmement réactives et par conséquent sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10^7 -10^{1O} mol $L^{-1\ s-1}$[62]. Les radicaux hydroxyles sont caractérisés également par la rapidité et la faible sélectivité qui peuvent être considérés comme des attributs utiles pour un oxydant utilisé dans le traitement des eaux résiduaires pour résoudre des problèmes de pollution [63].

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau I. 2. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Tableau I-2 Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux **[**64].

Oxydant	**Réaction**	**Potentiel standard, E^0 (V/ESH)**	**Eq**
Radical hydroxyle	$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80	I.7
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + O_2$	2,07	I.8
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76	I.9
Ion permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	I.10

Dioxyde de chlore	$ClO_2 + e^-$ → $Cl^- + O_2$	0.95	I.11
Chlore	$Cl_2 + 2\ e^-$ → $2Cl^-$	1,36	I.12
Oxygène	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$ → $2H_2O$	1,23	I.13

Le pKa du radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$ / $O^{\bullet -}$) étant égal à 11.9, cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($^{\bullet}OH$) pour des valeurs de pH inférieures à 11.9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées [65].

I.2.4.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

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

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (I.14)$$

Le radical $R^{\bullet}$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^{\bullet}$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \quad (I.15)$$

$$ROO^{\bullet} + n\ (^{\bullet}OH/O_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O \quad (I.16)$$

- **Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation):**

L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques

$$RX + {}^{\bullet}OX \rightarrow HORX^{\bullet} \quad (I.17)$$

$$ArX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOArX^{\bullet} \quad (I.18)$$

$$HOArX^{\bullet} + n(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \quad (I.19)$$

- **Transfert d'électronique**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme 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 génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxyles, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ.

$$RX+{}^{\bullet}O \rightarrow RX^{+\bullet}+OH^{-} \qquad (I.20)$$

$$RX^{+\bullet}+n\,(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow HX+xCO_2+yH_2O \qquad (I.21)$$

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque ipso), conduisant à la génération des phénols correspondants. Atkinsona démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituant joue aussi un rôle très important dans la réactivité de cesradicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl_6ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène[61].

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiènyles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, les dérivés aromatiques hydroxylés vont subir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composés aliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique.Estiment que la concentration des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de la matière organique reste très faible. Elle varie entre 10^{-10}et 10^{-12} mol L^{-1}[57].

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci est lié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé **[**57]. Il faut aussi noter que les radicaux hydroxyles ne réagissent pas sur les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'instaurations.

La dégradation de la matière organique parles radicaux hydroxyles résumés selon deux cas :

- en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison et d'oxydoréduction après oxydation de la matière organique par les radicaux •OH;
- en présence d'oxygène, des radicaux peroxyle se forment par réaction entre les radicaux R• et O_2. Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxydes et superoxyde pour donner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes par réaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

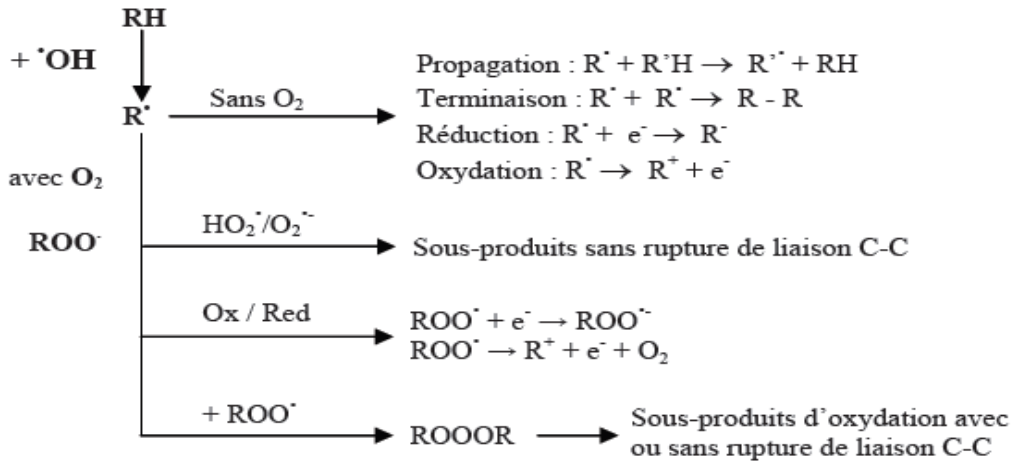


Figure I.14 Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle [67].

I.2.4.4. Production des radicaux hydroxyles •OH

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situ de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

I.2.4.4.1. Procédé Fenton

En 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation , et il en déduit sa structure deux années plus tard[68]. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer d'étapes réactionnelles, ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard (et cinq ans après la mort de Fenton), des expériences réalisées par Haber et Weiss

(1934) ont établi que l'espèce oxydante à pH < 3 était le radical hydroxyle [69]. En 1979, la présence du radical hydroxyle OH a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique [70]. Barb et al. (1949 ;1951) ont publié une série d'articles sur la décomposition de H2O2 en révisant et développant le mécanisme original proposé par Haber et Weiss. Ils ont montré que le réactif de Fentongénère aussi d'autres espèces oxydantes de la famille de l'oxygène telles que et qui sont moins réactives que le radical. En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO^{2+} comme espèce oxydante [71]. En fait, l'existence de l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes a été jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation de est la plus communément admise

La réaction de Fenton (réaction II.22) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant (E0 = 1,77 V)en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante (= 2,80 V/ESH (électrode standard à hydrogène, à 25°C et en milieu acide), alors que pour H_2O_2/H_2O, E° = 1,76 V, pour $/H_2O_2$, E° = 1,44 V et pour Fe^{3+}/Fe^{2+}, E° = 0,77 V, dans les mêmes conditions) [72].

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe3^{+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$ k=51-76 mol/l (I.22)

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. .

Le Tableau I.3regroupe les réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Tableau I-3 Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes **[**73**]**.

Réaction	**K(L .mol^{-}.S^{-1})**	**Eq**
Initiation		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$	55	I.23
Catalyse (régénération du fer(II))		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+}$	$3{,}1 .10^{-3}$	I.24
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}$	$2{,}0 .10^{4}$	I.25
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5{,}0 .10^{7}$	I.26
Propagation		

$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$3{,}3 .10^7$	I.27
$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	$1{,}6 .10^5$	I.28
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$10^7 – 10^9$	I.29
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow RHOH^{\bullet}$	$10^8 – 10^{10}$	I.30
Inhibition		
$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3{,}2 .10^8$	I.31
$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1{,}2 .10^6$	I.32
$Fe^{3+} + O2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$	$1{,}0 .10^7$	I.33
$O2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$	$9{,}7 .10^7$	I.34
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8{,}3 .10^5$	I.35
$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$	$9{,}1. 10^9$	I.36
$^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + O_2$	$1{,}0. 10^{10}$	I.37
$^{\bullet}OH + O2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9{,}7. 10^7$	I.38
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5{,}2 .10^9$	I.39
Oxydation de matière organique		
$R^{\bullet} + R'H \rightarrow R'^{\bullet} + RH$		I.40
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$		I.41
$RHOH^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$		I.42
$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$		I.43
$R^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}OH$		I.44
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+$		I.45
$(R^+ + OH^- \rightarrow ROH)$		
$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + R'$		I.46
$(R' + H+ \rightarrow RH)$		

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux $^{\bullet}OH$ (réaction I.28 –I.30). De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination. Plusieurs paramètres opératoires influencent

la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche [74]**.** Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs et la température (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants:

a/ Effet du pH

Le procédé Fenton (et les procédés basés sur la réaction de Fenton tels que photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour une valeur de pH autour de 3 [75**]**. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 l'efficacité de la réaction diminue à cause de [76]:

1. formation des complexes de fer ferreux.

2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $^{\bullet}OH$ par H_2O_2 (réaction I.27):

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (I.47)$$

3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux (réaction I.47):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad (I.48)$$

4. l'accroissement à faible pH du rôle de piégeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur de production de radicaux $^{\bullet}OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé [35].

b/ Effet de la concentration en réactifs- rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$

1. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction.

2. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci.

Par contre des concentrations élevées de ces réactifs entraînent la cinétique des réactions parasites I.27 et I.34.

La concentration optimale en H_2O_2 dépend de la concentration en fer, de la nature et de la concentration du polluant. Une dégradation efficace s'obtient généralement pour un rapport de $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ entre 10 et 40 selon la nature et la concentration des polluants présents dans l'eau à traiter [77].

c/Influence de la Température

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

La présence de l'O_2 joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Or la concentration de l'O_2 dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de minéralisation[78].

d/ Inconvénients du système Fenton

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

- Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} H^+ + HO_2^{\bullet}$) d'où son ajout continuel en cours de traitement.
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH.
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques.
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.
- Consommation des radicaux $^{\bullet}OH$ par des réactions parasites

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton. Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

I.2.4.4.2. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc a xénon) ou l'irradiation par des rayonnements Solaires [79]. La photochimie directe requière une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants.

Le rendement de dégradation des polluants organiques par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo catalyse homogène ou hétérogène .Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. comme catalyseur[80].

I.2.4.4.2.1. Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HO_2^- + H_3O^+ \qquad pK_a = 11.8 \qquad (I.49)$$

La longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à 240 mol^{-1} L cm^{-1} et 18,6 mol^{-1} L cm^{-1}. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$) par coupure homolytique de la liaison O-O [81**]**. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet \qquad (I.50)$$

H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux $HO^\bullet$:

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O^\bullet + HO_2^\bullet \qquad (I.51)$$

$$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2^\bullet \qquad (I.52)$$

La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :

$$2H_2O_2 + 2hv \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (I.53)$$

Le rendement quantique de la réaction initiale (I-51) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-52). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson [82]. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photo décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique global de photolyse de H_2O_2est important mais son faible coefficient d'extinction (18,6 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) constitue le facteur limitant de ce procédé.

I.2.4.4.2.2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène)

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » ou « photo catalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique [83]. Ce couplage évite d'autre part la formation de précipité $Fe(OH)_3$, puisque le Fe^{3+} est introduit en solution en quantité catalytique et le Fe^{2+} régénéré par la réduction photochimique de Fe^{3+}.

Le Fe^{3+} peut former en milieu aqueux quatre complexes $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^{+}$ et $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$[67]. La grande majorité des travaux antérieurs sur la spéciation du Fe^{3+} confirment que $[Fe(OH)]^{2+}$ constitue l'espèce prédominante parmi les quatre espèces précitées lorsque le pH de la solution avoisine une valeur de 3.

La photolyse du Fe^{3+} sous forme de complexe $Fe(OH)^{2+}$ en milieu acide de pH voisin de 3, conduit à la formation des ions Fe^{2+} ainsi que des radicaux hydroxyles (réaction I.54):

$$Fe\ (OH)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH \qquad (I.54)$$

Cette réaction catalyse la réaction du Fenton tout en produisant des radicaux OH supplémentaires. Le procédé photo-Fenton est ainsi basé sur la réaction de Fenton assistée photo chimiquement. Il combine le réactif de Fenton et le rayonnement ultraviolet ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$) en régénérant de manière continue les ions ferreux et plus de OH par combinaison des réactions I.54 et I.55 :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\ (OH)^{2+} + OH \qquad (I.55)$$

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* simultanément par photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui accélèrent la vitesse de dégradation de la matière organique.

En milieu aérobie, la réaction entre le Fe^{2+} et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyle et superoxyle (HO_2 et O_2^-) qui peut réagir avec le Fe^{2+} également pour régénérer du peroxyde d'hydrogène .

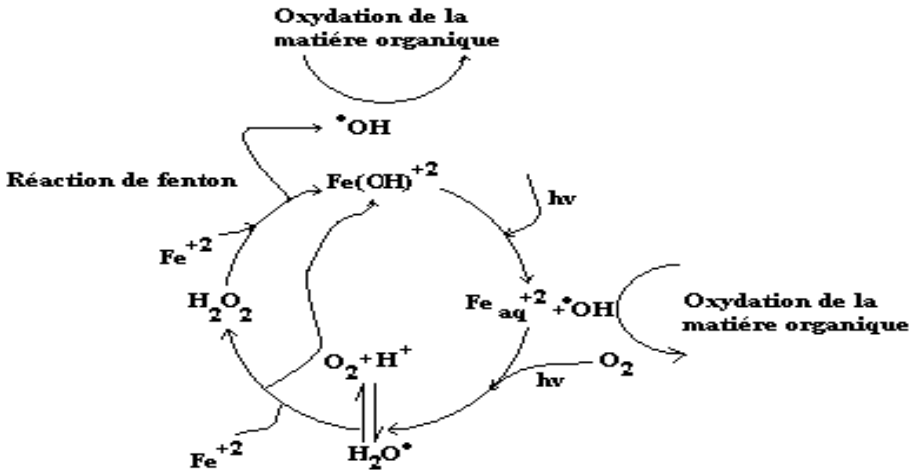


Figure I.15 Schéma réactionnel du procédé photo Fenton [82].

I.2.4.4.3. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes .Un siècle plus tard, les propriétés photocataytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [84]. Quatre ans plus tard, Carey et al réalisèrent la dégradation du biphényle et du chlorobiphényle en présence de TiO_2 [85]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

I.2.4.4.4. Photolyse d'O_3

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires **[**79]. Le

coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 à 254 nm est de l'ordre de 3600 mol^{-1} L cm^{-1}. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est complexe, parce que les radicaux $^{\bullet}OH$ sont produits à travers différents chemins réactionnels:

$$O_3+H_2O+hv \rightarrow H_2O_2+O_2 \quad (I.56)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (I.57)$$

$$H_2O_2+2O_3 \rightarrow 2OH^{\bullet}+3O_2 \quad (I.58)$$

Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 est (3600 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) largement supérieur à celui de H_2O_2 (18,6 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

I.2.4.4.5.Sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction (Figure I.5).

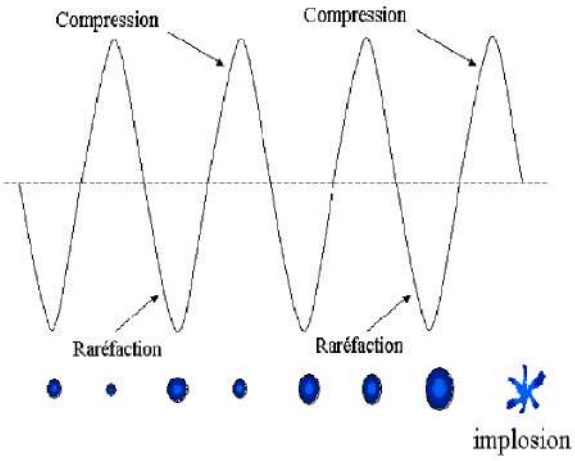


Figure I.16 Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles [30].

L'irradiation ultrasonique de l'eau conduit, d'autre part, à la formation des radicaux hydroxyles ou peroxyles. Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à des réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène. Les fréquences des ultrasons utilisées variant de 20 MHz à 400 MHz [86].

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux hydroxyles, d'une part, et part la combustion dans des bulles de cavitation (≈3000 °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [87].

- Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photo catalyse [35].

I.2.4.4. 6. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton 'électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [88].

I.2.4.4. 6.1. Oxydation anodique

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés $(^{\bullet}OH)_{ads}$ sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (réaction I.83):

$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH_{abs} + H^+ e^-$ (I.59)

L'oxydation anodique des polluants organiques est habituellement exécutée dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où dans une cellule non divisée, à l'aide d'une anode comme le Pt le PbO_2, SnO_2, ou le diamant dopé au bore (BDD).

La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les $^{\bullet}OH$[89].

I.2.4.4.6.2. Electro-Fenton

Ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro génération de H_2O_2 ont été développées [89].

Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en milieu aqueux contaminé par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure [90], graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène .Il est couramment appliqué avec une anode de Pt mais d'autres matériaux d'anode telles que le PbO_2 le diamant dopé au bore ; ou le fer peuvent être utilisés dans une cellule divisée (3 électrodes) ou non divisée (2 électrodes). Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles [91].

Une quantité catalytique (< 1mM) d'ions Mn+ (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} …) est ajoutée à la solution à traiter afin d'augmenter le pouvoir oxydant du H_2O_2 généré électro chimiquement. Le réactif de Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}) produit in situ, conduit à la formation des radicaux hydroxyles :

$$O_2+2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E° = 0.69\ V/\ ESH \qquad (I.60)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}\ E° = 0,\ 77\ V/\ ESH \qquad (I.61)$$

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+{}^{\bullet}OH+OH^- \qquad (I.62)$$

La génération in situ du réactif de Fenton dans la solution permet d'éviter la consommation de grandes quantités de réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}). L'électrochimie permet de contrôler la réaction de Fenton en évitant l'accumulation de Fe^{3+} dans le milieu réactionnel et par conséquent la formation de boues de processus. Dans ce système, le peroxyde d'hydrogène est généré par réduction d'oxygène moléculaire en milieu acide à partir d'une solution saturée d'oxygène (réaction I.60) au début d'électrolyse par barbotage d'air comprimé. Les ions ferreux sont électro générés soit par réduction des ions ferriques introduits à la solution en quantité catalytique (réaction I.61), soit par les ions ferriques formés par la réaction de Fenton (dans le cas où le catalyseur est l'ion Fe^{2+}). Ces deux réactions ont lieu à la cathode simultanément :

L'oxygène moléculaire nécessaire à la production de l'eau oxygénée (réaction I.87) est fabriqué à l'anode par oxydation de l'eau:

$$2H_2O \rightarrow O_2+4H^++4e^- \qquad (I.63)$$

Ces réactions sont représentées schématiquement dans la figure I.18 (la régénération d'ions ferreux et de H_2O_2). L'équation-bilan (réaction I.88) correspondant au procédé électro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions I.13, I.41- I.43:

$1/2O_2+H_2O+$énergie.él.$\rightarrow 2^{\bullet}OH$ (I.64)

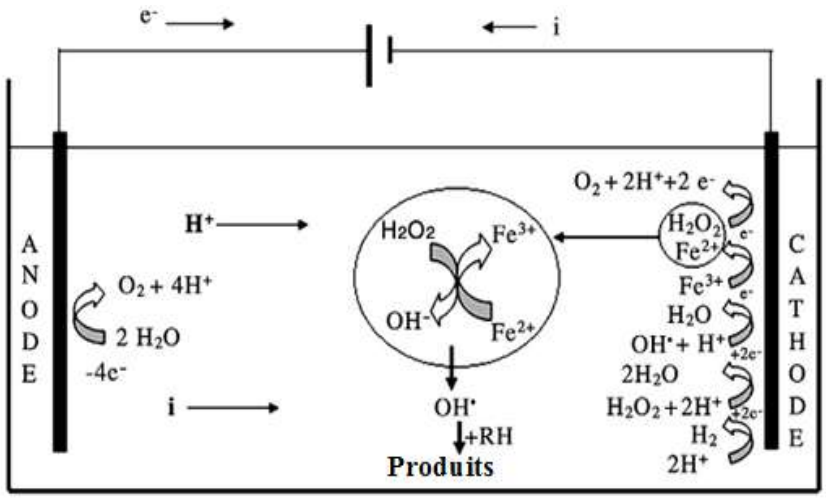


Figure I.17 Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro- fenton [92].

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur et température), Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur [Fe3+])[92].

- **Avantages du procédéélectro-Fenton**

Les avantages du traitement des effluents par le procédé électro-Fenton sont :

(i) De générer le H_2O_2 et le Fe^{2+} en solution de manière catalytique.

(ii) De contrôler la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique.

(iii) D'éviter de manipuler le H_2O_2 qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation.

(iv) De faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques.

(iv) De supprimer la formation de boues de processus.

- **Inconvénients du procédé électro-Fenton**

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

I.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les effluents issus des industries des colorants et les différents procédés de traitement de ces effluents. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants organiques (les colorants).

La dépollution d'eaux usées peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. Diverses recherches ont été rapportées dans la littérature décrivant le traitement des eaux usées procédés électrochimiques. L'électro-flottation (EF) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux rencontrés dans des rejets liquides. Les POA ont le pouvoir de dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux .Les POA répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants organiques.

II.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de séparation dégradation d'un colorant azoïque (méthyle orange) en solution aqueuse par un procédé électrochimique (Electro-flottation), par un procédé d'oxydation avancée (procédé fenton) et le couplage de ces deux méthodes.

II.2 Produits, matériels et méthodes

II.2.1. Colorant utilisé

a) Méthyle orange

Méthyl-orange (MeO), orangé III [93] ou encore orangé de méthyle (C.I. 13025), il existe comme une poudre orangé, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O2_S$-OH / $C_{14}H_{14}N_3O2_S$-O-. Le pKa de ce couple est 3,7.

- ✓ **Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (MeO) :**

Les aminoazobenzène sont protonisés en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydrox azoïques, c'est le groupe -OH qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées et la coloration de la solution change. Cette faculté de changer de couleur en fonction du pH fait que les colorants azoïques sont souvent utilisés comme indicateurs colorés dans des réactions de dosage acido-basique (figure II.1).

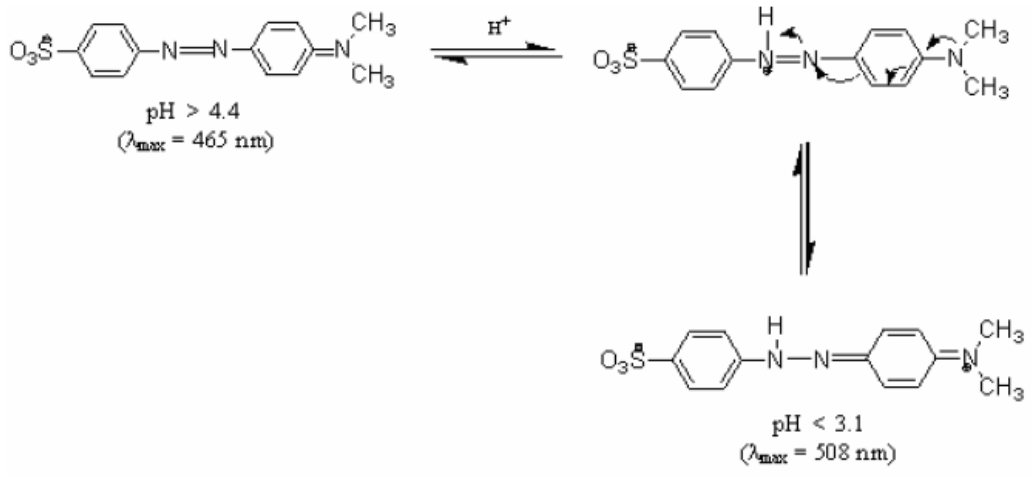
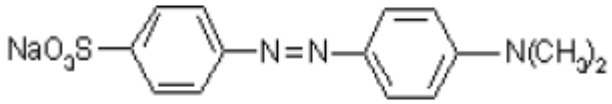


Figure II.1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acidobasiques [93].

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange [93]

Composé Structure	
Masse Moléculaire ($g.mol^{-1}$)	327.34
PKa	3.7
Solubilité	5.2 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 20°C 1.0 $g.L^{-1}$ dans éthanol à 20°C
Couleur	Rouge orangé à pH < 3.2 et Jaune à pH > 4.4.
Fonction	Sulfonate de Sodium (SO3Na), groupement Azo (N=N) et Amine tertiare
DL50 ($mg.Kg^{-1}$)	4100

- ✓ **Proprietress toxicologiques :**

Le méthyl orange est dangereux (toxique) par ingestion, inhalation ou absorption par la peau. Il peut provoquer des irritations oculaire, cutanés, au niveau de l'appareil respiratoire ou digestive.

b) Produits utilisés

D'autres réactifs chimiques ont été utilisés dans ce travail. Les produits utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. Toutes les solutions utilisées dans cette étude ont été préparées avec de l'eau distillée

- Peroxyde d'hydrogène H_2O_2: 34 g/mole, 10 vol
- Hydroxyde de sodium NaOH: 40 g/mole, 99 %.(sigma).
- Acide chlorhydrique HCl: 36.5 g/mole, 37 %, 1, 19 $g \cdot cm^{-3}$ (sigma).
- Chlorure de sodium NaCl :
- Sulfate ferreux heptahydraté FeSO4.7.H2O:151.91 g/mole

II.2.2.Matériels

Les dispositifs ont été monté au laboratoire .Ils sont constitués de :

1. Des erlenmeyers de 500 ml.
2. Des fioles de 100, 500 ml, 1000 ml.

3. Des béchers de 250 ml
4. Des pipettes de 1, 5,10 et 20 ml
5. Un agitateur magnétique de marque « Heidolph MR 3001K ».
6. pH-mètre type « HANNA instrument pH 211 ».
7. Une balance électronique 10^{-4} de précision.
8. Des barreaux magnétiques.
9. Papier d'aluminium.
10. Deux électrodes en acier inoxydable (inox)
11. Un générateur de courant :(0-18V ; 0-5A) PHYWE.

14 : Multimètre Metex ME-31

II.2.3.Techniques analytiques

a/ pH

Le pH des solutions traitées a été mesuré en utilisant un pH mètre (Metrohm).

***b/* Analyse spectrophotométrique**

La technique analytique utilisée dans notre travail est la spectrophotométrie UV / Visible. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesuré l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

$A = \log (I_0/I)$ (II.1)

I_0 : intensité initiale de la lumière traverse.

I : intensité de la lumière transmise.

A : absorbance.

La densité optique des solutions est déterminée par spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption d'espèce chimique.

Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimé en mol $.L^{-1}$), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$K = \varepsilon.c$ (II.2)

K est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission,

L'intensité des radiations transmises et donnée par la loi de Beer-Lambert :

$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l.C$ (II.3)

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

C : (mol $.l^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante.

l : (cm) est le trajet optique.

ε_λ: ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ε dépend de la longueur d'onde utilisé, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm) [94].

Le spectrophotomètre UV / Visible utilisé est de la marque « Shimadzu ».



Figure II.2 : Spectrophotomètre UV-Visible

Pour déterminer les longueurs d'ondes maximales du Méthylorange (Méo), nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 600 nm.

Les résultats obtenus ont montrés que λ max du Méthylorange (MéO) est de 502 nm. Sur la base des maximums d'absorption de ce colorant, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Tableau II-2 : Absorbance à 502 nm en fonction de la concentration du méthylorange (Méo)

C (mg/l)	0	30	25	20	15	10	05
Abs_{502nm}	0	1.241	0.990	0.825	0.612	0.420	0.198

La courbe d'étalonnage a été réalisée en exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du MeO. Elle est représentée sur la Figure II.3, cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation.

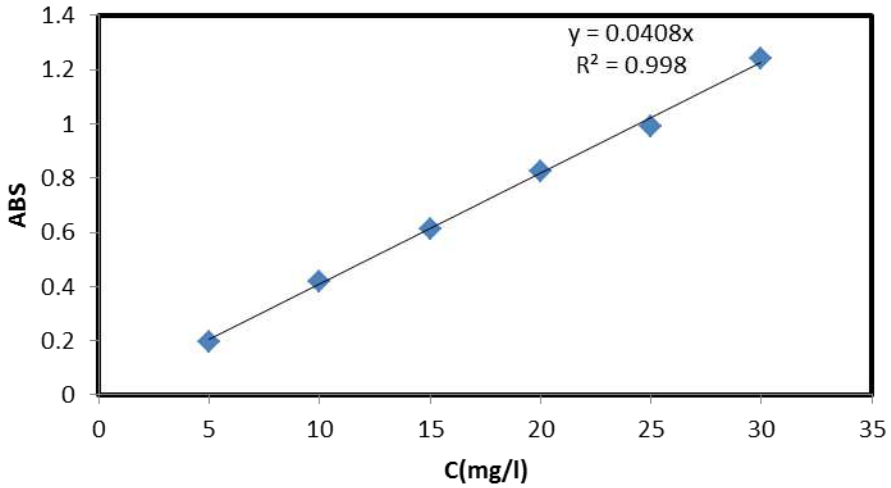


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange à λ max = 502 nm.

Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$T(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100$ (II.4)

Avec : T : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l

II.2.4 Protocoles Expérimentaux :

II.2.4.1 : Traitement du MéO par procédé d'électro-flottation (EF)

Le dispositif d'EF utilisé dans cette étude est constitué d'une paire d'électrodes d'inox séparée d'une distance de 1,5 cm (Figure II.4). Les électrodes ont été reliées à un générateur de courant continu de 18 V et 5 A (PHYWE), fonctionnant avec une intensité de courant de 0.45 à 1.35 A. Le traitement des échantillons par EF a été effectué sur un système de type discontinu en utilisant 400 ml d'effluent synthétique (concentration initiale de MéO =50 mg/l) à des valeurs différentes de pH (2-12) et des temps de traitement de (10-30 min). Les intervalles des facteurs de processus ont été déduits d'après des expériences préliminaires et des travaux antérieurs [95]. Le pH est ajusté par addition des solutions de HCl (1N) ou NaOH (1N) respectivement. Après EF, le liquide traité a été analysé en termes de taux de réduction.

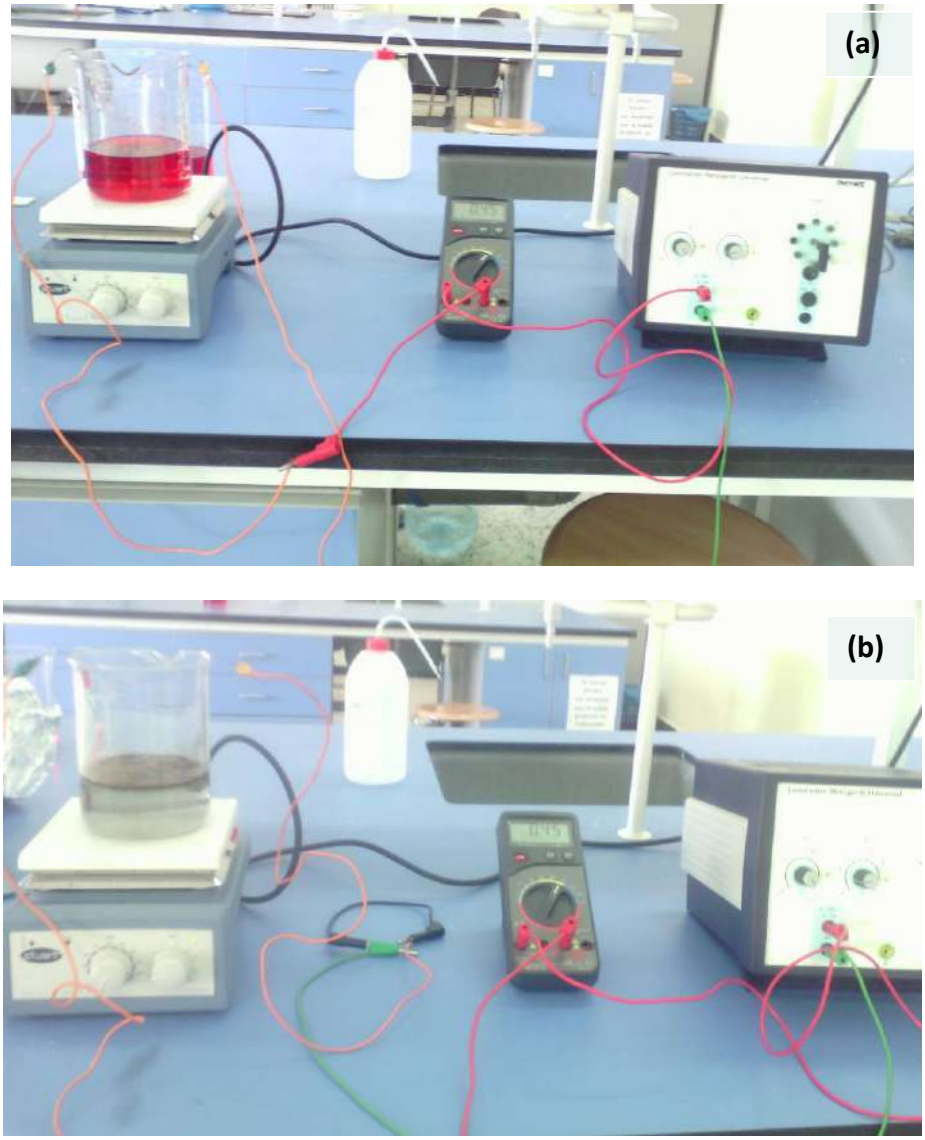


Figure II.4 : Dispositif expérimental du procédé d'électro-flottation, (a): Avant traitement (b): Après traitement

II.2.4.2. Dégradation du MéO par procédé d'oxydation avancée « Fenton »

La dégradation de la matière organique par procédé fenton a été réalisée dans un bécher de

100 ml rempli par les solutions du méthyle orange à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 50 mg/l . Le pH est ajusté par addition des solutions de NaOH (1N) et de HCl (1N). Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant 20-50 min. Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (3M) jusqu'à un pH égale à 9. La solution

est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible.

II.3: Planification expérimentale:

- **Principe**

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association Expérimentique [96] .présente de façon claire les plans d'expériences et propose une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants [97].

- La sélection des facteurs influent sur la réponse,
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle,
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ✓ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- ✓ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

- Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie : définitions des objectifs et critères,
- Définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude

- **Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF)**

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure II. 5). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connait aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La valeur de αest égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.

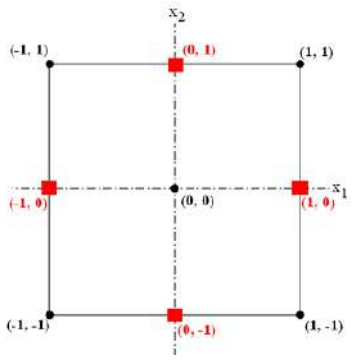


Figure II.5 : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le tableau II-3.

Tableau II-3 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs [98].

Plan CCF	Numéro d'expériences	X1	X2
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points en étoile	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
Point au centre du domaine	9	0	0

Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé afin d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur le taux de réduction du colorant par electro-flottation et par procédé fenton et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée. La conception du CCF a été choisi parce qu'elle fournit des prédictions relativement élevés de qualité sur l'espace entier de conception et ne nécessitent pas l'utilisation des points en dehors de la gamme des facteurs d'origine. [99] Cette conception a été utilisée pour l'optimisation de divers procédés de traitement [100]

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient le pH (X_1), l'intensité de courant(X2) et le temps d'électrolyse(X3) pour l'EF (Tableau II-4). Pour le procédé fenton les facteurs étaient le pH (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2) la concentration de $FeSO_4$ (X_3) et le temps de traitement (X_4) (Tableau II-5). La réponse est Y (% de réduction du colorant). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences. Le codage des variables a été fait selon l'équation suivante:

$$x_i = \frac{X_i - Xcp}{\Delta X_i} \quad , \text{I} = 1, 2, 3 \ldots \text{k} \qquad \text{(II.5)}$$

Où xi est une valeur sans dimension d'une variable indépendante, Xi est une valeur réelle d'une variable indépendante, X_{CP} est une valeur réelle d'une variable indépendante au point de centre et ΔXi est le pas de variation.

Les niveaux initiaux pour les facteurs du procédé sont indiqués dans le tableau -1. Les expériences ont été réalisées en double ceci est nécessaire pour estimer la variabilité des mesures. La relation entre les variables indépendantes et les réponses a été calculé par l'équation polynomiale du second (Eq.II.6):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{(II.6)}$$

où Y désigne la réponse prévue, xi désigne les niveaux codées des variables d'entrée, β0, ßi, βii, βij sont les coefficients de régression et n est le nombre total des variables du plan. Les valeurs des coefficients de l'équation. (II.6) ont été calculées et testées pour leur importance [101].

L'ajustement du modèle et les simulations graphiques ont été obtenus en utilisant le logiciel Modde-6 (Umetrics).

Tableau II-4 les Facteurs et leurs niveaux pour l'EF

Facteur	Signification	Domaine	Unite
X_1	PH	2-12	/
X_2	Densité de courant	12.5-37.5	mA/cm^2
X_3	Temps	10-30	min

Tableau II-5 les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé fenton

Facteur	Signification	Domaine	Unite
X_1	pH	2-4	/
X_2	Concentration de H_2O_2	600-2100	mg/l
X_3	Concentration de $FeSO_4$	4 – 8	mmol/l
X_4	Temps de traitement	20-50	min

II. 4: Résultats et discussion

II.4.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 14 séries d'expériences pour l'EF. Pour le procédé fenton la matrice d'expérience comprend 24 séries d'expériences, les deux arrangements comprennent trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (Tableau II-6 et II-7).

Tableau II-6 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (EF)

pH (X1)	Densité de courant (X2)	Temps (X3)	R (Exp)	R(RSM)
2	37.5	10	77.35	77.5899
12	37.5	10	70.45	70.9864
2	12.5	30	74.75	74.3619
12	12.5	30	80.85	80.7584
2	37.5	30	88.75	88.8983
12	37.5	30	96.4	96.5483
12	25	20	86.7	86.1071
7	12.5	20	86.85	87.3298
7	37.5	20	98.99	97.9173

7	25	10	85.3	84.5238
7	25	30	98.2	98.3833
7	25	20	95.4	96.012
7	25	20	95.9	96.012
7	25	20	95.55	96.012

Tableau II-7. Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fenton)

pH (X1)	H_2O_2 (X3)	FeSO4 (X2)	Temps (X4)	R (Exp)	R(RSM)
2	600	4.5	20	97.55	99.50
4	600	4.5	20	99.28	98.92
2	2100	4.5	20	97	95.916
4	2100	4.5	20	96.9	97.90
2	600	8.5	20	97.05	96.57
4	600	8.5	20	62	64.74
4	2100	8.5	20	58.65	62.58
2	600	4.5	50	97.58	93.29
4	600	4.5	50	96.4	97.40
2	2100	4.5	50	93.17	91.43
4	2100	4.5	50	98	98.11
4	600	8.5	50	98.07	98.80
4	2100	8.5	50	99.31	98.36
2	1350	6.5	35	93.41	99.03
4	1350	6.5	35	94.7	86.45
3	600	6.5	35	99.93	98.60
3	2100	6.5	35	97.9	96.59
3	1350	4.5	35	86.44	89.80
3	1350	8.5	35	94.46	88.46
3	1350	6.5	20	95.47	87.74
3	1350	6.5	50	97.43	102.53
3	1350	6.5	35	89.5	92.90
3	1350	6.5	35	89.63	92.90
3	1350	6.5	35	91.72	92.90

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les quatre facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. II.6). Les modèles de régression quadratique pour l'EF (Y1) et la procédé fenton (Y2) sont donnés par Eq. II.7 et Eq. II.8 respectivement.

$$Y_1 \text{ (EF)} = 96.012 - 0.0517522\, X_1 + 5.29376\, X_2 + 6.92976\, X_3 - 9.85316 X_1^2 - 3.38843\, X_2^2 - 4.55843\, X_3^2 + 0.313388\, X_1X_2 + 3.56337 X_1X_3 + 2.28781 X_2X_3 \quad \text{(II.7)}$$

$$Y_2 \text{ (Fenton)} = 98.2204 - 6.28882X1 - 6.28882X_2 - 0.668408X_3\ 7.3947X_4 - 0.165589X_1^2\ 4.69442X_2^2 - 3.77059X_3^2\ \ 2.22941X_4^2 + 0.641707X_1X_2 - 7.81554X_1X_3 + 1.17221X_1X_4 - 0.285462X_2X_3 + 0.431792X_2X_4 + 8.89404X_3X_4 \quad \text{(II.8)}$$

L'analyse globale des modèles consiste à déterminer les valeurs des coefficients de détermination (R^2). R^2 est égal à 0,997 pour l'EF (Tableau II.8), ce qui indique que 99,7% de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 0,3% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,99) a également été très satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Pour le procédé fenton, R^2 était 0,877, ce qui suggère une corrélation acceptable entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux; cela indique que seulement 12,3% de la variation totale ne pourrait être expliqué par le par le modèle empirique et exprime assez bien l'ajustement quadratique pour naviguer dans l'espace de conception. Ces valeurs confirment que les équations des modèles sont fiables. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs. Les modèles sont également reproductibles; les valeurs de reproductibilité sont proches de 1.

Tableau II-8 Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

R (Fenton) (a)	**DF**	**SS**	**MS**	**F**	**P**	**SD**
Totale	24	208175	8673.97			
Constante	1	205637	205637			
Totale Corrigé	23	2538.44	110.367			10.5056
Regression	14	2225.51	158.965	142.152	**0.014**	12.6081
Résiduel	9	312.928	34.7698			5.89659
Absence de Fit	7	309.823	44.2605	25.7133	**0.034**	6.65286
Pure Error	2	3.10447	1.55223			1.24589
R (EF) (b)						
Totale	14	109446	7817.57			
Constante	1	108317	108317			
Totale corrigé	13	1128.5	86.8077			9.31706
Régression	9	1124.98	124.998	13.9473	**0.000**	11.1803
Résiduel	4	3.5173	0.879324			0.937723
Absence de Fit	2	3.38563	1.69281	2.94755	0.0327	1.30108
Erreur pure	2	0.131669	0.0658343			0.256582

(a) R^2=0.877, R2adj=0.685 ;(b)R^2=0.997,R^2_{adj}=0.99.

Les courbes représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure II.6 et Figure II.7) montrent que les modèles polynomiales de deuxième ordre corrèlent bien les résultats expérimentaux. Afin de tester la validité des modèles, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la pertinence des modèles. Les résultats de variance pour les modèles quadratiques résument l'analyse de chaque réponse et montrent les termes significatifs de modèles. Le tableau II-7 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de réduction du MéO

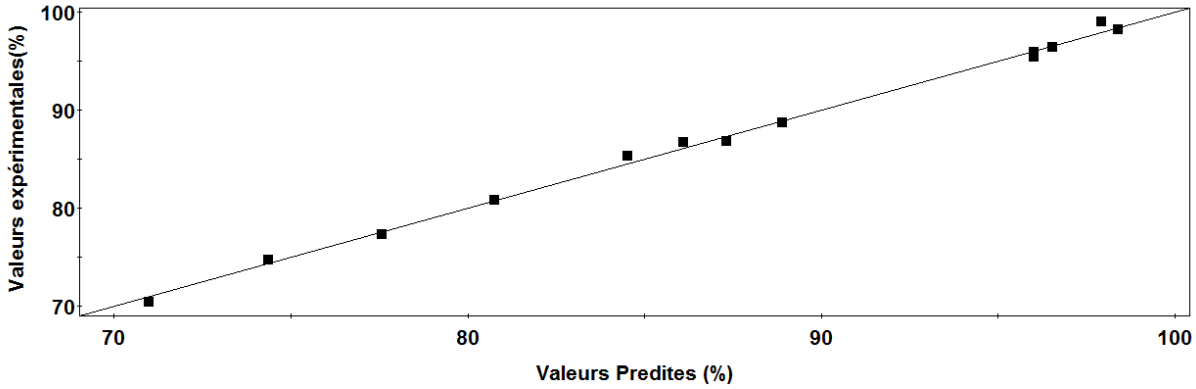


Figure II.6 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (EF)

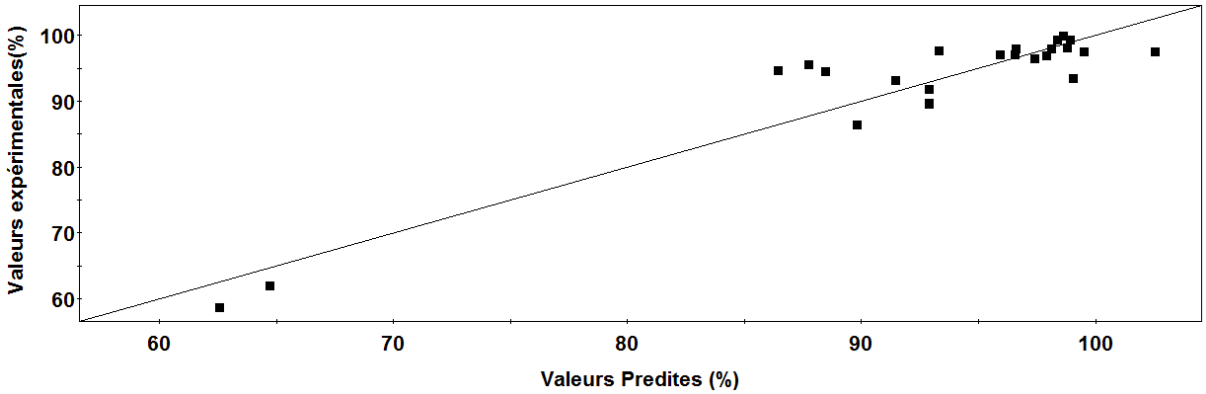


Figure II.7 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fenton)

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau II-9, II-10).

Une petite valeur de p (moins de 0,05) indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses.

- ✓ Pour l'EF, il a été noté que les effets linéaires de la densité de courant (X_2), du temps de traitement (X_3), et les termes d'interaction entre le pH et le temps de traitement (X_1X_3) , entre la densité de courant et le temps de traitement (X_2X_3) et les contributions quadratiques de $X_1^{2,}$ X_2^2, X_3^2 sont des termes signifiants du modèle. L'Effet linéaire du pH (X_1), et le terme d'interaction entre le pH (X_1) et la densité de courant n'affectent pas le taux de réduction du colorant.

Tableau II-9 : Coefficients estimés pour le procédé fenton aux unités codées

Termes de Model term	Coefficient estimé	Erreur Standard	Valeur-P
Constante	92.9082	2.20054	1.17004e-^{11}
X_1	-6.28882	2.09117	0.0147798
X_2	-1.00429	1.80542	0.591588
X_3	-0.668408	2.09117	0.756541
X_4	7.3947	1.80542	0.00269343
X_1^2	-0.165589	3.71387	0.96541
X_2^2	4.69442	3.71387	0.237977
X_3^2	-3.77059	3.71387	0.336491
X_4^2	2.22941	3.71387	0.563119
$X_1 X_2$	0.641707	1.96309	0.751228
$X_1 X_3$	-7.81554	2.2941	0.00778901
$X_1 X_4$	1.17221	1.96309	0.565141
$X_2 X_3$	-0.285462	1.96309	0.887589
$X_2 X_4$	0.431792	1.69107	0.804203
$X_3 X_4$	8.89404	1.96309	0.00142491

- ✓ Pour le procédé fenton, il a été remarqué que les effets linéaires du pH (X_1), du temps de traitement X_4, les termes d'interaction entre le pH et la concentration de FeSO4(X_1X_3), entre la concentration de FeSO4 et le temps de traitement (X_3X_4), sont des termes signifiants du modèle. Autres coefficients tels que la concentration de H_2O_2(X_2), la concentration de FeSO4 (X_3), X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2, X_1X_2, X_1X_4, X_2X_3 et X_2X_4 sont révélés insignifiants.

Tableau II-10 : Coefficients estimés pour l'EF

Termes de Model term	Coefficient estimé	Erreur Standard	Valeur-P
Constante	96.012	0.442619	2.70962e-^{9}
$\mathbf{X_1}$	-0.0517522	0.454052	0.914747
$\mathbf{X_2}$	5.29376	0.500129	0.000450831
$\mathbf{X_3}$	6.92976	0.500129	0.000157281
$\mathbf{X_1^2}$	-9.85316	0.767381	0.000212096
$\mathbf{X_2^2}$	-3.38843	0.659626	0.00680588
$\mathbf{X_3^2}$	-4.55843	0.659625	0.00230017

X_1 X_2	0.313388	0.465203	0.537451
X_1 X_3	3.56337	0.465203	0.00156126
X_2 X_3	2.28781	0.602783	0.0191792
X_2 X_4	96.012	0.442619	$2.70962e^{-9}$

II.4.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du colorant :

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. Les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur le taux de dégradation du MéO sont représentés dans les figures II.9 et II.10. Pour l'EF et le procédé fenton respectivement. Ces effets représentent les coefficients dans les modèles de surface de réponse (Eq.II.8 et Eq.II.9).

Un coefficient avec un signe plus (+) signifie que le facteur a un effet synergique; cela signifie qu'en faisant varier le facteur la réponse augmente. Tandis qu'un un signe moins (-) indique que le facteur a un effet antagoniste; il suggère qu'en faisant varier le facteur, la réponse diminue.

- ✓ Pour l'EF, il a été trouvé que la densité de courant (X_2) et le temps de traitement (X_3) ont un effet positif sur le taux de dégradation. Une augmentation en densité de courant et en temps de traitement résulte en une augmentation en taux d'élimination. Les termes d'interaction entre le pH et la densité de courant ($X_1 X_2$), entre le pH et le temps de traitement (X_1X_3) et entre la densité de courant et le temps de traitement (X_2X_3) ont un effet positif sur le taux de réduction. Tandis que le pH (X_1), les termes de second ordre de $X_1^{2,}$ X_2^2, X_3^2 ont un effet négatif sur le taux de réduction du colorant (figure II.8).

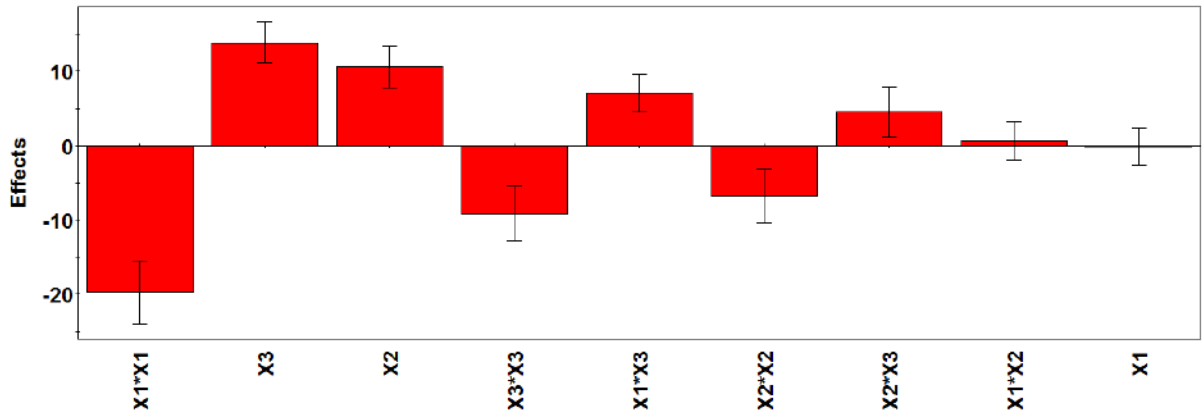


Figure II.8 : Effets des facteurs sur le taux de dégradation du MéO par EF

- Pour le procédé fenton, il a été apparu que le temps de réaction (X_4) a un effet positif sur le taux de dégradation. Une augmentation en temps de traitement résulte en une augmentation en taux d'élimination du MéO. Par contre, le pH (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2) et la concentration de $FeSO_4$ ont un effet négatif. Il a été observé que les termes d'interaction X_1X_2, X_1X_4, X_2X_4 et X_3X_4 ont un effet positif sur le rendement de réduction. Pa contre les termes d'interaction X_1X_3 et X_2X_3 ont un effet positif. Les termes de second ordre X_2^2et X_4^2 ont un effet positif sur le taux de dégradation. Tandis que, les termes de second ordre X_1^2 et X_3^2 ont un effet négatif (figure II.9).

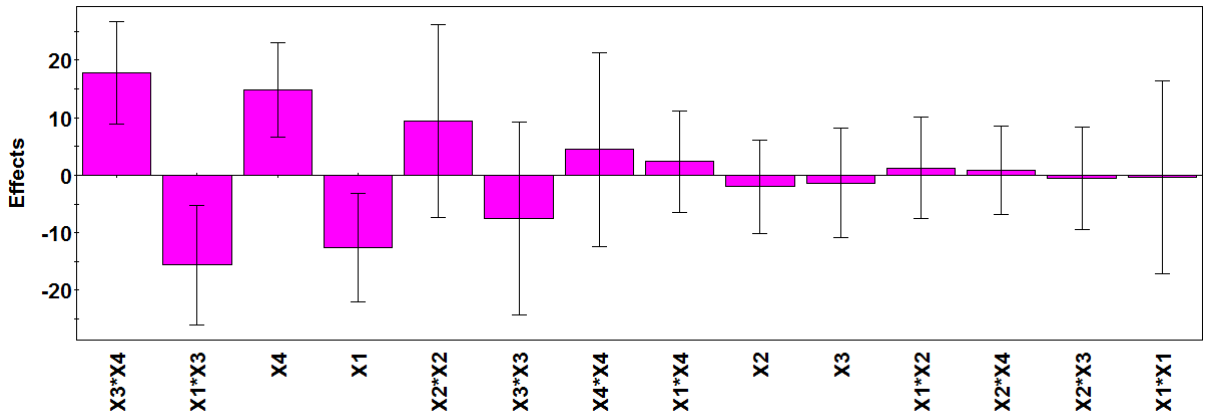


Figure II.9 : Effets des facteurs sur le taux de dégradation du MéO par procédé fenton

II.4.3. Etude des interactions entre les facteurs :

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure II.10, II.11 II.121 II.13, II.14 et II.14). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse deux dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe. Ces tracés peuvent être utiles pour comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

- **Pour l'EF**

La Figure II.10 montre l'effet du pH et de la densité de courant sur le taux de dégradation du MéO, le temps de réaction a été maintenu constant à la valeur centrale (20 min). Il a été noté

qu'une zone optimale a été trouvée à un pH allant de 5 à 9 et une intensité de courant de 25 à 37.5 mA/cm^2.

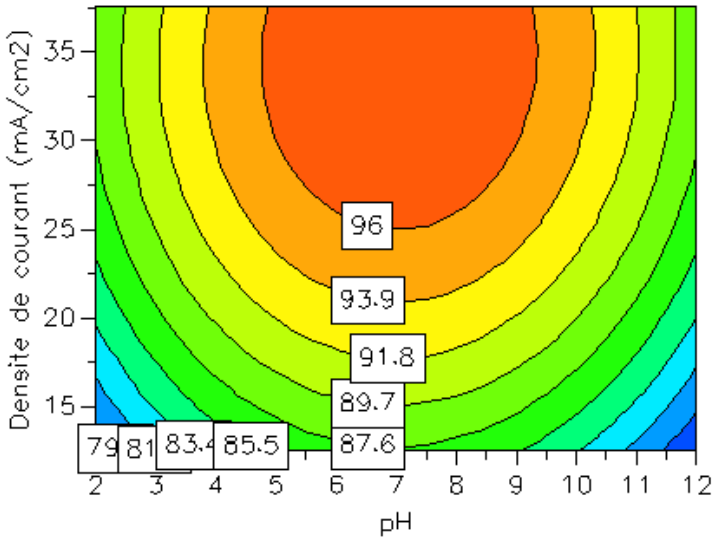


Figure II. 10 : Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de dégradation du MéO

La figure II.11 représente l'effet du pH et du temps d'électrolyse sur le taux de réduction du MéO. La densité de courant a été prise constante égale à 25 mA/cm^2. Il a été observé qu'un pH de 5 à 10 et un temps de traitement de 20 à 30 min le taux de dégradation du colorant prend des valeurs maximales.

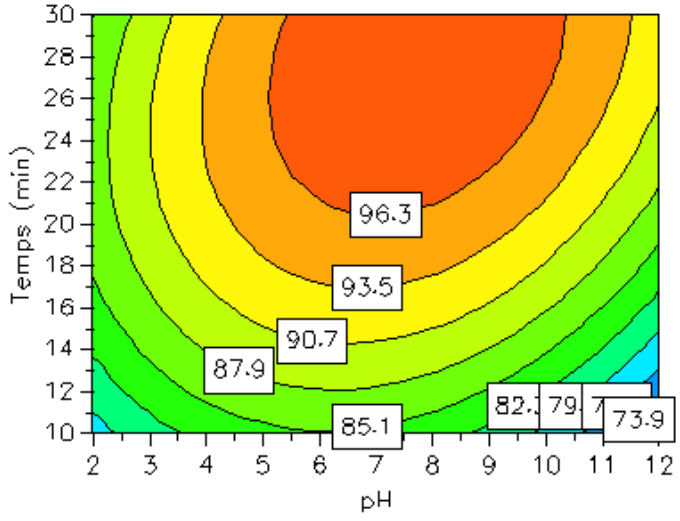
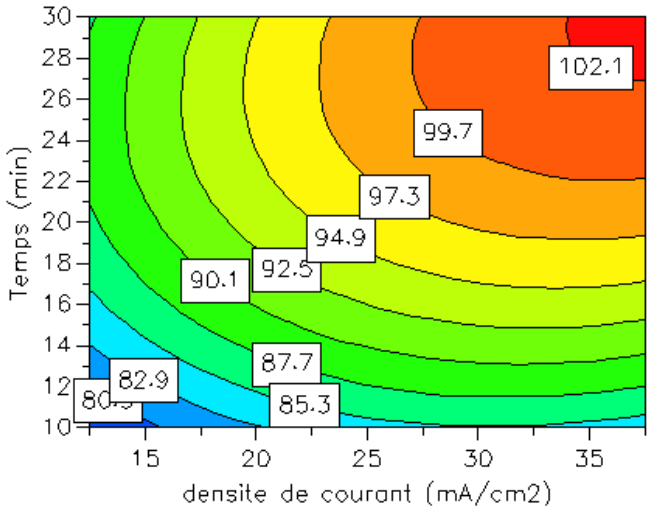


Figure II. 11 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction MéO

La figure II.12 représente l'effet de la densité de courant et du temps de traitement sur le taux de réduction du colorant. Le pH a été fixé à une valeur centrale (pH= 7). Des taux

de réductions maximales ont été remarqués à des densités des courants allant de 27.1 mA/cm^2 à 37.5 mA/cm^2 et des temps de traitement de 22 à 30 min



La figure II.12 : Effet de la densité de courant et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO

La flottation est un procédé physico-chimique extrêmement complexe par le nombre important de paramètres qui peuvent influence sa performance. Ces paramètres peuvent être classifiés de façon grossière selon leur nature physique ou chimique. Les bulles jouent un rôle crucial dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est intimement liée au processus de séparation [102]. Cette taille est donc un des principaux paramètres physique influençant l'efficacité de la flottation.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la taille des bulles générées par I'EF tel que la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le pH du milieu[49]. Les bulles d'hydrogène et d'oxygène ont de plus grande dimension dans les pH acides et dans les pH alcalins respectivement. Les bulles d'hydrogène sont les plus faibles à un pH neutre. Pour des bulles d'oxygène, leurs tailles augmentent avec le pH.

Brandon et Kelsall (1985) ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas pH et faible à haut pH, à l'opposé des bulles d'oxygène. Il convient de noter que les matériaux de cathode affectent la taille des bulles d'hydrogène, de même les matériaux d'anode. Les tailles de bulles obéissent à une distribution log-normale . [103]

- La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm^2 sont entraînées [47]. La quantité de gaz produite est proportionnelle à l'intervalle de courant, qui se situe habituellement à 100 A/m^2. Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est évidement petite et dans ce cas, l'efficacité du processus est peu importante.

Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter.

Burns et al. [42] ont étudié l'effet de la tension, l'intensité du courant et de la force ionique sur la dimension des bulles de gaz produites dans les processus d'électroflottation, Les résultats ont montré que le flux de gaz produit augmente en fonction de la tension et du courant.

Le flux augmente aussi avec la force ionique du milieu aqueux. Cependant, aucun lien évident n'a pu être établi entre ces paramètres et la taille des bulles. Les résultats expérimentaux obtenus n'indiquent pas de tendances claires du diamètre des bulles en fonction de la densité de courant pour des valeurs faibles (*4-21* mA/cm^2). D'autres auteurs ont établi la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène de plus grande dimension dans les *pH* acides et dans les *pH* alcalins respectivement. Brandon et Kelsall [47] ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas *pH* et faible à haut *pH*, à l'opposé des bulles d'oxygène

- **Pour le procédé fenton**

La Figure II.13 montre l'effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation du MéO, la concentration de FeSO4 et le temps de réaction ont été maintenu constants à la valeur centrale (C= 6.5 mmol/, t=35 min). Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH entre de 2.5 et 3 et une concentration de H_2O_2 de 600 à 2100 mg/l. pour la FA une zone optimale a été remarqué à un pH autour de 3 et une concentration de $FeSO_4$ de 0.004 à 0.008 mol/l

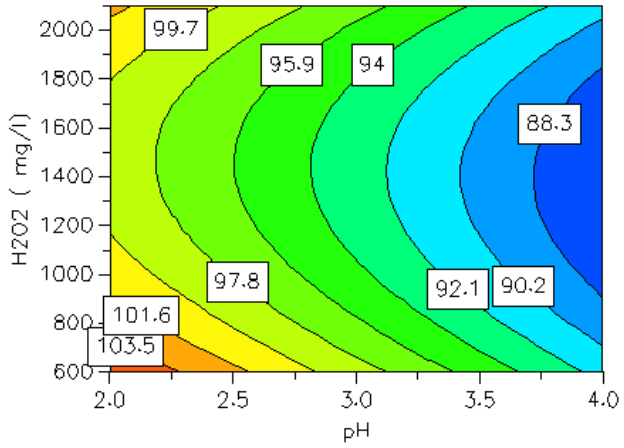


Figure II. 13 : Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction du MéO

La Figure II.14 montre l'effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux de dégradation du MéO, la concentration de H_2O_2 et le temps de réaction ont été maintenu constants à la valeur centrale (C= 1350, t=35 min). Il a été noté qu'à taux de dégradation élevé est trouvé à un pH allant de 2 à 2.7 et une concentration de $FeSO_4$ de 6 à 8.5 mmol/l.

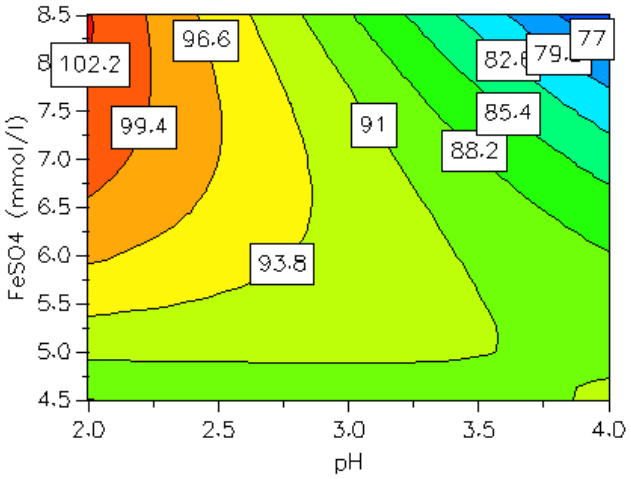


Figure II. 14: Effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux de réduction du MéO

La figure II.15 représente Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction du colorant ([H_2O_2]=1350 mg/l, [$FeSO_4$]= 6.5 mmol/l). Pour un pH de 2 à 2.7 et un temps de traitement de 35 à 50 et nous avons eu des taux de dégradations maximales pour MéO.

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus Fenton. Généralement le processus Fenton a été réalisé en milieu acide. La plupart des études ont indiqué que le pH optimal du processus Fenton est d'environ 3 [104-106].

Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4) des ions ferriques sont précipités sous forme d'hydroxyde de fer Fe(OH)3. Ce précipité est très stable, la réduction des Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur générant des radicaux, devient l'étape limitante du procédé.

Des travaux antérieurs ont montré que l'inactivité du réactif de Fenton à pH> 4 est attribuée à la faible production des radicaux hydroxyles[107-108]estime qu'à un pH> 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer qui réduit le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène en raison de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et de peroxyde d'hydrogène.[109] suivie séparément l'effet du pH sur la cinétique de formation de la Fe^{3+} et H_2O_2. Ils ont montré qu'un pH> 3 conduit à la précipitation de la majorité des Fe^{3+}.

A un pH élevé, l'efficacité du processus de Fenton diminue rapidement, en particulier à un pH > 5. En effet, H_2O_2 est instable en solution basique. H_2O_2 se décompose rapidement à l'oxygène et l'eau à pH neutre ou basique [110].

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium ($H_3O_2^+$) [111]. L'ion oxonium rendre le peroxyde d'hydrogène stable et réduit sa réactivité avec l'ion ferreux [112].

En effet, des pH très acides (<2) promouvoir la complexation de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec H_2O_2 ce qui entraine une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel conduisant à la désactivation du catalyseur [107].

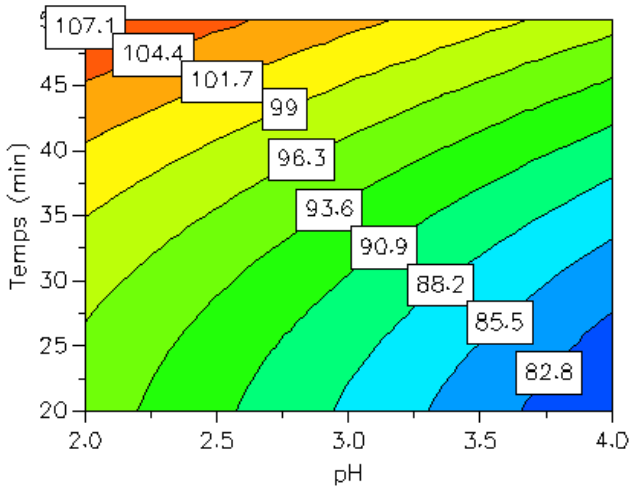


Figure II. 15 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de MéO

La figure II.16 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2 sur le taux de réduction des polluants (pH=3, temps=35 min). Il a été remarqué qu'avec une concentration de $FeSO_4$ 5.25 à 7.25 mmol/l et une concentration de H_2O_2 allant de 600 à 700 mg/l le taux de dégradation MéO prend des valeurs élevés.

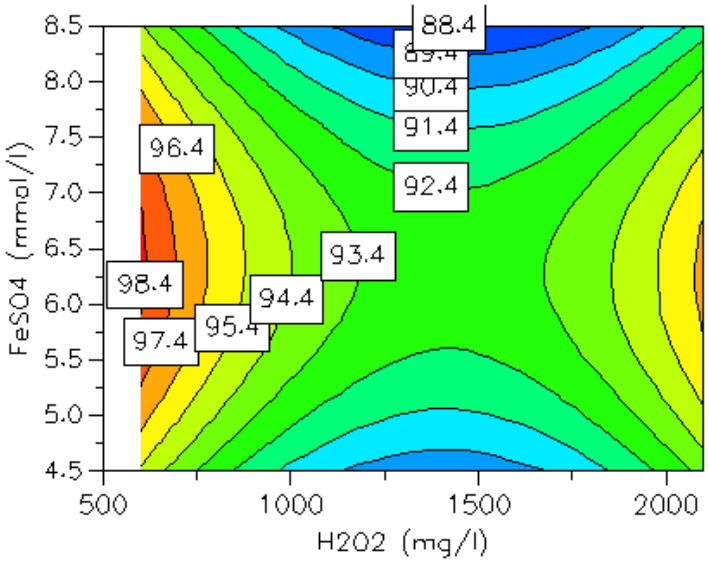


Figure II. 16: Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2 sur le taux de réduction du MéO

La figure II.17 représente l'effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO (pH=3, [FeSO4]= 6.5 mmol/l). Le taux de réduction prend des valeurs maximales à une concentration 600-2100 mg/l et avec un temps de réaction de 40 à 50 min.

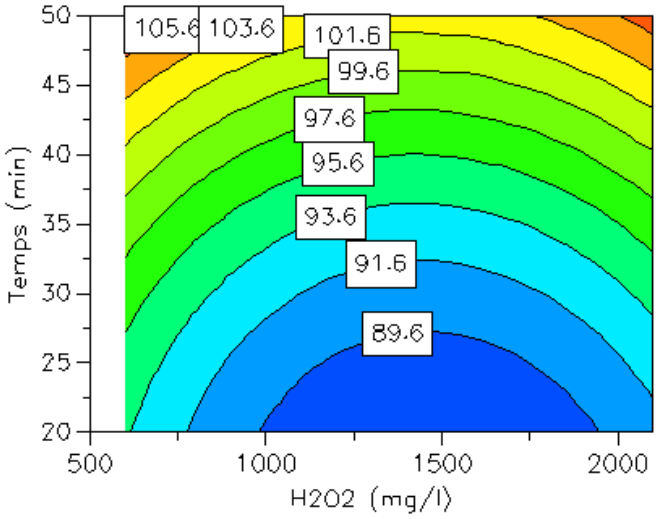


Figure II. 17: Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO

La figure II.18 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO (pH=3, $[H_2O_2]$= 1350 mg/l). Un taux de réduction élevé a été noté pour une concentration de 6.25 à 8.5 mol/l, et un temps de traitement allant de 42 à 50 min.

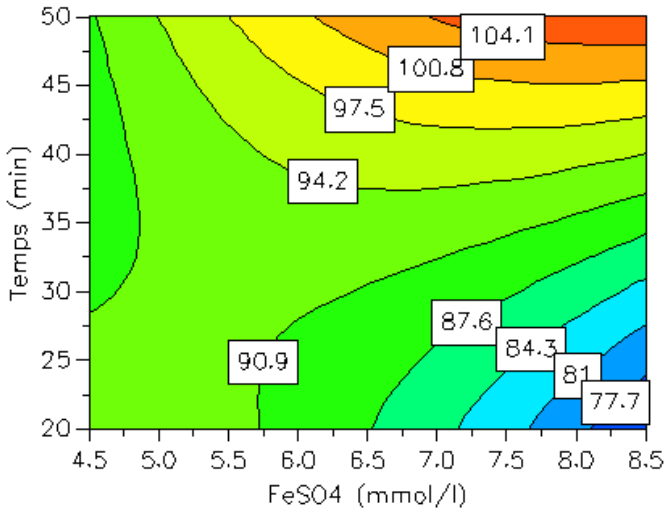


Figure II. 18 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux de réduction du MéO

L'augmentation des taux d'élimination des polluants avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles en tant que résultat de l'addition de H_2O_2 (Eq II.9). [113]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad \text{(II.9)}$$

Zhang et al. [114] ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène pour éliminer les matières organiques dans une solution de lixiviation a diminué avec l'augmentation de la dose du réactif de Fenton.

Lors d'une forte concentration de H_2O_2, la diminution de l'efficacité de réduction peut être due à la recombinaison des radicaux hydroxyles et également la réaction entre les radicaux hydroxyles et H_2O_2, qui contribuent à la capacité de piégeage d'$OH^{\bullet}$ comme décrit dans équation II.10 et équation II.11.

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{(II.10)}$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad \text{(II.11)}$$

La concentration initiale des ions ferreux joue un rôle important dans le processus de Fenton [115-116]. L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de

$FeSO_4$. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration du radical hydroxyle comme un résultat de l'addition de H_2O_2 [117].

II.4.4. Optimisation

Le principal objectif de l'optimisation est de déterminer les paramètres optimaux pour l'élimination et la dégradation du MéO par EF et par procédé fenton. Pour contrôler les critères d'optimisation, la fonction de poids a un rôle clé très important, ainsi que les limites raisonnables et les cibles pour les réponses. L'optimiseur du logiciel Modde utilise la méthode du simplexe Nelder Mead avec des fonctions de réponses ajustées, afin d'optimiser une fonction de désirabilité globale en combinant la désirabilité individuelle de chaque réponse. La forme de la fonction de désirabilité est contrôlée par le poids et le réglage de critères (Min, Cible, Max) de chaque réponse.

Pour chaque optimum trouvé, le logiciel fournit les valeurs optimales des facteurs d'entrée, les valeurs de réponse prédites par le modèle, le nombre d'itérations jusqu'à l'optimum et, le logarithme de la distance totale à la cible désignée comme Log (D). La "distance globale à la cible", D, est calculée par l'équation suivante [113].

$$D= \log_{10}\left[\frac{\sum\left(wi\left(\frac{yi-T}{T-L}\right)^2\right)}{M}\right] \qquad \text{(II.12)}$$

Où wi est le poids attribué représentant l'importance de la réponse, yi est la réponse qui doit être maximisée ou minimisée, T est la cible souhaitée par l'utilisateur, L est la valeur définie par l'utilisateur elle correspond à la réponse la moins acceptable et, M est le nombre de réponses.

Une fonction de désirabilité globale maximale résulte en un log (D) minimale.

Pour l'optimisation, D n'est pas utilisé, mais il est affiché comme log(D) dans la liste de l'exécution .Lorsque Log (D) = 0, toutes les réponses sont entre la cible et la limite acceptable spécifié. Log(D) devient négatif lorsque les valeurs de toutes les réponses sont encore proches de la cible. La valeur de D est égale à -10 lorsque toutes les réponses ont atteint T.

Le tableau II-11 montre la liste d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après exécution, l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). Dans la liste d'exécution d'EF, la ligne 1 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 158), ce qui signifie que la ligne 1 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 7.94, une densité de courant de 37.48 mA/cm^2 et un temps de réaction de 29.98 min. Dans des conditions optimales, les taux de réduction et de

102.945 %. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, une expérience a été réalisée sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation et de 96.26%. Cette validation expérimentale a prouvé que le modèle développé pourrait être considérées comme précises et fiables.

Tableau II-11 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (EF)

pH	densité courant	Temps	T	Itération	log(D)
7.9413	**37.4819**	**29.9888**	**102.945**	**158**	**-10**
8.0288	37.4725	29.9054	102.936	172	-10
7.9845	37.4673	29.9984	102.945	142	-10
10	37.5	30	101.324	0	-10
7	27.5	24	99.1608	5	-1.3303
10	37.5	30	101.324	0	-10
7	37.5	24	100.875	0	-10
7	30	30	100.874	0	-10

Pour le procédé fenton, la ligne 2 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 0), ce qui signifie que la ligne 2 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 2.28, une concentration de H_2O_2 de 2097.95 mg/l, une concentration de FeSO4 de 8.495 mmol/l et un temps de réaction de 49.99 min. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction et de 119.45 %. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, une expérience a été réalisée sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation et de 98.01%. Cette validation expérimentale a prouvé que le modèle développé pourrait être considérées comme précises et fiables.

Tableau II-10 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)

pH	H_2O_2	$FeSO_4$	Temps	T	Itération	log(D)
3.9989	2095.83	4.5	20.0014	97.8588	253	0.4454
2.2888	**2097.95**	**8.497**	**49.9998**	**119.45**	**0**	**-10**
2	600	6.1014	50	109.988	0	-10
3.5953	600.598	7.5278	49.9752	105.264	6	-10
2.006	1844.55	8.4764	49.2193	119.613	0	-10
2.0033	603.263	6.6744	26.7379	102.976	12	-0.82
2	1350	6.9	41	103.867	0	-1.5603
3	1350	7.3	50	105.219	0	-10

II.5. Couplage EF/procédé fenton

Après traitement du MéO par EF aux conditions optimales (pH = 7.94, une intensité de courant de 37.48 mA/cm^2 et un temps de réaction de 29.98 min) on va lui faire subir un traitement par procédé fenton aux conditions optimales (pH = 2.28, une concentration de H_2O_2 de 2097.95 mg/l, une concentration de FeSO4 de 8.495 mmol/l et un temps de réaction de 49.99 min). Le taux de réduction obtenu après couplage égale à 98.18%

III.3. Conclusion

Dans le présent travail, un effluent synthétique chargé du colorant (MéO) a été traité par un procédé électrochimique (Electro-flottation), un procédé d'oxydation avancée (procédé fenton) et un couplage entre ces deux méthode. Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé avec succès pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats.

Cette étude a montré clairement que la MSR était l'une des méthodes appropriées afin d'optimiser les conditions d'exploitation et de maximiser le taux de dégradation. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvé égal à 0,997 pour l'EF et 0,877 pour le procédé fenton, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Pour l'EF, les paramètres optimaux sont un pH = 7.94, une densité de courant de 37.48 mA/cm^2 et un temps de réaction de 29.98 min. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction et de 96.26%. Pour le procédé fenton, un pH = 2.28, une concentration de H_2O_2 de 2097.95 mg/l, une concentration de FeSO4 de 8.495 mmol/l et un temps de réaction de 49.99 min correspond à un taux dégradation de 98.01%. Le couplage de ces deux méthodes a donné un taux de réduction de 98.18%.

Conclusion Générale

Les études réalisées dans ce travail s'intéressent à la séparation et la dégradation des eaux chargées en colorants par un procédé électrochimique (électro- flottation), par un procédé d'oxydation avancée (procédé fenton) et par le couplage de ces méthodes.

L'électro-flottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électro-flottation dépend de la génération des gaz d'hydrogène et de l'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé fenton est une technique basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse ; vu que les colorants sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

Un plan composite centré à faces centrées (CCF) a été utilisé avec succès pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats. Cette étude a montré clairement que la MSR était l'une des méthodes appropriées afin d'optimiser les conditions d'exploitation et de maximiser les taux de dégradation des colorants.

Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvé égal à 0,997 pour l'EF et 0,877 pour le procédé fenton, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Pour l'EF, les paramètres optimaux sont un pH = 7.94, une densité de courant de 37.48 mA/cm^2 et un temps de réaction de 29.98 min. Dans ces conditions optimales, le taux de dégradation est de 96.26%. Pour le procédé fenton, un pH = 2.28, une concentration de H_2O_2 de 2097.95 mg/l, une concentration de FeSO4 de 8.495 mmol/l et un temps de réaction de 49.99 min correspond à un taux de dégradation de 98.01%. Le couplage de ces deux méthodes a donné un taux de réduction de 98.18%.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres colorantes avec d'autres méthodes de traitement (POA ou électrochimiques). D'autre part il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres moyens d'analyse afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des eaux rejetées.

Références bibliographiques

[1] Kermet Said H, Couplage des procédés électrochimiques à la photocatalyse ou à l'adsorption pour le traitement des polluants organiques, Thèse de doctorat. Université de Médéa (2015).

[2] Djelal H, Les effluents industriels et leur traitement, Management & Avenir ; 6 (n° 20), 2008.

[3] Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A., Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), Journal of Materials and Environmental Science, 6 (2) 397-406(2015).

[4] Melliti W., Errami M., Salghi R., Zarrouk A., Bazzi Lh., Zarrok H., Hammouti B., Al-Deyab S. S., Fattouch S. And Raboudi F., Electrochemical Treatment of Aqueous Wastes Agricole Containing Oxamyl By BDD-Anodic Oxidation. International Journal of Electrochemical Science., 8, 10921 - 10931(2013).

[5] Kesraoui-Abdessalem A., Hammami S., Bellakhal N., Dachraoui M., Etude de la Dégradation du Pentachlorophénol par une Décharge Glissante dans l'Air Humide - Pesticides : impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editeurs, pp 131-137(2007).

[6] Sediri.M, Etude de l'élimination en milieux aqueux des micropolluants organiques par le procédé d'électrocoagulation. Mémoire de Master de Université Dr YAHIA Fares de MEDEA(2012).

[7] Hammani.S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat de l'université paris- et Tunis el Manar (2008).

[8] Benaissa.A, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de master de l'université Abou Baker Balkaid, Tlemcen(2012).

[9] Flandrin-Blettyi.M, Technologie et chimie des textiles. 2eme Editions CEPADUES, Toulouse, 185 (1991).

[10] Aliouche.S, Etude de l'élimination d'un colorant par Différentes méthodes photochimiques en Milieu aqueux. Mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine (2007).

[11] Yener.J, Kopac.T, Dogu.G, Dogu.T, Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. , Journal of Colloid and Interface Science. 294, 255-264 (2006).

[12] Alam .MD. Z, Biosorption of basic dyes using sewage treatment plants biosolids Biotechnology, 3(2) 200-204 (2004)

[13] Recueil des nomes Françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression Tome 4ème édition Afnor (1985).

[14] Lederer.J, Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts. Malone S.A. Edition (1986).

[15] Guivarche.E, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée, Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée(2004).

[16] Dogan.M, Alkan.M, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite Chemosphere 50(4),517-528 (2003).

[17] Chu.H.C, Chen.K.M, Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dye from waste water by biomass . Process Biochemistry. 37,595-600 (2002).

[18] Ghosh.D, Bhattacharyya.G, Adsorption of methylene blue on kaolinite ., Applied Clay Science, 20(6),295-300 (2002).

[19] Akzo.Z, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. Biochemical Engineering Journal. 7(1), 79-84 (2001).

[20] Djellekh. C, Electro-décoloration d'un colorant azoïque en solution aqueuse: Modélisation et optimisation par la méthode des plans d'expériences, Mémoire de Master de Université Dr YAHIA Fares de MEDEA (2013).

[21] Lamri.N, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister de l'université Mentouri de Constantine (02 décembre 2010).

[22] Belegald.J, Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, pp 5 (1987).

[23] Kormann.M, Bahnemann.DW, Hoffmann.M, La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO_2 suspensions. Environmental Science & Technology 25: 494 à 500 (1991.)

[24] Amalric.L, Guillard.C, Blanc-Brude.E, Pichat.P, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO2 in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density hydrophobicity and polarizability properties Water Research, 30(5) 1137-1142 (1996).

[25] Bereket.G, Aroguz.A.Z, Ozel.M.Z, J. Removel of Pb(II),Cd(II),Cu(II),Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite., Journal of Colloid and Interface Science. 187,338-343 (1997).

[26] Kiwi.J, Lopez.A, Nadtochenko.V, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-)., Environ. Sci. Technol. 34 ,2162-2168(2000).

[27] Arslan.I, Balcioglu.I.A, Bahnemann. D.W, Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Simulated Dyehouse Effluents Using Novel TiO_2-Photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental., 26, 193-206(2000).

[28] Vroumsia .T, Steiman. R, Seigle-Murandi. F, Benoit-Guyod J.L, Khadrani A., Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. Chemosphere, 33 2045-2056(1996).

[29] Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Editions De Boeck Université, Paris, p. 477(2001).

[30] Murati M., Study on the complete removal of herbicides Atrazine, Sulcotrione and Mesotrione from water by electrochemical advanced oxidation processes. Ph.D. Thesis, university of Paris-Est (2012).

[31] Chilton Ng. , Losso J.N., Marchall W.E., RaoR .M., Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. Bioresource Technology., 84, 177-185(2002).

[32] Gomella C, et Guerrée H., Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées. Edition Eyrolles, Paris, p 262(1978).

[33] Okumura T., Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. Japan Society on Water Environment, 15, 62-69(1992).

[34] Kim. J, Cai .Z, Benjamin M.M., Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. Journal of Membrane Science. 310 356–364(2008).

[35] Kesraoui -Abdessalem A., Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat engéomatériaux, universités Paris-Est et Tunis El Mana (2008).

[36] Matteson.M.J, DobsonR.L, Glenn.R.W, Jr. Kukunoor.N.S, WaitsIII.W.H, Clayfield.E.J, Electrocoagulation and separation of aqueous suspension of Ultrafine particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect.104, 101-109 (1995).

[37] Collier.W.R, Description of plants at Oklahoma City, Okla and Santa Monica, Calif. Eng. Rech. 66, 55 (1912).

[38] Strokach.P.P, The prospects of using anodic dissolution of metal for water purification. Electrochemistry in industrial Processing and Biology, English translation. *4*, 55(1975).

[39] Xu.X, Zhu.X, Treatment of refectory oily wastewater by electro-coagulation process, Chemosphere 56,889-894 (2004).

[40] Tir M., Moulai-Mostefa N., Optimization of oil Removal from Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method, Journal of hazardous Materials., 158, 107–115(2008).

[41] Kermet-Said .H, Moulai-Mostefa. N, Optimization of Turbidity and COD Removal from Pharmaceutical Wastewater by Electrocoagulation. Isotherm Modeling and Cost Analysis, Polish Journal of Environmental Studies 24(3) 1049-1061(2015).

[42] Burns.S.E, Yiacoumi.S, and Tsouns.C, 1997. Microbubble generation for environmental and industrial separations. Separation and purification Technology. 11,221-232 (1997).

[43] Ho.C.C, Chan.C.Y, The application of lead dioxide-coated titanium anode in of palm oil mill effluent, Water Research. 20 .1523–1527(1986).

[44] Gardais.D, Les procédés électriques de traitement des rejets industriels. Dans: Environnement et Électricité. Electra, Doppee Diffusion, Avoa. France ,300-320 (1990).

[45] Fouletier.M, Mathieu.J.B, Noual.P, Les Applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, Edition Pluralis (1980).

[46] Khosla.N.K, Venkatachalam.S, and Somasundaraq.P, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation. J. Appl. Electrochem. 21,986-990 (1991). [47] Brandon.N.P, and Kensal.G.H, Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes. Journal Title: Journal of Applied Electrochemistry. 8,475-484 (1985).

[48] Ketkar.D.R, Mallikaarjunan.R, & Venkatachalam.S, Electroflotation of quartz fines. International Journal of Mineral Processing, 31,127-138 (1991).

[49] Hosny.A.Y, Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation Technique. Separation Science and Technology . 6, 9-17 (1996).

[50] HosnyA.Y, Separation oil from oil-water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. Filtration. Sep. J, 29 (5), 419-423(1992).

[51] Haba.A, and Szoplik.D, Research on a possibility of using an electro flottation process for waste treatment from fish processing. Environ. Prot. Eng. 18, 19-27 (1992).

[52] Pasternak.T, and Piotrowski.J, Possibilities of partial purification of dajt effluents. Abstract of PrzegZad-Meczarski. 3l, 26-28 (1982).

[53] Khelifa.A, Moulay.S, Naceur.A.W, Treatment of metal finishing effluents by the Electroflotation technique. Desalination 181, 27-33 (2005).

[54] Bakhchivanzh.Z.D, and Safkonov.L.L, Purification of effluents from wine Industry plants using an electroflotation method. Abstraa of SadovdfvoVinogradorstvo-i- Vinode lie-Mofuhii 33, 31-33 (1978).

[55] Okun.E.P, and Matov.B.M, 1984. Investigation of the infiuence of wire cathode parameters on the purification efficiency of liquids by electroflotation. In: Food. Hzhstrzes And the Environment-Wollo, Ed. Elsevier Science Publishers,Amsterdam, Netherlands: 69-74, (1984).

[56] Kubritskaya.T.D, Sorokina.G.N, Marta.V.N, L. F. and Buzulyak.V, 1988. Electro-notation equipment EFA-2 for la clarification of apple juice. Abstract of Pishchevaya-Promyshlennost 3, 20-21 (1988).

[57] Glaze W., Chapin D., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone: Science &Engineering., 9, 335-342(1987).

[58] Ibrahim.M.Y, Mostafa.S.R, Fahmy.M.F. Hafez.M.F.M, Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. Sep. Sci. Technol. 36, 3749-3762 (2001).

[59] Ben Mansour.L. And Chalbi.S., Removal of oil from oil/water emulsions using Electroflotation process, J. Appl. Electrochem. 36,577-581(2006).

[60] Moulai-Mostefa.N, & Tir.M, Reduction in the concentration of surfactants in an aqueous solution by electroflotation. Journal of Environmental Engineering and Science, 1 (6) ,427-431 (2002).

[61] Millet M., L'oxygène et les radicaux libres (1re partie). Bios, 23, 67-70 (1992a).

[62] Lhomme L., Brosillon S. and Wolbert D., Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO2 coated media. Chemosphere, 70, 381- 386(2008).

[63] Hoigne J., Inter-calibration of ·OH radical sources and water quality parameters.Water Science and Technology., 35(4), 1-8(1997).

[64] CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85e edition, 2003, Editor-inchief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C (1985).

[65] Oturan M.A., Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Dans "Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées", G. Crini et P.M. Badot, Editeurs, Presse Universitaires de Franche-Compté, Besançon, 306-347(2007).

[66] Atkinson R., Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans. Environmental Science & Technology, 21:305-307(1987).

[67] Le G.T., Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H2O2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/H2O2 et Fe(III)/H2O2. Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers, (2003).

[68] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of ion, Journal of the Chemical Society., V. 65, 899-810 (1984).

[69] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proceedings of the Royal Society of London A., V. 147, 332-351, (1934).

[70] Lai C.S., Piette L.H., Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent Tetrahedron Lett., V. 9, 775-778(1979).

[71] Lopez-Cueto, G., Ostra, M., Ubide, C., Zuriarrain, J., Fenton's reagent for kinetic determinations, Analytica Chimica Acta., V.515, 109-116(2004).

[72] De Laat. J., Le, G.T., Legube, B., "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H2O2 and organic compounds by Fe(II)/H2O2 and Fe(III)/H2O2", Chemosphere, V.55, 715-723(2004).

[73] Bossmann S.H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S., Dahlen E.P., PayawanJr, L.P, Strawb M, Worner M. and Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. The Journal of Physical Chemistry A, 102, 5542-5550(1998).

[74] Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiau L.P., Sun R.X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials, 148, 172-177(2007).

[75] Pignatello J.J., Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science &Technology, 26. 944–951(1992).

[76] Tang W.Z. and Huang C.P., 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environmental Science & Technology., 17, 1371-1378(1996).

[77] Chen R., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. Environmental Science & Technology 31: 2399–2406(1997).

[78] Kelley R.L, Gauger, W.K, et Srivastava, M.S, Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons, Gas, oil, coal, and environmental biotechnology., V. 3(3), 105-120(1991).

[79] Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42 406-412(1994).

[80] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews., 93 671-698, (1993).

[81] Nicole I., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, Water Research. 24, 157–168(1990).

[82] Baxendal J.H, Wilson J.A., the photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. Transactions of the Faraday Society, 53, 344-356(1957).

[83] Núñez L., García-Hortal J.A., Torrades F., Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, Dyes.

[84] Fujishima A., Honda K., Fujishima A., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature,238,37-38(1972).

[85] Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., Photodechlorination of PCB©s in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 16,697-701(1976).

[86] Ragaini V, Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. Ultrasonics Sonochemistry, 8, 251-258 (2001).

[87] Francony A., Petrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. Ultrasonic sonochemistry., 3, 77-82(1996).

[88] Brillas E., Sirès I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. Chemosphere, 58, 399-406(2005).

[89] Hanna. K., Chiron. S, Oturan M.A., Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. Water Research, 39, 2763-2773(2005).

[90] Oturan M.A., Pinson J., Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. The Journal of Physical Chemistry A, 99, 13948-13954(1995).

[91] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodriguez R.M., Garrido J.A, Brillas E, Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. Electrochemical. Acta, 52 (17), 5493-5503(2007).

[92] Nidheesh.P.V, et Gandhimathi, Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment an overview, Desalination, 299, 1-15 (2012)

[93] J.P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere, 54, 397-404(2004).

[94] Ewing. G.W, Instrumental Methods of Chemical Analysis. McGraw-Hill, New York, *(*1975*)*.

[95] Guohua. CH, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology 38, 11-41 (2004).

[96] Louvet. F, et Delplanque. L, Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, Expérimentique, 2005.

[97] Baléo J. N, Bourges B., Courcoux Ph, Faur-Brasquet C, et Cloirec P, Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques, Edtions TEC & DOC, Lavoisier, Paris (2003).

[98] Khoder. KH, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses, Thèse de doctorat, Université de Limoges(2011).

[99] Mary N., Carroll C. and Will G., Engineering Statistics handbook. Statistical Engineering Division, NIST, 968-973(2003).

[100] Sleimana M., Vildozo D., Ferronato C and Chovelon J.M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental., 77, 1-11(2007).

[101] Bas. D, and Boyaci I.H., Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, Journal of Food Engineering., 78, 836-845(2007).

[102] Ahmed. N. and Jameson, G.J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine Particles. International Journal of Mineral Processing. 14: 195-2 15 (1985).

[104] Fukui.Y, Yuu.S, Removal of colloidal particles inelectroflotation, AIChE J. 31 (2) 201–208(1985).

[105] Boye. B, Dieng M.M. and Brillas. E, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Journal of Electroanalytical Chemistry., 557, 135-146 (2003).

[106] Sanz J., Lombrana J.I., De Louis A.M., Ortueta M. and VaronaF., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. Environmental Chemistry Letters, 1, p. 45-50 (2003).

[107] Tang W.Z. and Huang C.P., 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environmental Science & Technology., 17, 1371-1378(1996).

[108] Gallard H., De Laat J., Legube B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New Journal of Cemistry., V. 22, 263-268(1998).

[109] Pignatello J.J., Dark and photoassistediron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science & Technology, 26, 944–951(1992).

[110] Qiang Z, Chang, J.H. and Huang, C.P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. Water Res., 37, p.1308-1319 (2003).

[111] Wang Q. and Lemley A.T., Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. Environ mental Science & Technology., 35, 4509-4514 (2001).

[112] Han.X, And Xia.D, Study on the treatment of phenol and formaldehyde waste water using Fenton reagent, Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 6, 25–28 (2004).

[113] Walling. C, Fenton's reagent revisited. Accounts of Chemical Research., 8, 125–131 (1975).

[114] Ting W.P., Lu M.C. and Huang Y.H., Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, J Journal of Hazardous Materials. 161, 1484–1490 (2009).

[115] Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., Degradation of 4-nitrophenol in aqueous me dium by electro-Fenton method, Journal of Hazardous Materials., 145, 227–232 (2007).

[116] Bouasla. C, Ismail, F. and El-Hadi Samar. M, Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 3, 15 (2012).

[117] Pignatello JJ, Oliveros E. and Mackay. A, Advanced oxidation processes for organic contaminants destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 66, 1–84 (2006).

[118] Montgomery D.C, Design and Analysis of Experiments, 5th ed.; John Wiley and Sons, New York, (2000).