

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



Année 2023

Faculté des Sciences
Département de Chimie

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3ème cycle

Option : Chimie Analytique et Environnement

**Dégradation d'un colorant organique par le
procédé d'oxydation avancée
électrochimique « Electro-Fenton »**

Présentée Par:

BELBEL *Hadjer*

Devant le jury suivant:

Mr. HAZOURLI Sabir	Président	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mme BENREDJEM Zahia	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. DELIMI Rachid	Co-Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mme BECHIRI Ouahiba	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. SATHA Hamid	Examineur	Professeur	Université 8 mai 1945-Guelma
Mr. GHORAB M. Fouzi	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba

Dédicace

A mes chers parents « Lamri et Nadia »

Pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donner beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux états de siège... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont fait avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A mon cher Mari « Abderrahmane » et ma précieuse princesse « Rym »

A ma nièce adorée Rania

A mes chers frères et sœurs « Sofiane et sa femme, Asma, Mustapha et Salima en particulier »

A mes tantes, oncles « Dada », cousins en particulier Djafer.

A l'âme de ma chère belle-mère « Cherifa » et mon oncle « Rachid »

A tous ceux qui me sont chers

Je ne vous remercierai jamais assez !

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **Allah** tout puissant qui est a préservé les causes d'être, de savoir et de réussir.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels** de l'université de Badji Mokhtar- Annaba.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Pr. Benredjem Zahia** pour m'avoir formé à la recherche. Ainsi que **Pr. Delimi Rachid** qui a dirigé cette thèse avec rigueur. Ils ont su transmettre avec compétence et pédagogie leurs qualités scientifiques mais également humaines. Ils ont fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, critique et rigoureux.*

Un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance.

*Je remercie vivement Monsieur **Sabir HAZOURLI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, pour m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Mohamed Fouzi GHORAB**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **Ouahiba BECHIRI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, pour l'acceptation d'être examinatrice de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **Hamid SATHA**, professeur à l'université du 8 mai 1945-Guelma d'être examinateur de cette thèse.*

*Mes remerciements spéciaux vont également à **Pr. Grine Nadia**, doyen de la faculté des lettres et des langues à l'université de Badji Mokhtar-Annaba pour le soutien et l'aide qu'elle a apportée tout au long de l'année qui s'achève.*

Mes remerciements à tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I.

Abstract

Among advanced oxidation processes (AOPs), electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) are a promising alternative because they respect the environment by producing a large amount of hydroxyl radicals under the control of the applied current in order to non-selectively degrade organic matter.

POAEs based on the Fenton reaction have been developed. The Electro-Fenton (EF) process is the most popular AOP based on the Fenton reaction. However, until now AOPs are not applied on an industrial scale due to their high cost. Replacing some chemicals by using industrial waste or natural minerals can help to solve this problem and protect the environment in the context of sustainable development. For this purpose, the degradation of the azo dye "black eriochrome T" (NET) by EF was studied using two natural ores (Pyrite and Hematite) and a metallurgical waste (FeSO_4) as catalysts. The catalysts were characterised by SEM-EDX, XRD and FRX. The influence of different operating parameters (dye concentration, catalyst concentration, supporting electrolyte concentration (Na_2SO_4) and current density) was also studied. The comparison of the results obtained with those of the conventional catalyst FeSO_4 was promising after 60 min of treatment with a rate of discoloration and mineralization respectively of (90.30% ; 89.20%) with Pyrite, (89.13% ; 87.51%) with Hematite, (86.79% ; 83.01%) with metallurgical waste FeSO_4 and finally (93.24% ; 89.20%)s with conventional FeSO_4 .

Another comparative study was carried out in order to demonstrate which of the following processes is the most effective in degrading the eriochrome black T dye: Photolysis, Photo-Fenton (PF), Electro-Fenton (EF), Photo-Electro-Fenton (PEF), Sono-Electro-Fenton (SEF), and the Sono-Photo-Electro-Fenton (SPEF) coupling. The order of degradation and performance of the processes based on Fenton's reagent was observed as follows $\text{SPEF} > \text{PEF} > \text{SEF} > \text{EF} > \text{PF}$.

Key words: Environment, degradation, advanced oxidation processes, Electro-Fenton, waste, natural catalysts, sustainable development.

Résumé

Parmi les procédés d'oxydation avancée (POAs), les procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAEs) sont une alternative prometteuse car ils respectent l'environnement en produisant une grande quantité de radicaux hydroxyle sous le contrôle du courant appliqué afin de dégrader d'une manière non sélective la matière organique.

Les POAEs basés sur la réaction de Fenton ont été développés. Le procédé Electro-fenton (EF) est le POAE le plus populaire basé sur la réaction de Fenton. Cependant, jusqu'à présent les POAs ne sont pas appliqués à l'échelle industrielle en raison de leur coût élevé. Le remplacement de certains produits chimiques en utilisant des déchets industriels ou des minerais naturels peut contribuer à résoudre ce problème et protéger l'environnement dans le cadre du développement durable. C'est pour ce but qu'on a étudié la dégradation du colorant azoïque « noire ériochrome T » (NET) par EF en utilisant comme catalyseur deux minerais naturels (Pyrite et Hématite) et un déchet métallurgique (FeSO_4). Les catalyseurs ont été caractérisés par MEB-EDX, DRX et FRX. L'influence de différents paramètres opératoires (la concentration du colorant, la concentration des catalyseurs, la concentration d'électrolyte support (Na_2SO_4) et la densité de courant) a été également étudiée. La comparaison des résultats obtenus avec ceux du catalyseur conventionnel FeSO_4 a été prometteuse après 60 min de traitement avec un taux de décoloration et de minéralisation respectivement de (90,30% ; 89,20%) avec la Pyrite, (89,13% ; 87,51%) avec l'Hématite, (86,79% ; 83,01%) avec le FeSO_4 déchet métallurgique et enfin (93,24% ; 89,20%) avec le FeSO_4 conventionnel.

Une autre étude comparative a été faite afin de démontrer lequel des procédés suivant est le plus efficace pour dégrader le colorant noir ériochrome T : Photolyse, Photo-Fenton (PF), Electro-Fenton (EF), Photo-Electro-Fenton (PEF), Sono-Electro-Fenton (SEF), et le couplage Sono-Photo-Electro-Fenton (SPEF). L'ordre de dégradation et performances des processus basés sur le réactif de Fenton ont été observées comme suit $\text{SPEF} > \text{PEF} > \text{SEF} > \text{EF} > \text{PF}$.

Mot clés: Environnement, dégradation, procédés d'oxydation avancée, Electro-Fenton, déchet, catalyseurs naturels, développement durable.

ملخص

من بين عمليات الأكسدة المتقدمة، تعد عمليات الأكسدة الكهروكيميائية المتقدمة بديلاً واعدًا لأنها تحترم البيئة من خلال إنتاج كمية كبيرة من جذور الهيدروكسيل تحت سيطرة التيار المطبق من أجل تحلل المواد العضوية بطريقة غير انتقائية.

تم التطوير على أساس تفاعل فنتون عملية كهروفتون والتي تعد أكثر عمليات الأكسدة الكهروكيميائية المتقدمة شيوعاً بناءً على تفاعل فنتون. مع ذلك، وحتى الآن لم يتم تطبيقها على النطاق الصناعي بسبب تكلفتها العالية. يمكن أن يساعد استبدال بعض المواد الكيميائية باستخدام النفايات الصناعية أو المعادن الطبيعية في حل هذه المشكلة وحماية البيئة في سياق التنمية المستدامة. ولهذا الغرض قمنا بدراسة تحلل صبغة الأزو اسود ايريوكروم تي باستخدام عملية كهروفتون باستخدام اثنين من الخامات الطبيعية (البيريت و الهيماتيت) و كبريتات الحديد كنفايات معدنية مثمثة. تم تمييز المحفزات بالمسح المجهرى الالكتروني مع تقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية و تحليل حيود الاشعة السينية و فلورية الأشعة السينية. تمت دراسة تأثير ظروف العمل المختلفة (تركيز الصبغة ، تركيز المحفز ، تركيز ناقل التيار الداعم و كثافة التيار). كانت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع تلك الخاصة بالمحفز التقليدي واعدة بعد 60 دقيقة من العلاج بمعدل تلون وتمعدن على التوالي (%90.30 ؛ %89.20) مع البيريت (%89.13 ؛ %87.51) مع الهيماتيت (%86.79 ؛ %83.01) مع النفايات المعدنية وأخيراً (%93.24 ؛ %89.20) مع المحفز التقليدي.

تم إجراء دراسة مقارنة أخرى لإثبات أي من العمليات التالية هي الأكثر فعالية في تحطيم صبغة اسود ايريوكروم تي: التحلل الصوتي ، الفنتون الصوتي (PF) ، كهروفتون (EF) ، كهروفتون الصوتي (PEF) ، كهروفتون الصوتي (SEF) ، و كهروفتون الصوتي (SPEF).

تمت ملاحظة ترتيب التدهور وأداء العمليات بناءً على كاشف فنتون على النحو التالي $SEF < PEF < SPEF < EF < PF$.

الكلمات المفتاحية: البيئة ، التدهور ، عمليات الأكسدة المتقدمة ، كهروفتون ، النفايات ، المحفزات الطبيعية ، التنمية المستدامة.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<i>Introduction générale</i>	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Généralités sur les colorants.....	6
I.1.1 Définition.....	6
I.1.2 Origine des colorants.....	7
I.1.3 Nature des colorants.....	8
I.1.3.1 Colorants naturels.....	8
I.1.3.2 Colorants synthétiques.....	9
I.1.4 Utilisation des colorants	9
I.1.5 Classification des colorants	9
I.2 Aspect toxicologique.....	10
I.2.1 Les dangers évidents.....	11
I.2.2 les dangers à long terme.....	11
I.3 Choix du colorant étudié.....	13
I.3.1 Le Noir Eriochrome T (NET).....	13
I.3.2 Propriétés physico-chimiques.....	14
I.4 Méthodes de traitement des eaux polluées par des colorants.....	14
I.4.1 Méthodes physiques.....	14
I.4.2 Méthodes chimiques.....	15
I.4.3 Méthodes biologiques.....	16
I.5 Les procédés d'oxydation avancée.....	18
Références bibliographiques	19

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

II. Les procédés d'oxydation avancée.....	22
II.1 Procédés photochimiques.....	23
II.1.1 Irradiation UV (La photolyse)	23

II.1.2 UV / H ₂ O ₂	23
II.2 Procédés utilisant l'ozone.....	25
II.2.1 l'ozonation (O ₃)	25
II.2.2 O ₃ / H ₂ O ₂	25
II.2.3 O ₃ / UV	25
II.2.4 O ₃ / H ₂ O ₂ / UV.....	26
II.3 Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteur : la photocatalyse.....	27
II.4 Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	27
II.4.1 Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	27
II.4.2 Photo – Fenton.....	28
II.4.3 Electro – Fenton.....	28
II.5 Les procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAEs).....	28
II.5.1 Le procédé Electro – Fenton.....	29
II.5.2 Influence des paramètres opératoires sur le procédé Electro-Fenton	31
II.6 Avantages et inconvénients du procédé Electro- Fenton.....	36
II.7 Le radical hydroxyle.....	36
II.7.1 Réactivité des radicaux hydroxyle.....	37
II.7.2 Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques.....	37
II.8 Travaux antérieurs sur la dégradation des colorants par Electro–Fenton.....	39
II.9 Procédés liés à l'Electro-Fenton.....	40
II.9.1 Couplage avec la photoélectrocatalyse.....	41
II.9.2 Couplage avec les ultrasons (sono-EF).....	41
II.9.3 Perspective économique et enjeux des procédés couplés.....	42
Références bibliographiques.....	43

Chapitre III: Catalyseurs étudiés (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré)

III. Catalyseurs étudiés (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré).....	50
III.1 Généralités sur le fer.....	50
III.1.1 Utilisation des minerais de fer.....	50
III.1.2 Différents minerais de fer dans le monde.....	50
III.2 La pyrite.....	51
III.2.1 Généralités sur la pyrite	51
III.2.2 Structure de la pyrite.....	52

III.2.3 Les risques de la pyrite.....	53
III.2.4 Utilisation de la pyrite.....	54
III.3 L'hématite.....	55
III.3.1 Généralités sur l'hématite.....	55
III.3.2 Structure de l'hématite.....	56
III.3.3 Utilisation de l'hématite.....	57
III.4 Déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré).....	58
Références bibliographiques.....	59

Chapitre IV : Matériels et méthodes d'analyses

IV. Matériels et Méthodes d'analyses.....	62
IV.1 Réactifs chimiques.....	62
IV.2 Préparation des solutions.....	63
IV.3 Catalyseurs étudiés.....	64
IV.3.1 Hématite et pyrite.....	64
IV.3.2 Sulfate de fer récupéré (déchet valorisé).....	65
IV.4 Dispositif et protocole expérimental.....	66
IV.5 Techniques analytiques.....	69
IV.5.1 Analyse par spectroscopie UV- Visible.....	69
IV.5.2 Mesure de la demande en oxygène.....	70
IV.6 Méthodes de caractérisation.....	73
IV.6.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	73
IV.6.2 Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (MEB-EDX).....	74
IV.6.3 Spectrométrie de fluorescence X.....	74
Références bibliographiques.....	76

Chapitre V : Caractérisation des catalyseurs étudiés

V. Caractérisation des catalyseurs étudiés.....	77
V.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie X a Dispersion d'Energie (MEB-EDS).....	77
V.2 Diffraction des Rayons X.....	81
V.3 Spectrométrie de fluorescence X.....	86
Références bibliographiques.....	88

<i>Chapitre VI : Dégradation homogène et hétérogène du NET par PF, EF et EF hybrides</i>	
VI. Dégradation homogène et hétérogène du NET par PF, EF et EF hybrides	89
VI.1 Etudes préliminaires.....	89
VI.2 Dégradation homogène et hétérogène du NET par EF.....	91
VI.2.1 Etude de l'influence des paramètres opératoires.....	91
VI.2.1.1 Influence de la dose de catalyseur.....	91
VI.2.1.2 Influence de la concentration initiale du colorant NET.....	94
VI.2.1.3 Influence de la concentration de l'électrolyte support.....	96
VI.2.1.4 Influence de la densité de courant	99
VI.2.2 Consommation d'énergie (CE).....	103
VI.3 Etude comparative de la dégradation du NET par les POAs et leurs couplage : PF, EF et EF hybrides	103
VI.3.1 Dégradation du colorant NET par photolyse et photo-Fenton (PF).....	104
VI.3.1.1 Dégradation du NET par photolyse.....	104
VI.3.1.2 Dégradation du NET par photo-Fenton.....	104
VI.3.1.2.1 Etude de l'effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dégradation du NET par (PF).....	104
VI.3.1.2.2 Dégradation du NET par PF homogène et hétérogène.....	105
VI.3.1.2.2.1 Dégradation du NET par PF homogène.....	105
VI.3.1.2.2.2 Dégradation du NET par PF hétérogène utilisant la pyrite comme catalyseur naturel.....	106
VI.3.1.2.2.3 Dégradation du NET par PF hétérogène utilisant la pyrite en présence des acides organiques naturels (AA, AT).....	108
VI.3.1.2.3 La cinétique de la dégradation du NET par PF homogène, PF hétérogène, PF hétérogène en présence d'AON.....	109
VI.3.2 Dégradation homogène et hétérogène du colorant NET par EF et EF hybrides.....	110
VI.3.2.1 Etude de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides.....	110
VI.3.2.2 Cinétique de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides.....	113
Références bibliographiques	115
Conclusion générale.....	116
Publications.....	118

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques.....	7
Tableau I.2 : Classification des colorants.....	9
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du colorant NET.....	14

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

Tableau II.1 : Les POAE les plus connus et leurs principales réactions	29
Tableau II.2 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.....	37
Tableau II.3 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux.....	38

Chapitre III : Les catalyseurs (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré)

Tableau III.1 : Les minéraux contenant des fers économiquement importants	51
--	----

Chapitre IV : Matériels et méthodes d'analyse

Tableau IV.1 : Propriétés des produits chimiques utilisés.....	62
---	----

Chapitre V : Caractérisation des catalyseurs

Tableau V.1 : Composition chimique de la pyrite	79
Tableau V.2 : Composition chimique de l'hématite.....	80
Tableau V.3 : Composition chimique du sulfate de fer récupéré.....	81
Tableau V.4 : Valeur de 2θ , l'espacement d et la taille des pics de la poudre de pyrite.....	82
Tableau V.5 : Valeur de 2θ , l'espacement d et la taille des pics de la poudre d'hématite.....	83
Tableau V.6 : Valeur de 2θ , l'espacement d et la taille des pics de la poudre de Catalyseur sulfate de fer récupéré (FeSO_4).....	85
Tableau V.7 : Résultats FRX de la pyrite.....	86
Tableau V.8 : Résultats FRX de l'hématite.....	86
Tableau V.9 : Résultats FRX de FeSO_4 récupéré.....	87

Chapitre VI : Dégradation homogène et hétérogène du NET par PF, EF et EF hybrides

Tableau VI.1 : Comparaison de l'efficacité d'élimination du NET par électro-Fenton avec celles obtenues par d'autres méthodes.....	102
Tableau VI.2 : Consommation d'énergie (CE) par le procédé EF homogène et hétérogène.....	103
Tableau VI.3 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux du procédé PF.....	109
Tableau VI.4 : Résultats de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides.....	113
Tableau VI.5 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux des procédés EF et EF hybrides homogènes.....	113
Tableau VI.6 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux des procédés EF et EF hybrides hétérogènes.....	114

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Figure I.1 : Structure chimique du colorant azoïque.....	10
Figure I.2 : Structure chimique du colorant NET.....	13
Figure I.3 : Aptitude de divers technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO.....	17

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

Figure II.1 : Mécanisme réactionnel du procédé H ₂ O ₂ / UV.....	24
Figure II.2 : Mécanismes réactionnels des procédés O ₃ / UV.....	26
Figure II.3 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyle par le procédé Electro-Fenton.....	31
Figure II.4 : Spéciation des espèces de Fe ³⁺ en fonction du pH à T = 25 °C, [Fe ³⁺] = 1 mM.....	35

Chapitre III : Les catalyseurs (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré)

Figure III.1 : Structure cristallographique de la pyrite.....	53
Figure III.2 : Exemple de drainage acide causé par la pyrite.....	53
Figure III.3 : Structure cristalline de α-Fe ₂ O ₃ (Gauche : maille hexagonale, droite : maille rhomboédrique).....	56

Chapitre IV : Matériels et méthodes d'analyse

Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du colorant NET.....	64
Figure IV.2 : Image représentative de l'hématite.....	64
Figure IV.3 : Image représentative de la pyrite.....	65
Figure IV.4 : Schéma du montage expérimental de la photolyse et du Photo-Fenton.....	66
Figure IV.5 : Schéma du montage expérimental de l'Electro-Fenton.....	67
Figure IV.6 : Schéma du montage expérimental du Photo-électro-Fenton.....	68
Figure IV.7 : Schéma du montage expérimental de la Sono-électro-Fenton.....	68
Figure IV.8 : Schéma du montage expérimental de la Sono-photo-électro-Fenton.....	69

Figure IV.9 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	70
Figure IV.10 : Spectre d'absorption du NET.....	70
Figure IV.11 : Réacteur de DCO.....	71
Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $8,33.10^{-3}$ mol L ⁻¹).....	72
Figure IV.13 : Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $2,5.10^{-3}$ mol L ⁻¹).....	72
Figure IV.14 : Diffractomètre de rayons X.....	73
Figure IV.15 : Microscope électronique à balayage.....	74
Figure IV.16 : Spectromètre de fluorescence X (S2 PUMA-BRUKER) (EDXRF).....	75

Chapitre V : Caractérisation des catalyseurs

Figure V.1 : Images MEB des catalyseurs (a : pyrite ; b : hématite ; c : Sulfate de fer récupéré).....	78
Figure.V.2 : Analyse de la pyrite par EDS.....	79
Figure V.3 : Analyse de l'hématite par EDS.....	80
Figure V.4 : Analyse du sulfate de fer récupéré par EDS.....	81
Figure V.5 : Diffractogramme DRX de la pyrite.....	82
Figure V.6 : Diffractogramme DRX de l'hématite.....	83
Figure V.7 : Diffractogramme DRX du sulfate de fer récupéré (FeSO ₄).....	84

Chapitre VI : Dégradation homogène et hétérogène du NET par PF, EF et EF hybrides

Figure.VI.1 : Etude de l'adsorption du colorant NET sur le feutre de carbone (a : taux de dégradation et b : taux de minéralisation).....	90
Figure.VI.2 : Etude de l'interaction de la plaque en Inox avec la solution à dégrader en présence du courant électrique.....	91
Figure VI.3 : Effet de la dose du catalyseur sur la décoloration (a : sulfate de fer, c : pyrite, e : hématite, g : sulfate de fer récupéré) et de l'élimination de la DCO (b : catalyseur conventionnel, d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution du NET. [NET] = 50 mg.L ⁻¹ ; pH= 3; [Na ₂ SO ₄] = 8.10 ⁻³ M; i=15 mA.cm ⁻² ; V= 200 mL.....	92
Figure VI.4 : Taux de décoloration/minéralisation enregistrés pour la dose optimale de catalyseur (FeSO ₄ = 0,038 g.L ⁻¹ ; Pyrite= 0,03 g.L ⁻¹ ; Hématite =0,04 g.L ⁻¹ ; FeSO ₄ déch= 0,038g.L ⁻¹) , pH = 3;	

[Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; [NET] = 50 mg.L⁻¹ ; i=15 mA.cm⁻² ;
 V= 200 mL ; t = 60 min.....94

Figure VI.5 : Effet de la concentration du NET sur la décoloration

(a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite,
 g : sulfate de fer récupéré) et de la DCO (b : sulfate de fer,
 d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution
 de NET. [FeSO₄] = 2,5.10⁻⁴ M; [pyrite]= 0,03 g.L⁻¹ ;
 [hématite]= 0,04 g.L⁻¹ ; [FeSO₄]_{déch} = 0,038 g.L⁻¹ ; pH = 3;
 [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL.....94

Figure VI.6 : Taux de décoloration/minéralisation de la solution du NET

pour la dose optimale de [NET]=50 mg.L⁻¹ ; catalyseur
 (FeSO₄ = 2,5.10⁻⁴ M ; Pyrite= 0,03 g.L⁻¹ ; Hématite =0,04 g.L⁻¹ ;
 FeSO_{4déch}= 0,038g.L⁻¹) , pH = 3; [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M ;
 i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL ; t = 60 min.....96

Figure VI.7 : Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la décoloration

(a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite, g : sulfate de
 fer récupéré) et de la DCO (b : sulfate de fer, d : pyrite, f : hématite,
 h : déchet métallurgique) de la solution du NET. [FeSO₄] = 2,5.10⁻⁴ M;
 [pyrite]= 0,03 g.L⁻¹ ; [hématite]= 0,04 g.L⁻¹ ; [FeSO₄]_{déch} = 0,038 g.L⁻¹ ;
 pH = 3; [NET] = 50 mg.L⁻¹ ; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL.....96

Figure VI.8 : Taux de décoloration/minéralisation du colorant NET enregistrés

à la concentration optimale (8.10⁻³ M) de l'électrolyte support
 Na₂SO₄ ([NET]=50 mg.L⁻¹ ; catalyseur (FeSO₄ = 2,5.10⁻⁴ M ;
 Pyrite= 0,03 g.L⁻¹ ; Hématite =0,04 g.L⁻¹ ; FeSO_{4déch}= 0,038g.L⁻¹) ,
 pH = 3 ; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL ; t = 60 min.....98

Figure VI.9 : Effet de la densité du courant sur la décoloration

(a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite,
 g : déchet métallurgique) et de la DCO (b : catalyseur conventionnel,
 d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution
 du NET. [FeSO₄] = 2,5.10⁻⁴ M; [Pyrite]= 0,03 g.L⁻¹ ;
 [hématite]= 0,04 g.L⁻¹ ; [FeSO₄]_{déch} = 0,038 g.L⁻¹ ; pH = 3;
 [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; [NET]=50 mg.L⁻¹ ; V= 200 mL.....99

Figure VI. 10 : Taux de décoloration/minéralisation du colorant NET enregistrés

à la densité de courant optimale (i= 15 mA.cm⁻²) ([NET]=50 mg.L⁻¹ ;

catalyseur ($\text{FeSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Pyrite= $0,03 \text{ g.L}^{-1}$; Hématite = $0,04 \text{ g.L}^{-1}$ $\text{FeSO}_{4\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$) , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pH = 3 ; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$	101
Figure VI. 11 : Effet de la photolyse sur la décoloration (a) et de la DCO de la solution du NET. $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$; $V = 200 \text{ mL}$; $T = 60 \text{ min}$	104
Figure VI. 12 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration (a) et la DCO (b) de la solution du NET par photo-Fenton. $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH=3 $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$; $V = 200 \text{ ml}$; $T = 60 \text{ min}$	105
Figure VI. 13 : Etude de la dégradation du NET par PF homogène, (a) Décoloration et (b) minéralisation : $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; (b) $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; pH=3 ; (c) $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$ $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$	106
Figure VI. 14 : Etude de la dégradation du NET par PF hétérogène, (a) Décoloration et (b) minéralisation : $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; (b) $[\text{FeS}_2] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; pH = 3 ; $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$ (c) $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$	107
Figure VI. 15 : Etude de la dégradation du NET par PF hétérogène avec (A.A et A.T), (a) Décoloration et (b) minéralisation : $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FeS}_2] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AA}] = 0,65 \text{ mM}$; $[\text{AT}] = 1,3 \text{ mM}$; $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; pH=2 ; $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$ $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$	109
Figure VI. 16 : Dégradation/Minéralisation homogène (a,b) et hétérogène (c,d) du NET par EF, PEF, SEF et SPEF. $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{FeS}_2] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; pH=3 $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$; US=35 kHz ; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$	111

Liste des abréviations

A°	Angstrom
AA	Acide ascorbique
AFNOR	Association Française de Normalisation
AON	Acide organique naturel
AT	Acide tartrique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BDD	Boron-Doped Diamond (diamant dopé au bore)
BEF	Bio-EF
CF	Carbon fiber
COT	Carbone organique total
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CE	Consommation énergétique (kWh/dDCO) ⁻¹)
[FTD] ₀	Concentration initiale du fer total dissous
d	Distance entre des plans successifs et parallèles d'atomes
Δ DCO	Décroissance en demande chimique en oxygène (g.dm ⁻³)
DBO ₅	Demande biologique d'oxygène en 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Difraction des rayons X
EDS	Energy dispersive spectrometry
Eg	Energie de gap
EF	Electro-Fenton
ENH	Electrode normale d'hydrogène
ERO	Especies réactives de l'oxygène
ESH	Eléctrode standard à Hydrogène
3DG	Electrode tridimensionnelle en graphite
ED-XRF	Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry
FDT	Fer dissous total
FRX	Spectrométrie de fluorescence X
I	Courant appliqué (A)
kHz	Unité de fréquence
MES	Matière en suspension

MEB-EDX	Microscopie électronique à balayage et spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)
NF	Normes françaises
NET	Noir ériochrome T
OA	Oxydation anodique
°OH	Radical hydroxyle
PAN	Philips Analytical
pKa	Force d'un acide
PhX	Composé organique
PF	Photo-fenton
PEF	Photo-électro-Fenton
pH	Potentiel hydrogène
PFC	Photo-fuel cell
POA	Procédés d'oxydation avancée
POAE	Procédés d'oxydation avancée électrochimiques
R ²	Coefficient de corrélation
RH	Composé organique
ROS	Reactive oxygen species
SEF	Sono-électro-fenton
SPEF	Sono-photo-électro-fenton
t	Temps (heure h ou minute min)
TLD	Thermoluminescent dosimeter
U	Tension de cellule (V)
US	Ultrasons
UV	Ultraviolets
UVA	Ultraviolet A
UVC	Ultraviolet C
USGS	United States Geological Survey
V _s	Volume de la solution (dm ³)
WD-XRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
λ	Longueur d'onde
θ	Thêta : demi-angle de déviation
)))	Ultrasons

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à sa disponibilité.

De nos jours, la préoccupation concernant la pollution de l'eau est sérieusement pointée, les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile, du cuir, des cosmétiques, du papier, l'industrie pharmaceutique et alimentaire [1] sont l'un des facteurs majeurs de contamination de l'eau car ils contiennent des cycles aromatiques qui les rendent récalcitrants et difficile à dégrader [2]. De plus, l'utilisation excessive de colorants synthétiques (environ 0,7 million de tonnes de 10 000 colorants différents sont produits chaque année [3] est dangereuse pour la vie aquatique, ainsi que leurs produits qui pourraient représenter un plus grand risque, empêchant la pénétration de la lumière du soleil d'atteindre les couches inférieures [4] causant de la turbidité [5], des risques sur la santé humaine [6] ; de nombreux colorants sont identifiés comme toxiques et cancérigènes [7,8]. Le Noir Eriochrome T, un colorant azoïque a été choisi comme molécule modèle car il contient quatre cycles aromatiques, son produit Naphtaquinone est dangereux et cancérigène. Ce colorant est utilisé comme un indicateur dans les titrages complexométriques, pour teindre la soie, la laine, le nylon [4], il est également utilisé dans la détermination spectrophotométrique des terres rares [9,10] ainsi que comme un indicateur de protéine [11].

Différentes méthodes physico-chimiques et biologiques ont été utilisées pour dépolluer les environnements contaminés par les colorants. Ces méthodes éliminent partiellement la pollution ou permettent son déplacement, ce qui conduit à un nouveau problème de déchets concentrés.

Le développement des procédés d'oxydation avancée (POAs) qui ne nécessite pas énormément d'ajout de produits chimiques, a rendu l'élimination de la pollution par des colorants plus facile et plus efficace [12-15], car les principaux agents oxydants sont les radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont des oxydants très forts ($E = 2,8\text{V}$ versus ESH) [16]. Ces radicaux sont des espèces hautement oxydantes, ils attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10^6 - $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [17].

Le procédé Fenton est l'un des POA les plus connus. Cependant, son application à grande échelle est limitée par quelques inconvénients. Tout d'abord, la cinétique de dé-

gradation chute rapidement car la quantité d'ions ferreux consommés est supérieure à celle régénérées, puis la nécessité de séparer les boues de fer formées après traitement de neutralisation [18] et enfin le coût relativement élevé de H_2O_2 [19]. Ces inconvénients peuvent être résolus en utilisant le procédé Electro-Fenton où la concentration de l'ion Fe^{2+} est maintenue presque constante par son électro-régénération à la réaction cathodique et la quantité initiale de Fe^{2+} introduite dans le réacteur est relativement faible, ce qui limite la formation de boue. De plus, H_2O_2 est généré in situ à la cathode.

De nombreuses études ont montré que l'Electro-Fenton est capable d'éliminer efficacement divers polluants tels que les colorants [20], les pesticides [21], les produits pharmaceutiques [22-24], les surfactants et autres polluants [25,26]. Malgré les résultats encourageants obtenus dans de nombreuses études sur le procédé Electro-Fenton, ce dernier reste relativement coûteux par rapport au procédé biologique. La recherche récente s'est concentrée sur l'amélioration de son efficacité et de sa pertinence, notamment en modifiant certains modes de fonctionnement des paramètres ; améliorations du matériau d'électrode et de la configuration du réacteur, ainsi que du couplage avec d'autres méthodes de traitement telles que 3D-EF, bio-EF, photo-EF, sono-EF, sulfite-EF, pyrite-EF et d'autres procédés hybrides [27].

Afin de réduire le coût opérationnel associé à l'utilisation de produits chimiques, des alternatives pour remplacer le catalyseur FeSO_4 par des matériaux naturels ou des déchets industriels contenant du fer, ont été envisagées.

L'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité des catalyseurs : la pyrite et l'hématite naturelles ainsi que le sulfate de fer récupéré (déchet) comme catalyseurs dans la dégradation du Noir Eriochrome T (NET) par le Electro-Fenton hétérogène. Les techniques MEB-EDX, DRX et FRX ont été appliquées pour caractériser les catalyseurs. L'efficacité des procédés sera comparée à celle du FeSO_4 -EF homogène. Les effets de certains paramètres de réaction sur l'efficacité du procédé ont été évalués. La dégradation du NET en termes de Demande Chimique en Oxygène (DCO) et d'efficacité d'élimination de la couleur a été également étudiée.

Une étude comparative a été faite afin de démontrer l'ordre d'efficacité des procédés suivants pour dégrader le colorant noir ériochrome T : Photolyse, Photo-Fenton, Electro-Fenton, Photo-Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton, et le couplage Sono-Photo-Electro-Fenton.

Cette étude vise à apporter aux chercheurs plus d'informations sur les procédés hybrides qui restent peu exploités bien que leur utilisation soit connue depuis un temps relativement long.

Le travail présenté est composé de six chapitres: **Le premier chapitre** est consacré à des généralités sur les colorants. **Le deuxième chapitre** est dédié aux procédés d'oxydation avancée, le procédé Electro-Fenton sera détaillé dans la suite de ce chapitre ainsi que les procédés EF-hybrides, suivi d'un **troisième chapitre** qui présente des généralités sur les catalyseurs utilisés (Pyrite, Hématite et sulfate de fer récupéré).

Le quatrième chapitre décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Le cinquième chapitre présentera la caractérisation par MEB-EDX, DRX et FRX des catalyseurs utilisé pour la dégradation hétérogène du Noire Eriochrome T par Electro-Fenton.

Dans la première partie du **dernier chapitre**, on présente les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation homogène (par le sulfate de fer synthétique) et hétérogène (par les catalyseurs : Pyrite, Hématite et sulfate de fer récupéré) par le procédé Electro-Fenton. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation et le taux de minéralisation par Electro-Fenton sera discuté.

Dans la deuxième partie, on présente les résultats d'une étude comparative qui a été faite afin de démontrer l'ordre d'efficacité des procédés pour la dégradation du colorant noir ériochrome T : Photolyse, Photo-Fenton, Electro-Fenton, les procédés EF-hybrides : Photo-Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton, et le couplage Sono-Photo-Electro-Fenton.

Une **conclusion générale** clôturera cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] H. Zollinger. *Colour-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH Publishers, 1987. New York.
- [2] S. J. Allen. M, K,Y,H, Bino. Electrooxidation of dyestuffs in waste waters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62 ; 1995: pp.111-117.
- [3] C. I. Pearce. J. R. Lloyd. J. T. Guthrie. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments* 58 ; 2003 : pp.179-196.
- [4] P. Dave. S. Kaur. E. Khosla. Removal of Eriochrome Black –T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. *Indian Journal of Chemical Technology* 18; 2011: pp.53-60.
- [5] M. Panizza. M. A. Oturan. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta* 56; 2011: pp.7084-7087.
- [6] C. A. Martinez-Huitle. E. Brillas. Decontamination of waste waters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 87; 2009: pp.105-145.
- [7] R. Gong. Y. Sun. J. Chen. H. Liu. Ch. Yang. Effect of Chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments* 67; 2005: pp.175-181.
- [8] K. C. Chen. J. Y. Wu. C. C. Huang. Y. M. Liang. S. C. J. Hwang. Decolorization of azo dye using PVA- Immobilized microorganisms. *J. Biotechnol.* 101; 2003: pp.241-250.
- [9] T. Takano. Spectrophotometric determination of rare earth elements with Eriochrome Black T. *Bunseki Kagaku*, 16; 1967: pp.27-31.
- [10] M. K. Akhmedli. P. B. Granovskaya. R. A. Nejmatova. Determination of rare earths by eriochrome black T in the presence of diphenylguanidine. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*; V. 28; 1973: pp.278-284.
- [11] A. Clark. Eriochrome Black T as a Protein Dye. *Nature* 196; 1962: pp.1097-1098.
- [12] E. Brillas. C. Arias. P. L. Cabot. F. Centellas. J. A. Garrido. R. M. Rodríguez. Degradation of organic contaminants by electrochemical oxidation methods. *Port. Electrochem. Acta* 24; 2006: pp159–189.
- [13] E. Brillas. I. Sirés. M. Oturan. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109; 2009: pp.6570–6631.
- [14] M. Sánchez-Polo. J. López-Penalvert. G. Prados-Joya. M. A. Ferro-García. J. Rivera-Utrilla. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitromidazoles, as new alternative for water treatment. *Water Res.* 43; 2009: pp.4028–4036.

- [15] I. Sirés. E. Brillas. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ. Int.* 40; 2012: pp.212–229.
- [16] J. Herny-Ramirez. F. M. Duarte. F. G. Martins. C. A. Costa. L. M. Madeira. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent : From batch to continuous reactor operation. *Chem. Eng. J.* 148; 2008: pp.394-404.
- [17] E. Rosales. M. Pazos. M. A. Longo. M. A. Sanroman. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 155; 2009: pp.62-67.
- [18] P. V. Nidheesh. R. Gandhimathi. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299; 2012: pp.1–15.
- [19] P. Cañizares. R. Paz. C. Sáez. M. A. Rodrigo. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 90; 2009: pp.410-420.
- [20] M. M. Ghoneim. H. S. El-Desoky. N. M. Zidan. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination* 274; 2011: pp22-30.
- [21] A. Özcan. Y. Şahin. M. A. Oturan. Complete removal of the insecticide azinphosmethyl from water by the electro-Fenton method – a kinetic and mechanistic study. *Water Res.* 47; 2013: pp.1470–1479.
- [22] Le. T. X. Huong. C. Charmette. M. Bechelany. M. Cretin. Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System. *Electrochimica Acta* 188; 2016: pp378-384.
- [23] A. Dirany. I. Sirés. N. Oturan. M. A. Oturan. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81; 2010: pp.594–602.
- [24] A. L. Li. Y. Y. Estrada. A. Wang. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 227–228; 2012: pp.41–48.
- [25] M. Zhou. Q. Tan. Q. Wang. Y. Jiao. N. Oturan. M. A. Oturan. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 215–216; 2012: pp.287–293.
- [26] H. Zhang. C. Fei. D. Zhang. F. Tang. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 145; 2007: pp.227–232.
- [27] P V. Nidheesh. S O. Ganiyu. C A. Martínez-Huitle. E. Mousset. H O. Vargas, et al.. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol*, 2022.

Chapitre I

I.1 Généralités sur les colorants

Dans ce chapitre ; nous présenterons des données bibliographiques sur différents types de colorants ainsi que les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances.

I.1.1 Définition

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine de 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: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes [1], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2].

I.1.2 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt [3] remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le tableau I.1 répertorie quelques chromophores identifiés par Witt. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant, les groupes auxochromes ont la propriété d'augmenter la coloration et permettent la fixation des colorants sur les substrats.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [4].

Tabl. I.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques, [1].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C = C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxy
C = S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3 Nature des colorants

Les colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Il existe deux types de colorants :

I.1.3.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve, seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

I.1.3.1.1 Les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

I.1.3.1.2 Les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être

insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

I.1.3.2 Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

I.1.4 Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines [5]:

- ✓ Industrie textile, fourrure et cuir.
- ✓ Industrie du bâtiment : peintures et céramiques.
- ✓ Industrie des plastiques.
- ✓ Imprimerie : encres et teinture du papier.
- ✓ Industrie pharmaceutique.
- ✓ Industrie cosmétique.
- ✓ Industrie agro-alimentaire.
- ✓ Industrie pétrolière.

I.1.5 Classification des colorants

Les principes de classification rencontrés pour les colorants sont essentiellement basés sur leur structures chimiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, plastiques, etc...). Le tableau I.2 résume la classification des colorants (chimique et tinctoriale) :

Tab. I.2 Classification des colorants [6].

Classification	Colorants
Classification chimique	Les colorants azoïques
	Les colorants anthraquinoniques
	Les colorants indigoïdes
	Les colorants xanthènes
	Les phtalocyanines
	Les colorants nitrés et nitrosés
Classification tinctoriale	Les colorants acides (anioniques)
	Les colorants basiques (cationiques)
	Les colorants de cuve
	Les colorants directs
	Les colorants à mordant
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés
	Les colorants métallifères
	Les colorants au soufre
	Couleur d'oxydation
	Les colorants plastosolubles
	Les pigments

A titre d'exemple nous citons les colorants azoïques qui sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo ($-N=N-$) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements [7].

On nomme azoïque les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparait (effet bathochrome) [6].

Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement [8]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces. Sous conditions anaérobie, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore). Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées [7]. La figure I.1 représente la structure d'un colorant azoïque.

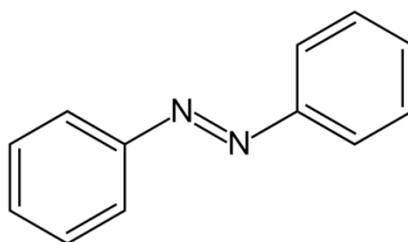


Fig. I.1 structure chimique du colorant azoïque

I.2 Aspect toxicologique

La contamination de l'écosystème par des colorants d'origine chimiques constitue une source sérieuse de toxicité due à leurs difficultés de se dégrader biologiquement par les micro-organismes. L'exposition permanente à ces substrats provoque un danger sur l'Homme et son environnement.

I.2.1 Les dangers évidents

I.2.1.1 Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau génère l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [9], ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/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.

I.2.1.2 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 [10], 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.

I.2.1.3 Eutrophisation

Dite modification et dégradation des milieux aquatiques, liée en général aux différents ions évacués dans le milieu naturel tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement [11] ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants [12]. Ces milieux se caractérisent par une couleur d'eau intense, un pH relativement élevé, une teneur en matières en suspension (MES) élevée et une forte demande chimique en oxygène (DCO) [13]. Les colorants textiles ne sont pas biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leurs structures chimiques formées principalement de cycles aromatiques ; ce qui leur confère un caractère fortement toxique et récalcitrant [14]. La consommation de ces substances nutritives par les plantes aquatiques accélère leurs proliférations anarchiques et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhabitation de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [15].

I.2.2 Les dangers à long terme

I.2.2.1 La persistance

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [2]. 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 substituants.
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

I.2.2.2 Bioaccumulation

Se définit comme l'accumulation d'un contaminant dans les tissus d'un organisme vivant à la suite de son absorption à partir de son milieu de vie ou de sa consommation de proies contaminées.

Les contaminants relâchés dans l'environnement par l'être humain tel qu'un colorant peuvent être vénéneux. Cette substance potentiellement toxique absorbée par les organismes s'accumule si un de ces derniers ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée. 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 [16].

I.2.2.3 Sous-produit de la chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et la peau chez l'Homme [17].

I.2.2.4 Effet sanitaire nocif

Plusieurs travaux de recherche sur les conséquences sur la santé humaine ont été développés [18]. En effet, des chercheurs [19] ont montré que l'exposition chimique de l'être humain aux produits colorants induit des effets pathologiques respiratoire aigües ou chroniques et des effets cutanés allergiques très nombreuses et variées : les colorants issus de la chimie organique sont de loin les plus nombreux, par inhalation sous forme de poussières ou par contact cutané ils sont responsables, pour certains d'entre eux d'asthme, toux, expectoration, essoufflement, irritation oculaire et des dermites...etc. Ils peuvent libérer des substances cancérigènes : du fait de la présence de l'auramine, des amines aromatiques, ils sont possiblement cancérogènes vésicaux et pulmonaires, et même certai-

nement pour quelques-uns de ces composés (benzidine, naphtylamine), la dichlorobenzidine (DCB) est classée cancérogène par le centre International de recherche sur le Cancer (CIRC) [20].

I.3 Choix de colorant étudié

I.3.1 Le Noir Eriochrome T (NET)

Plusieurs études ont rapporté que plus de 100 000 colorants sont disponibles sur le marché mondial avec une production annuelle estimée à plus de 7.10^5 tonnes de colorants [21].

Dans cette étude la molécule cible utilisée est un colorant azoïque appartenant à la classe des colorants acides anioniques, correspondant à la formule brute $C_{20}H_{12}N_3Na.O_7S$ dont la structure est représentée dans la figure (Fig. I.2). Les caractéristiques sont représentées dans le tableau I.3. Le NET a été choisi comme molécule modèle car il contient quatre cycles aromatiques, son produit Naphtaquinone est dangereux et cancérigène. Ce colorant est utilisé comme indicateur dans les titrages complexométriques, pour teindre la soie, la laine, le nylon [22], il est également utilisé dans la détermination spectrophotométrique des terres rares [23,24] ainsi comme un indicateur de protéine [25].

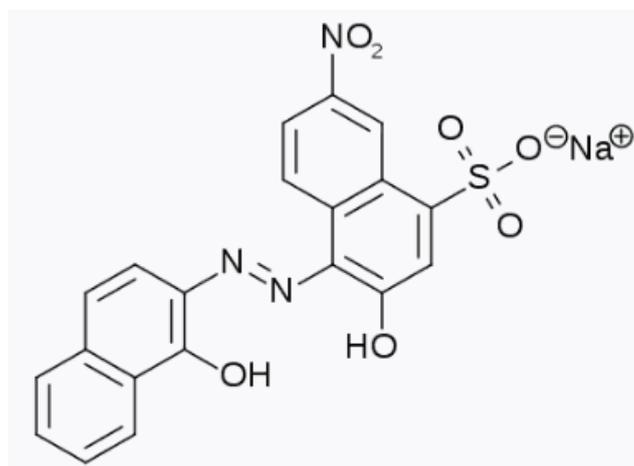


Fig. I.2 Structure chimique du colorant NET.

I.3.2 Propriétés physico-chimiques

Tab. I.3 Propriétés physico-chimiques du colorant NET.

Rubriques		Description
Dénomination		Noir Eriochrome T
Nom de l'UICPA		(4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydraziny- lidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium
Famille de colorant		Azoïque
Propriétés physiques	Etat physique	Solide
	Couleur	Noir
	Odeur	Inodore
	Solubilité dans l'eau	~360 g/L à 20 °C
Propriétés chimiques	Formule	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S
	pH	10
	pKa	pKa ₁ =6,2, pKa ₂ =11,6 à 25 °C
	Masse molaire	461,38 g/mol
	Densité globale	~800-1.600 kg/m ³

I.4 Méthodes de traitement des eaux polluées par des colorants

I.4.1. Méthodes physiques

I.4.1.1 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [26-28]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide [29]. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [30].

I.4.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [31], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [32]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [33]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [34], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [30].

I.4.1.3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [35]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [30].

I.4.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique.

- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre II).
- Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:
- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
 - O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
 - H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
 - O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.
- Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [30].

I.4.3 Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [36,37]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [38], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $\text{DCO}/\text{DBO}_5 > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2.

Le rapport DBO_5/DCO , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POAs). Au regard des deux premières, les POAs ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement. Cependant, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure. I.3, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g.L^{-1} peuvent être traités par les POAs [30].

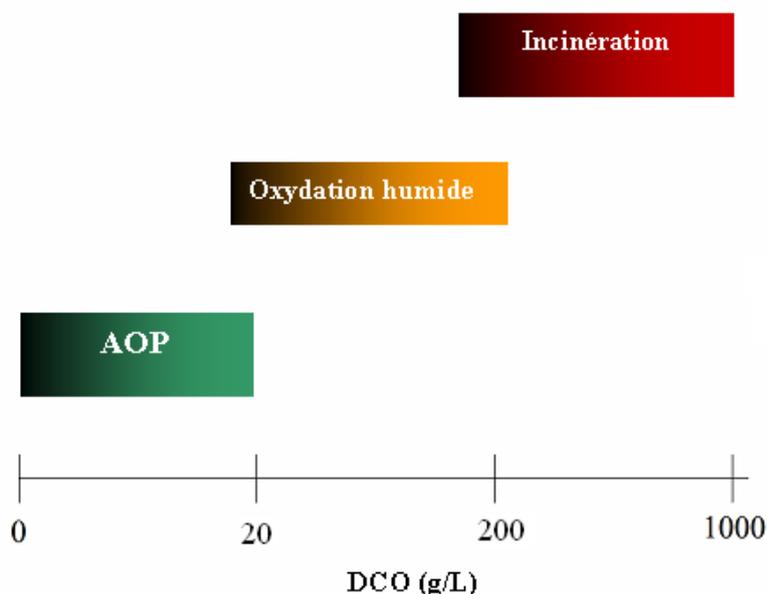


Fig. I.3 Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [39].

I.5 Les procédés d'oxydation avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (POAs) que nous allons détailler dans le prochain chapitre. La particularité de ces procédés tient en la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyle °OH [30].

Références bibliographiques

- [1] E. Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse doctorat, Université de Marne-La Vallée., septembre, 2004.
- [2] U. Pagga, D.Brown, The degradation of dyestuffs part II : behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere.*, 15 ; 1986 : p.479-491.
- [3] M. Capon, V. Courilleu et C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique., 1999.
- [4] N. J. Juster, California Association of Chemistry Teachers, *Journal of Chemical Education, Color and Chemical Constitution.*, 1962 : p.596-601.
- [5] M. N. Crepy, Dermatose Professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie Dermatologie Professionnelle 100 TA71, Allemagne., 2004.
- [6] D. R. Merouani, Traitement de colorants azoïques et anthraquinoniques par procédés d'oxydation avancées (POAs), Thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille1., Novembre, 2011.
- [7] C. Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse doctorat, Université FERHAT ABBAS., Février, 2012.
- [8] M. Khedraoui, H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra, B. Elleuch, Discoloration and detoxification of a cango red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, *Journal of Hazardous Materials.*, 161 ; 2009 : p.974-981.
- [9] N J. Willmott, J T. Guthrie, G. Nelson, B. Elleuch, The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *JSDC* 114 ; 1998 : p.38-41.
- [10] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Edition 6, Unated States of America., 1998.
- [11] R. O.Yuseuf, J A.SONIBARE, Characterisation of textile industries effluents in kaduma, Nigeria and pollution implications., *Global Nest Int J*, 6 ; 2004 : p.212-221.
- [12] G. Kaushik, M. Glopal et I S. Thakur, Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in three stge bioreactor, *Bioresour Technol.*, 101 ; 2010 : p.4296-4305.
- [13] X. Yu, J. Zuo, X. Tang, R. Li, Z. Li, F. Zhang, Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the olga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vubrio fischeri*, *Journal of Hazardous Materials.*, 266 ; 2014 : p.68-74.

- [14] B. Boutra, M. Trari, N. Nasrallah, B. Bellal, Adsorption and photo degradation of Solophenyl Red 3BL on nanosized ZnFe₂O₄ under solar light, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 52 ; 2016 : p.303-309.
- [15] United States of Geological Survey (USGS), Toxicity substances hydrology program., 2006.
- [16] L. W. Little, M A. Chillingworth, In reports on selected dyes and their effect, Editor : American Dye Manufactures Institue, New York., 1974.
- [17] C. Mills, R J. Bull, K P. Cantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts, *Maladie Chron, CANADA.*, 19 ; 1998.
- [18] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse doctorat, Université Choib Doukkali, Maroc., 2001.
- [19] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, Précis de médecine du travail, 5 ; 1987 : p.838-845.
- [20] Officiel Prévention : Santé et sécurité de travail, la prévention des risques chimiques des colorants et pigments, Mars, 2014.
- [21] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology.*, 2001 : pp 247-255.
- [22] P. Dave, S. Kaur, E. Khosla, Removal of Eriochrome Black –T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology, *Indian Journal of Chemical Technology.*, 18; 2011: pp.53-60.
- [23] T. Takano, Spectrophotometric determination of rare earth elements with Eriochrome Black T, *Bunseki Kagaku*, 16; 1967: 27-31.
- [24] M. K. Akhmedli, P.B. Granovskaya, R.A. Nejmatova, Determination of rare earths by eriochrome black T in the presence of diphenylguanidine, *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*; 28 1973 : p.278-284.
- [25] A. Clark, Eriochrome Black T as a Protein Dye. *Nature*, 196; 1962: 1097-1098.
- [26] S. D. Lambert, N. J. D. Graham, C. J. Sollars, G. D. Fowler, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 ; 1997 : pp.173-180.
- [27] Lin S.H., Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57 (1993) 387-391.
- [28] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 ; 1997 : pp.189-196.

- [29] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 ; 1987 : pp.375-377.
- [30] S. Hammami, Etude de la dégradation des colorants de textile par les Procédés d'Oxydation Avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Paris Est Marne la Vallée (France) et Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie) (2008).
- [31] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996: pp. 9.1-9.70.
- [32] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 ; 1990 : pp.257-277.
- [33] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 ; 2003 : pp.3733-3738.
- [34] C. Anselme, E. P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996 : pp. 401-1087.
- [35] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 ; 2000 : pp.352-358.
- [36] M. Adosinda, M. Martins, L. Nelson, A. J. D. Silvestre, M. J. Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 ; 2003 : pp.967-973.
- [37] C. López, A. G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J. M. Lema, Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 ; 2004 : pp.135-149.
- [38] R. C. Loehr, *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.
- [39] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53; 1999: pp.51-59

Chapitre II

II. Les Procédés d'oxydation avancée

Au cours des trois dernières décennies, des efforts de recherche ont été déployés pour développer des technologies plus efficaces pour éliminer totalement les polluants organiques persistants des eaux usées. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont acquis une grande importance [1]. Ils conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la DCO $\leq 5 \text{ g.L}^{-1}$, l'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprises entre 20 et 200 g.L^{-1} et au-delà de 200 g.L^{-1} l'incinération se révèle être la technique la plus efficace [2].

Les POAs sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyle hautement réactifs ($\cdot\text{OH}$) qui réagissent de manière non sélective avec la plupart des matières organiques, pouvant dégrader même des composés très récalcitrants [3]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique [2].

Les POAs les plus courants sont H_2O_2 avec rayonnement UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), les processus basés sur l'ozone (O_3 , O_3/UVC , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), les processus basés sur le dioxyde de titane (TiO_2/UV et $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et les méthodes basées sur la réaction de Fenton (Fenton – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, Photo-Fenton (PF) – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et Electro-fenton) [4,5].

Ces méthodes de traitement constituent des procédés destructifs qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins à réduire la concentration des polluants. Comme tout procédé industriel, ces techniques offrent de nombreux avantages et présentent cependant certains inconvénients :

En effet, ces méthodes fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante et sont capables de traiter des débits et compositions variables. Cependant, les procédés d'oxydation avancés demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte.

II.1 Procédés photochimiques

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés à des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le réactif de Fenton ou les semi-conducteurs.

II.1.1 Irradiation UV (la photolyse)

La photolyse est un phénomène qui consiste en l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, avec pour conséquence, création d'un état électroniquement excité de la molécule qui pourra alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou conduire à un intermédiaire réactif capable d'amorcer une réaction thermique ; cependant, un tel état excité peut également dissiper son énergie sans changement chimique du réactif, ce qui conduit à un processus dit photophysique de désactivation. De nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [6].

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une oxydation efficace lors d'un traitement par photolyse ; en l'occurrence, la nature des contaminants à dégrader, la longueur d'onde du rayonnement et l'état du composé : gazeux, dissous ou adsorbé [7]. La composition de la matrice joue également un rôle important. En effet, des effets de compétition, ou à l'inverse de synergie, peuvent être observés en présence de plusieurs composés organiques initiaux. Par conséquent, les résultats obtenus en laboratoire, sur des eaux de composition donnée, doivent par la suite être validés sur des eaux réelles (eaux de surface, souterraines, ou usées). Enfin, il convient de prendre en compte, dans toute réaction de photolyse, la compétition possible des sous-produits d'oxydation sur l'absorption des photons et la consommation d'oxygène ou de radicaux [8].

II.1.2 UV / H₂O₂

Une nette amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse (photolyse combinée), a été constatée lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. Il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle ; par absorption des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm [9-11]. Cette production efficace et rapide de radicaux libres permet d'initier des mécanismes radicalaires (Fig. II.1).

II.2 Procédés utilisant l'ozone

II.2.1 l'ozonation (O₃)

L'ozone constitue un oxydant très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C). L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. L'ozone peut être produit, soit à partir de l'oxygène pur, soit à partir de l'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement environ deux fois plus faible.

Le procédé d'ozonation et le mécanisme réactionnel correspondant, a fait l'objet de plusieurs travaux traitant la décoloration des eaux contenant des colorants synthétiques [14,15]. Il a été constaté aussi, que l'ozone décompose efficacement les colorants azoïques résiduels des eaux usées issues des unités textiles; tandis que, certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

II.2.2 O₃ / H₂O₂

L'ajout de H₂O₂ permet de faciliter la formation des radicaux dans le milieu. En fait, l'accélération de la décomposition de l'ozone aqueux par H₂O₂ a été initialement observée par Weiss (1935) [16]. Pour cette raison, le couplage O₃/H₂O₂, plus souvent cité sous le nom de procédé Peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux de surface et des eaux souterraines. Son utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des eaux qui sont relativement imperméables aux UV.

II.2.3 O₃ / UV

Depuis les années 1970, le procédé O₃/UV (Fig. II.2) n'a cessé de s'améliorer et de s'appliquer dans le traitement des eaux. Ce procédé permet, efficacement, la destruction et l'oxydation des composés organiques toxiques et réfractaires, des bactéries et des virus existants dans l'eau.

Ce procédé est également utilisé pour la décoloration de l'eau dans l'industrie du papier.

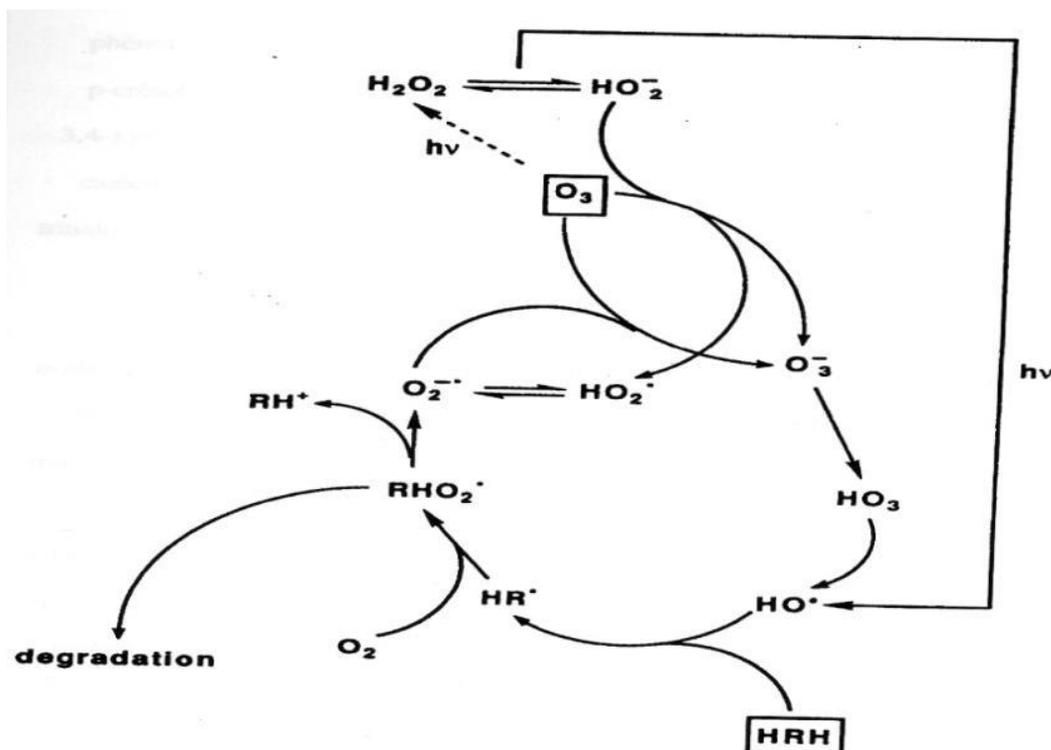


Fig. II.2 Mécanismes réactionnels des procédés O₃/UV [8,13].

II.2.4 O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène a été récemment étudié par **Peyton**, 1990. En comparaison avec le procédé O₃/UV, l'addition de H₂O₂ conduit à une nette accélération de la réaction due à la production dominante des radicaux [•]OH [17]. Ce procédé assure une meilleure décomposition de l'ozone, relativement aux deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle.

Ce procédé peut, en particulier, être utilisé pour le traitement des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques [8].

II.3 Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs : la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des POAs apparaît comme une technique fiable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ($\lambda < 400$ nm) permet la génération de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader, la photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau ou on utilise une ressource illimitée et non coûteuse : la lumière solaire [8].

II.4 Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés Photo-Fenton et Electro-Fenton.

II.4.1 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par la réaction de Fenton peuvent dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique, D'autre part, le fer ferrique généré peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :

Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III) ($\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$), en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

La présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ car à la fois H_2O_2 et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyle formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer et limiter ainsi le coût du traitement (procédés Photo-Fenton et Electro-Fenton) [8,18].

II.4.2 Photo-Fenton

Le procédé Photo-Fenton est actuellement le plus étudié, relativement au procédé Fenton. En effet, en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée.

L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyle, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé Photo-Fenton [19]. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II).

Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide : Sous l'effet des photons, ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyle [8].

II.4.3 Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés Electro-Fenton) ont été développés afin de générer *in situ* le fer (II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire le fer (III) et produire du peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxygène dissous. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyle selon la réaction de Fenton.

Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyle, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés [20,21]. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [8].

II.5 Les Procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAEs) :

Au cours des deux dernières décennies, les procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAEs) (Tab. II.1) ont attiré de plus en plus l'attention en tant que classe prometteuse des POAs [22-24]. Le plus simple et connu POAEs est l'oxydation anodique (OA), où les matières organiques peuvent être directement oxydées à la surface de l'anode par transfert d'électrons et/ou indirectement oxydées par $\cdot\text{OH}$ faiblement physisorbé à la surface de l'anode et/ou des agents à la solution en vrac tels que le chlore actif, O_3 , persulfates et H_2O_2 [25,26]. Lorsque l'OA est effectuée avec l'électrogénération cathodique de H_2O_2 , le processus est appelé oxydation anodique avec H_2O_2

électro-généré (OA-H₂O₂) [27]. La production électrochimique de H₂O₂ avec l'ajout de Fe²⁺ est à l'origine du procédé Electro-Fenton (EF) commun et largement étudié, dans lequel des [•]OH supplémentaires sont produits en masse à partir de la réaction de Fenton.

Tab. II.1 Les POAEs les plus connus et leurs principales réactions [28].

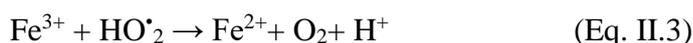
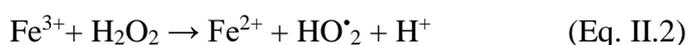
Oxydation Anodique (OA)	Oxydation de l'eau à la surface de l'anode: $M + H_2O \rightarrow M(\cdot OH) + H^+ + e^-$
Oxydation Anodique avec H₂O₂ électro-généré (OA-H₂O₂)	Réaction d'OA + H ₂ O ₂ électro-généré à la cathode : $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
Electro Fenton (EF)	Réaction d'OA, OA- H ₂ O ₂ + Réaction de Fenton : $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ Réaction de Fe ³⁺ en Fe ²⁺ à la cathode : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

II.5.1 Le procédé Electro-Fenton

Le réactif de Fenton classique est un mélange de H₂O₂ et Fe²⁺, découvert par Fenton [29] et clarifié plus tard par Haber et Weiss. Il conduit à la formation du puissant [•]OH par la réaction dite de Fenton (Eq. II.1) [30].

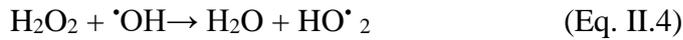


Sun et Pignatello ont montré que la réaction de Fenton peut être appliquée efficacement à un pH acide de 2,8 à 3,0 [23]. Pour la plupart des solutions aqueuses, la précipitation n'a pas encore lieu. Au-delà de H₂O₂, Fe³⁺ peut être réduit en Fe²⁺ via l'équation (Eq. II.2) et (Eq. II.3) [30].



Les deux équations (Eq. II.2) et (Eq. II.3) sont beaucoup plus lentes que la réaction de Fenton (Eq. II.1). De plus, l'équation (Eq. II.2) piège H₂O₂ pour générer HO₂[•], qui présente un pouvoir d'oxydation beaucoup plus faible que [•]OH, et peut donc être considéré comme une réaction parasite concurrente de la réaction de Fenton (Eq. II.1) [31]. D'autres réactions parasites (Eq. II.4) et (Eq. II.5) peuvent également se produire en

présence de H_2O_2 et Fe^{2+} en excès, respectivement, et, en conséquence, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ doit être optimisé pour chaque cas particulier [2].



Certains des inconvénients majeurs du procédé Fenton classique, dans lequel le réactif chimique de Fenton est ajouté à la solution, sont liés à :

- (i) le coût et les risques associés à la fourniture, au stockage et au transport de H_2O_2 .
- (ii) l'utilisation de grandes quantités de fer avec formation supplémentaire de boues de fer qui doivent être éliminées et correctement traitées à la fin du traitement.
- (iii) l'opération à pH acide, ce qui entraîne généralement la nécessité d'une acidification et d'une neutralisation ultérieure.

Pour surmonter certains de ces inconvénients et augmenter l'efficacité de l'élimination des polluants, des POAEs basés sur la réaction de Fenton ont été développés.

Le processus Electro-Fenton (EF) est le POAE le plus connu et le plus populaire basé sur la chimie de réaction de Fenton et il a été développé et largement appliqué au cours des 15 dernières années (Fig. II.3). Il comprend :

- (i) L'électro-génération in situ et continue de H_2O_2 au niveau d'une cathode carbonée alimentée en oxygène pur ou en air via l'équation (Eq. II.10).
- (ii) L'addition de Fe^{2+} catalyseur à la solution.
- (iii) La réduction cathodique de Fe^{3+} en Fe^{2+} par l'équation (Eq. II.6), avec pour conséquence une production continue de réactif de Fenton [31].



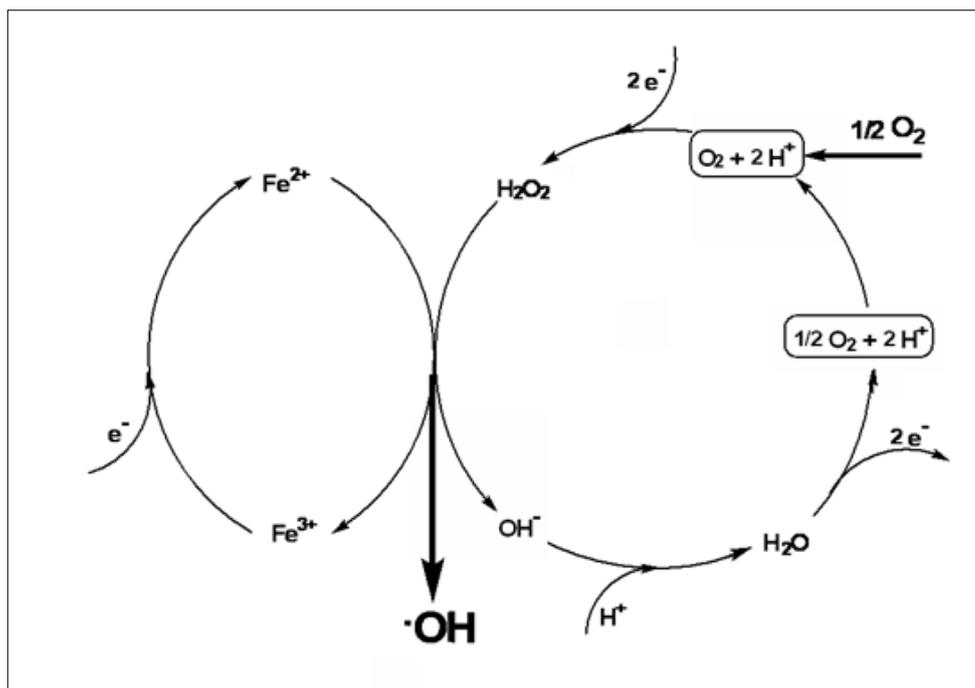


Fig. II.3 Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [2].

Lorsqu'une cellule non divisée est utilisée, le procédé EF compte également sur les espèces réactives de l'oxygène (ERO) produites à l'anode, principalement $M(\cdot\text{OH})$. En ce qui concerne les rendements, on peut distinguer deux versions majeures d'EF basées sur la nature du matériau de la cathode, à savoir EF avec électrode à diffusion d'air en carbone-PTFE (polytétrafluoroéthylène) et EF avec CF (fibre de carbone), qui représentent deux comportements extrêmes. Dans le premier processus, de grandes quantités de H_2O_2 sont accumulées dans le milieu avec une faible régénération de Fe^{2+} à partir de l'équation (Eq. II.6), alors que dans le second, le Fe^{3+} est continuellement transformé en Fe^{2+} en raison de la faible électro-génération de H_2O_2 à la cathode en fibre de carbone CF [32].

II.5.2 Influences des paramètres opératoires sur le procédé Electro-Fenton

La dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par (EF) dépend de divers paramètres opérationnels tels que la concentration initiale en matières organiques, la nature de l'électrolyte support, la densité de courant (i), la vitesse d'agitation ou le débit de liquide, température et le pH. Lorsque des cathodes en carbone sont utilisées pour l'électro-génération de H_2O_2 dans le procédé (EF), le débit d'alimentation en

oxygène ou en air influence également l'efficacité du procédé, ainsi que la concentration initiale de fer totale dissous $[FDT]_0$ en fonction de la réaction de Fenton.

II.5.2.1. Concentration initiale en matières organiques

Les solutions avec une concentration initiale en matières organiques plus élevée nécessitent des temps de traitement plus longs pour atteindre un degré de dégradation donné, comme l'ont rapporté de nombreux auteurs [33,34]. Il est consensuel que l'utilisation de teneurs initiales plus élevées en polluants entraîne l'élimination de plus de quantités de polluants par unité de temps, c'est-à-dire des taux d'élimination des polluants plus élevés [35,36]. Cela peut être attribué à une oxydation plus rapide des matières organiques avec $\cdot\text{OH}$, inhibant les réactions parasites comme les équations (Eq. II.4) et (Eq. II.5).

II.5.2.2. Nature et concentration des électrolytes support

Des électrolytes support sont utilisés pour la dégradation de composés modèles afin de permettre le passage du courant électrique. En outre, l'efficacité des POAEs pour l'assainissement des effluents réels peut être améliorée par l'ajout d'ions, non seulement pour produire un meilleur flux de courant électrique, mais également pour fournir l'électro-génération d'agents oxydants forts [37]. Sulfate de sodium (Na_2SO_4), chlorure de sodium (NaCl), chlorure de potassium (KCl), perchlorate de sodium (NaClO_4), nitrate de sodium (NaNO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont des électrolytes support communs. La nature de l'électrolyte support peut fortement affecter la cinétique de dégradation car la présence de certains ions en solution peut conduire à la consommation de H_2O_2 comme cela arrive en présence de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ via l'équation (Eq. II.7) et (Eq. II.8).



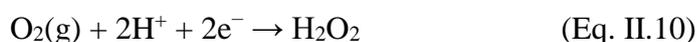
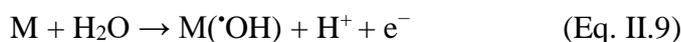
Pour le procédé EF, la majorité des études ont utilisé Na_2SO_4 comme électrolyte support, Fan et al [38], ont trouvé une capacité de décoloration dans l'ordre $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$. D'autres ont aussi observé une efficacité plus élevée en utilisant Na_2SO_4 [39]. En termes de minéralisation, la supériorité du Na_2SO_4 sur le NaCl est consensuelle [40,41].

II.5.2.3 Densité du courant

Une constante i (en $A.m^{-2}$ ou $mA.cm^{-2}$) est fournie à la cellule lorsqu'elle fonctionne en mode galvano-statique. Habituellement, les POAEs fonctionnent en mode galvano-statique. La densité de courant (i) est un paramètre clé car il régule la quantité des espèces oxydantes produites, contrôle les quantités de $M(\cdot OH)$ électro-générées via l'équation (Eq. II.9).

Pour les POAEs avec électro-génération de H_2O_2 , il régule également la quantité de H_2O_2 électro-générée via l'équation (Eq. II.10). Dans le cas des POAEs basés sur la réaction de Fenton, (i) définit l'étendue de la régénération cathodique Fe^{3+} à Fe^{2+} via l'équation (Eq. II.6), qui, parallèlement à la régulation de l'électro-génération de H_2O_2 , détermine la quantité de $\cdot OH$ dans la masse produite à partir de la réaction de Fenton (Eq. II.1). En général, le taux de dégradation des polluants augmente avec l'augmentation de (i) pour tous les POAEs, car plus d'espèces oxydantes se forment à un moment donné [42,43]. Cependant, ce paramètre ne peut pas être augmenté indéfiniment car le taux de réactions parasites est également favorisé, entraînant une diminution de l'efficacité du courant et une élimination des polluants similaire ou même inférieure à celle d'une valeur (i) inférieure. Les réactions parasites peuvent impliquer :

- (i) la réduction électrochimique de H_2O_2 (dans une cellule divisée) via l'équation (Eq. II.11),
- (ii) l'oxydation électrochimique de H_2O_2 (dans une cellule non divisée) selon les équations (Eq. II.12) et (Eq. II.13),
- (iii) la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} via l'équation (Eq. II.2), et
- (iv) la destruction de $\cdot OH$ avec H_2O_2 et Fe^{2+} via l'équation (Eq. II.4) et (Eq. II.5), respectivement.



II.5.2.4 Vitesse d'agitation ou débit du liquide

La vitesse d'agitation de la solution dans les réacteurs à réservoir et le débit du liquide dans les cellules à écoulement doivent être régulée pour obtenir une homogénéisation

rapide de la solution traitée, éviter le dépôt de solides et assurer un transfert de masse approprié des polluants vers les électrodes.

II.5.2.5 Température

Les POAEs basés sur la réaction de Fenton peuvent compter sur la régénération plus rapide de Fe^{3+} en Fe^{2+} par des réactions thermiques (Eq. II.2), (Eq. II.3) et (Eq. II.14) pour une température plus élevée, qui a été signalée comme la cause principale de l'augmentation de la cinétique de dégradation avec la température [44].



La température peut également être un paramètre limitant pour les POAEs avec électro-génération de H_2O_2 en raison de la diminution de la concentration en oxygène dissous pour des températures plus élevées, avec pour conséquence une baisse du taux de formation de H_2O_2 . Pour cette raison, les processus avec du H_2O_2 électro-généré sont généralement effectués à température ambiante (20-30°C). Les températures supérieures à 35°C doivent être prises avec précaution [45]. De plus, la décomposition thermique de H_2O_2 en eau et oxygène (espèces inertes) peut se produire dans une large mesure pour des températures supérieures à 50°C [46]. À noter que les réactions thermiques (Eq. II.2), (Eq. II.3) et (Eq. II.14) peuvent également conduire à la décomposition de H_2O_2 , avec formation d'espèces moins réactives.

II.5.2.6 pH

La meilleure valeur de pH pour le processus EF est en général proche de 3,0 [33,47], principalement en raison de :

- (i) l'absence de précipitation du fer (Fig. II.4).
- (ii) l'absence d'espèces de carbonate et de bicarbonate, qui réduisent l'efficacité du procédé en raison de leur effet de piégeage de $\text{l}^{\cdot}\text{OH}$ [48].
- (iii) un taux d'auto-décomposition nul de H_2O_2 en eau et en oxygène, se produisant généralement pour un pH supérieur à 5 [49]. Cependant, certains auteurs ont rapporté des taux de minéralisation maximaux et similaires pour des valeurs de pH de 2,0 à 4,0 [38], 2,0 à 3,0 [50], 3,0 à 4,0 [51] et 3,5 à 4,0 [52].

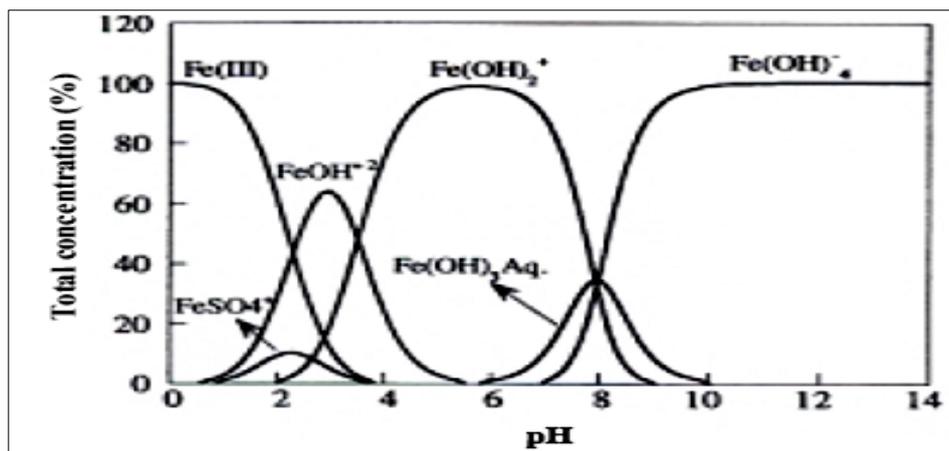


Fig. II.4 Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ °C}$,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{mM [2]}.$$

II.5.2.7 Débit d'alimentation en oxygène ou en air

Pour électro-générer du H_2O_2 à des cathodes en carbone selon l'équation (Eq. II.10), l'oxygène doit être fourni en continu pendant l'électrolyse soit au moyen d'oxygène pur coûteux ou d'air facilement disponible. En général, des débits élevés d'oxygène (pur ou d'air) sont utilisés pour divers types de cathodes en carbone afin de maintenir des solutions saturées en oxygène, assurant ainsi une électro-génération maximale de H_2O_2 [34,53]. L'oxygène gazeux est souvent fourni pendant quelques minutes avant à l'électrolyse pour saturer la solution aqueuse. Notez que des débits d'alimentation en oxygène ou en air extrêmement élevés ne sont pas recommandés car ils provoquent des problèmes de fonctionnement.

II.5.2.8 Concentration initiale en fer dissous total

La concentration initiale en fer dissous total $[\text{FDT}]_0$ (Fe^{2+} , Fe^{3+} ou les deux espèces) est un paramètre crucial pour les POAEs basés sur la chimie de réaction de Fenton car il détermine l'étendue de la réaction de Fenton et, par conséquent, la dégradation des polluants. Pour le procédé EF, le meilleur $[\text{FDT}]_0$ dépend principalement de :

- (i) la concentration en H_2O_2 .
- (ii) la capacité du système à régénérer Fe^{3+} en Fe^{2+} au moyen d'une réduction cathodique via l'équation (Eq. II.6) et les réactions thermiques (Eq. II.2), (Eq. II.3) et (Eq. II.14).

Pour toutes les eaux usées, on s'attend à une augmentation de l'efficacité du processus avec l'augmentation de $[FDT]_0$ jusqu'à une valeur pour laquelle il est établi, un équilibre entre les effets positifs provenant de l'amélioration de la réaction de Fenton (Eq. II.1) et les effets négatifs résultant de l'amélioration des réactions parasites. Dans la possibilité, les effluents à faible teneur en matière organique jusqu'à quelques mg L^{-1} doivent utiliser une concentration en fer total en accord avec les limites réglementaires de rejets d'effluents dans l'environnement pour éviter la déferrisation.

II.6 Avantages et inconvénients du procédé Electro-Fenton

II.6.1 Les avantages

- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique Fe^{3+} , Fe^{2+} .
- Utilisation simple.
- Minéralisation efficace des composés aromatiques.

II.6.2 Les inconvénients

- Efficacité de courant diminue au cours du traitement.
- Evolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts.
- Précipitation de Fe(III) pour des pH trop élevés [54].

II.7 Le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est le deuxième oxydant le plus puissant connu après le fluor, affichant un potentiel redox standard élevé de $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V/ESH}$ [55] (Tab. II.2) et des constantes de vitesse de réaction avec plusieurs contaminants de l'ordre de 10^6 à $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [48]. De plus, les $\cdot\text{OH}$ ont une durée de vie courte, estimée à quelques nanosecondes [56], et peuvent donc être auto-éliminés du système de traitement.

Le pK_a du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH} / \text{O}^-$) étant égal à 11,9 [57], cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($\cdot\text{OH}$) pour des valeurs de pH inférieures à 11,9. Ces oxydants puissants, relativement simples à générer et à manipuler sont aussi des espèces extrêmement réactives. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées :

- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Ne pas être toxiques pour le milieu aquatique.
- Ne pas être corrosifs pour les équipements.

- Être le plus rentable possible.

Tab. II.2 Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques [2].

Oxydant	Pouvoir oxydant, Oxydant E ⁰ (V/NHE)
F ₂	3,03
·OH	2,80
O·	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂ (milieu acide)	1,78
HO· ₂	1,70
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

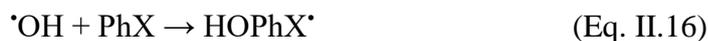
II.7.1 Réactivité des radicaux hydroxyle

Les radicaux hydroxyle sont susceptibles de réagir sur les composés organiques (RH ou PhX), Organométalliques et minéraux par les trois modes de réaction suivants [58] :

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



- b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation) :



- c) Transfert d'électron (oxydo-réduction) :



Parmi ces réactions, celles d'addition sur un squelette aromatique ont lieu avec des constantes de vitesse de l'ordre de $10^8 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

II.7.2 Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyle et les composés organiques

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage, qui correspond à la réaction entre les radicaux hydroxyle et le substrat S, est régie par une loi cinétique de deuxième ordre :



$$\frac{-d(\text{S})}{dt} = K_s [\text{HO}\cdot] [\text{S}] \quad (\text{Eq. II.20})$$

La valeur des constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyle et les composés aliphatiques est généralement compris entre 10^6 et $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ alors que celles entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés aromatiques sont comprises entre 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [31]. La valeur de la constante cinétique de réaction peut varier aussi en fonction de l'éventuelle présence de groupements activants ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) ou désactivants ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$) [59]. Le tableau (II.3) donne des exemples de constantes cinétiques entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques.

Tab. II.3 Constantes de vitesse de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux [60].

Composé	Substituant	$K_{\cdot\text{OH}} (\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1})$
Benzène	-H	$7,8 \cdot 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \cdot 10^9$
Nitrobenzène	$-\text{NO}_2$	$3,9 \cdot 10^9$
Aniline	$-\text{NH}_2$	$15 \cdot 10^9$
Acide benzoïque	$-\text{COOH}$	$4,3 \cdot 10^9$
Phénols	$-\text{OH}$	$14 \cdot 10^9$
Acide oxalique	$-\text{OH}$	$1,4 \cdot 10^9$
Acide formique	$-\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^9$
Acide acétique	$-\text{OH}$	$2 \cdot 10^9$

A partir du tableau ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques ;
- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$) ;
- Le radical hydroxyle présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation.

II.8 Travaux antérieurs sur la dégradation des colorants par Electro-Fenton

La faisabilité technique des POAEs pour dégrader diverses classes de composés organiques persistants à des teneurs distinctes et dans différentes matrices a été prouvée par l'obtention de taux de dégradation élevés.

Les chercheurs se sont principalement concentrés sur l'application des processus EF pour l'assainissement des eaux usées synthétiques généralement contaminées par un colorant, un pesticide ou un produit pharmaceutique à l'échelle du laboratoire.

On prend comme exemple pour la dégradation des colorants :

L'élimination électrochimique d'une solution synthétique contenant 190 mg. L⁻¹ de colorant Novacron Blue (NB) qui a été étudiée par le procédé Electro-Fenton en utilisant une cathode O₂ à diffusion gazeuse en feutre de carbone pour produire in situ du peroxyde d'hydrogène par réduction d'oxygène. L'effet des conditions opératoires (concentration en Fe²⁺, le courant appliqué et le pH de la solution) a été étudié. Les résultats ont clairement montré que le NB et ses produits peuvent être efficacement dégradés par les radicaux [•]OH produits par la réaction entre les ions Fe²⁺ et le H₂O₂ électro-généré in situ à la cathode O₂ à diffusion gazeuse en feutre de carbone. Après 4h d'électrolyse, l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) n'était que de 34 % lorsqu'aucun ion ferreux n'était ajouté aux solutions, tandis que la présence d'ions ferreux améliorait considérablement l'élimination de la DCO à plus de 90 % [61].

L'étude suivante portera sur l'oxydation du colorant azoïque Sunset Yellow FCF (qui est largement utilisé comme colorant dans les industries alimentaires et pharmaceutiques courantes) dans des solutions aqueuses avec réactif de Fenton électro généré (H₂O₂/Fe²⁺). La progression de l'oxydation du colorant azoïque Sunset Yellow FCF par le réactif de Fenton électro-généré a été contrôlée par UV-Visible mesures d'absorption, de demande chimique en oxygène (DCO) et HPLC. Les résultats obtenus sous l'optimum paramètres opérationnels (solution aqueuse de Na₂SO₄ 0,05 M de pH 3 contenant 0,1 mM de FeSO₄ a montré que la décoloration complète (100%) et une minéralisation importante (environ 97 %) du colorant azoïque Sunset Yellow FCF a été obtenue par électro- Oxydation de Fenton pendant 120 min [62].

La voie de dégradation de l'Acid Orange 7 (AO7) par le procédé Electro-Fenton a été étudiée utilisant une cathode en feutre de carbone. L'élimination du COT d'AO7 a atteint 96,2 % après 8 h de traitement avec la solution optimale appliquée densité de courant à 8,3 mA.cm⁻² et concentration de catalyseur de 0,2 mM. La toxicité de la solution traitée augmente rapidement jusqu'à sa valeur la plus élevée au début de l'électrolyse (quelques

minutes), correspondant à la formation de composés aromatiques toxiques intermédiaires tels que la 1,2-naphtaquinone (NAPQ) et 1,4-benzoquinone (BZQ). Ensuite, la formation ultérieure d'acides carboxyliques aliphatiques à chaîne courte comme acide acétique, acide formique, avant la minéralisation complète, conduit à une solution non toxique après 270 min pour 500 mL d'AO7 (1 mM) [63].

L'efficacité du procédé électro-Fenton a été examinée pour éliminer le colorant azoïque Acid Red 18 à partir de solutions aqueuses. Dans cette étude expérimentale, un réacteur avec un volume utile de 500 mL et 2 électrodes en fer ont été utilisées. Les facteurs affectant l'élimination du colorant (pH, intensité de courant, concentration de peroxyde d'hydrogène, concentration initiale de colorant, type et concentration d'électrolyte support, distance entre les électrodes et temps) ont été examinés. Les résultats ont révélé que les paramètres considérés affectaient l'efficacité du procédé. Les taux maximum d'efficacité d'élimination du colorant Acid Red 18 dans des conditions de traitement optimales (pH = 3, tension de 30 V, concentration de peroxyde d'hydrogène de 1 ml/L, concentration d'électrolyte de 100 mg/L, et distance des électrodes de 1 cm les unes des autres) dans des solutions synthétiques et réelles (eaux usées de l'usine de tricot de laine d'Asie) se sont avérées être de 99,9 % ± 0,2 % et 90,5 % ± 1,7 %, respectivement [64].

La technique Electro-Fenton a été utilisée pour étudier la décoloration de la solution de colorant azoïque rouge carmoisine. Du graphite de carbone (cathode) et des électrodes de platine (anode) ont été utilisées pour obtenir une efficacité de décoloration optimale. L'effet de la concentration de Fe^{2+} et la densité actuelle a été examiné. Les résultats ont montré qu'avec 200 mA.cm⁻² de courant d'électrolyse et 0,2 mM de Fe^{2+} à pH = 3 ; 93% de décoloration l'efficacité a été atteinte en 60 min [65].

II.9 Procédés liés à l'Electro-Fenton

En fonction de la nature des modifications, les processus liés à l'EF peuvent être divisés en deux catégories : (1) processus EF modifiés et (2) processus EF hybrides. Dans le processus EF modifié, de légères modifications pour le processus EF conventionnel ont été faites soit pour améliorer l'efficacité du processus ou pour réduire les coûts. Peroxi-coagulation (PC), ferred-Fenton (FF) et anodique-Fenton (AF) sont les meilleurs exemples de tels procédés modifiés.

Dans le processus hybride-EF, de l'énergie supplémentaire est ajoutée au système EF pour améliorer les performances. Les procédés Sono-EF (SEF) et photo-EF (PEF) sont les meilleurs exemples de procédés hybrides-EF [66].

L'ajout d'ultrasons ou de la lumière UV améliore l'efficacité du traitement EF en générant des radicaux supplémentaires issus de la décomposition de H_2O_2 et du phénomène de cavitation acoustique, en améliorant le taux de régénération des ions ferreux et en réduisant la passivation d'électrode (cas de SEF) par le nettoyage continu avec de l'énergie ultrasonore [57,67]. Le procédé bio-EF (BEF) est une autre version d'un hybride-EF processus dans lequel l'énergie générée par un processus bioélectrochimique tel que l'utilisation des piles à combustible microbiennes comme énergie d'entrée dans le processus EF. Un autre type de processus BEF consiste à un couplage séquentiel entre EF et la dégradation biologique, dans lequel le processus EF peut constituer une étape de pré-traitement ou de post-traitement [66,68,69].

II.9.1 Couplage avec la photoélectrocatalyse

Photoélectrochimique-EF est un système auto-alimenté où l'électricité générée par des piles à combustible photocatalytiques (PFCs) est utilisées pour alimenter le processus EF [70]. Les PFCs impliquent la photo-excitation des électrons sur les surfaces de l'anode photoactive, créant des trous excités qui interagissent avec H_2O/OH^- pour produire $\cdot OH/O_2^{\cdot -}$ et des électrons excités qui réduisent O_2 en H_2O_2 [71]. La photocatalyse couplée PECs-EF utilisant une photoanode / cathode et EF a été signalée comme dégradant diverses classes de polluants [72].

Il a été rapporté que le PEC-PEF utilisant une photoanode en TiO_2 décorée de Pt et une cathode à diffusion d'air peut améliorer l'efficacité de la dégradation des polluants organiques et des colorants textiles grâce à l'élimination du COT. L'efficacité suivant la séquence PEC (80%) < EF (87%) < PEC-PEF (97%) [66,73].

II.9.2 Couplage avec les ultrasons (sono-EF)

La sonolyse utilise une irradiation par ultrasons pour générer $\cdot OH$ via la pyrolyse de l'eau. La sonolyse/EF assistée par ultrasons (sono-EF) implique la sonification du système EF. Donc, l' H_2O_2 et $\cdot OH$ supplémentaires sont générés par sonolyse Eqs. (II.21 et II.22) En plus de $\cdot OH$ formé par la réaction de Fenton [74].



La destruction accélérée du 4,6-dinitro-o-crésol et de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique a été atteinte par sono-EF par rapport à EF, alors qu'aucune amélioration n'a été observée pour la dégradation d'azobenzène [57]. La dégradation ac-

crue du 4-chlorophénol a été rapportée pour sono-EF, atteignant une élimination > 99,9 % par rapport à 83 % et 1,85 % obtenus avec EF et sonolyse seule [66,75].

II.9.3 Perspective économique et enjeux des procédés couplés

Les procédés couplés ont des coûts d'exploitation élevés par rapport à l'EF seul, ce qui comprend l'entretien et la consommation d'énergie de la lampe UV ou de l'utilisation des ultrasons pour l'irradiation/ultrasons. Cependant, en utilisant une source naturelle de lumière solaire (énergie solaire) comme dans SPEF minimise l'énergie et les coûts d'exploitation du PEF, donc le SPEF et les PFC à énergie solaire. Ils sont techniquement et économiquement plus efficaces que les EF seuls. On prend comme exemple, la consommation d'énergie pendant le traitement PEF et SPEF de la solution de colorant Acid Blue démontrant l'efficacité de la SPEF [76].

Références bibliographiques

- [1] M.A. Oturan, J.J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 ; 2014 : pp.2577–2641.
- [2] S. Bouafia Chergui, Dégradation des colorants textiles par procédé d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse en cotutelle. Université Paris-Est (France) et Saad Dahlab (Algérie). (2010).
- [3] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9 ; 1987 : pp.335–352.
- [4] H. Suty, C. De Traversay, M. Cost, Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Sci. Technol.* 49 ; 2004 : pp.227–233.
- [5] M.N. Chong, A.K. Sharma, S. Burn, C.P. Saint, J. Clean. Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment. *Prod.* 35; 2012 : pp.230–238.
- [6] A. Mallakin, B. J. McConkey, G. Miao, B. Mckibben, V. Snieckus, D. G. Dixon, B. M. Greenberg, Impacts of structural photomodiration on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products, *Ecotox. Environ. Safe.*, 43 ; 1999 : pp.204-212.
- [7] W. A. Korfmacher, D. F. Natusch, D. R. Taylor, G. Mamantov, E. L. Wehry, Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, 207 ; 1980 : pp.763-765.
- [8] A. Benaïssa-Kacem Chaouche, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat. Université de Canstantine (Algérie). (2011).
- [9] S. Guittonneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environmental Technology Letters*, 9 ; 1988 : pp.1115-1128.
- [10] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93 ; 1993 : pp.671-698.
- [11] R. Venkatadri, R. W. Peters, *Chemical Oxidation technologies: Ultra* (1993).

- [12] W. L. Miller, D. R. Kester, Hydrogen peroxide measurement in seawater by (parahydroxyphenyl) acetic acid dimerization, *Anal. Chem.*, 60 ; 1988 : pp.2711-2715.
- [13] G. R. Peyton, Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies, Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., eds, Lewis Publi, Chelsa M.I., 1990 : pp.313-362.
- [14] W. Z. Tang, H. An, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 31 ; 1995(a) : pp.4171-83.
- [15] W. Z. Tang, H. An, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 1995(b) : pp.4158-70.
- [16] C. Y. Chang, C. Y. Chiu, S. J. Lee, W. H. Huang, Y. H. Yua, H. T. Liou, Y. Kuc Y, J. N. Chen, Mass transfer aspect of ozone absorption and decomposition in aqueous solution with ultraviolet radiation, *Toxicological & Environmental Chemistry*, Vol 57 ; 1996 : pp.37-52.
- [17] W. H. Glaze, J. H. Kang, Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 ; 1989 : pp.1573-1580.
- [18] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complex in homogeneous aqueous solutions, *Wat Res*, 13 ; 1999 : pp.2929-2936.
- [19] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A. R. Fernandez-Alba, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere*, 50 ; 2003 : pp.71-78.
- [20] E. Brillas, J. Casado, E. Mur, Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbone-PTFE O₂-fed cathode, *J Electrochem Soc*, 143 ; 1996 : pp49-53.
- [21] M. A. Oturan, J. Peitron, P. Chartrin, A. J. Acher, Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by Electro-Fenton Method, *Environ Sci Method*, 34 ; 2000 : pp.3474-3479.
- [22] C. Cominellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 ; 2008 : pp.769-776.
- [23] C. Barrera-Díaz, P. Cañizares, F.J. Fernández, R. Natividad, M.A. Rodrigo, Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. *J.Mex. Chem. Soc.* 58 ; 2014 : pp.256-275.
- [24] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16 ; 2014 : pp.1182-1203.

- [25] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35 ; 2006 : pp.1324–1340.
- [26] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 109 ; 2009 : pp.6541–6569.
- [27] E. Brillas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA Light as Catalysts. *Port. Electrochim. Acta* 26 ; 2008 : pp.15–46.
- [28] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202 ; 2017 : pp.217–261
- [29] H.J.H. Fenton, LXXIII. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 65 ; 1894 : pp.899–910.
- [30] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci.* 147 ; 1934 : pp.332–351.
- [31] E. Brillas, I. Sires, M. A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 ; 2009: pp.6570–6631.
- [32] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Appl. Catal. B: Environ.* 72 ; 2007 : pp.382–394.
- [33] A. El-Ghenymy, R.M. Rodríguez, C. Arias, F. Centellas, J.A. Garrido, P.L. Cabot, E. Brillas, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air-diffusion cathode. *J. Electroanal. Chem.* 701; 2013 : pp.7–13.
- [34] L. Labiadh, M.A. Oturan, M. Panizza, N.B. Hamadi, S. Ammar, Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *J. Hazard. Mater.* 297 ; 2015 : pp.34–41.
- [35] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. *Appl. Catal. B: Environ.* 162 ; 2015 : pp.34–44.

- [36] H.T. Madsen, E.G. Søgaaard, J. Muff, Reduction in energy consumption of electrochemical pesticide degradation through combination with membrane filtration. *Chem. Eng. J.* 276 ; 2015 : pp.358–364.
- [37] V. Orescanin, R. Kollar, K. Nad, I.L. Mikelic, S.F. Gustek, Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes. *J. Environ. Sci. HealthPt. A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 48 ; 2013 : pp.1543–1547.
- [38] Y. Fan, Z. Ai, L. Zhang, Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 176 ; 2010 : pp.678–684.
- [39] M.M. Ghoneim, H.S. El-Desoky, N.M. Zidan, Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination* 274 ; 2011 : pp.22–30.
- [40] A. Thiam, M. Zhou, E. Brillas, I. Sirés, Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 ; 2014 : pp.116–125.
- [41] A. Thiam, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 290 ; 2015 : pp.34–42.
- [42] S. Garcia-Segura, E.B. Cavalcanti, E. Brillas, Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photo Electro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Appl. Catal. B: Environ.* 144 ; 2014 : pp.588–598.
- [43] V.S. Antonin, S. Garcia-Segura, M.C. Santos, E. Brillas, Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. *J. Electroanal. Chem.* 747 ; 2015 : pp.1–11.
- [44] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal.Today* 147 ; 2009 : pp.1–59.
- [45] D. Mansour, F. Fourcade, N. Bellakhal, M. Dachraoui, D. Hauchard, A. Amrane, Biodegradability Improvement of Sulfamethazine Solutions by Means of an Electro-Fenton Process. *Water Air Soil Pollut.* 223 ; 2012 : pp.2023–2034.
- [46] A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, E. Simon, F. Garcia-Ochoa, Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *J. Hazard. Mater.* 146 ; 2007 : pp.595–601.
- [47] F.C. Moreira, J. Soler, A. Fonseca, I. Saraiva, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P.Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. *Appl. Catal. B: Environ.* 182 ; 2016 : pp.161–171.

- [48] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, J. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ in Aqueous Solution. Phys. Chem. Ref. Data 17 ; 1988 : pp.513–886.
- [49] R.E. Meeker, inventors. Stabilization of hydrogen peroxide. Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. United States Patent 3208825 A. 1965.
- [50] R. Salazar, S. Garcia-Segura, M.S. Ureta-Zañartu, E. Brillas, Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. Electrochim. Acta 56 ; 2011 : pp.6371–6379.
- [51] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E.Brillas, Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. Water Res. 42 ; 2008 : pp.499–511.
- [52] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. Appl.Catal. B: Environ. 160–161 ; 2014 : pp.492–505.
- [53] O. García, E. Isarain-Chávez, S. Garcia-Segura, E. Brillas, J.M.Peralta-Hernández, Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Processes Using a Pre-pilot Plant. Electrocatalysis 4 ; 2013 : pp.224–234.
- [54] D. R. Merouani. Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse en cotutelle entre l'université de Lille (France) et l'université de Mostaganem (Algérie). (2011).
- [55] W.M. Latimer, Oxidation Potentials, 2nd ed., Prentice-Hall, New York, United States, 1952.
- [56] E.G. Janzen, Y. Kotake, R.D. Hinton, Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. Free Radic. Biol. Med. 12 (1992) 169–173.
- [57] M.A. Oturan. 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-Comté, Besançon ; 2007 : pp.306-347.
- [58] G.V.Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17 ; 1988 : pp.513-886.
- [59] M. S. A. yahya, Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones. Université Mohammed V (Maroc) (2016).

- [60] S. Hammami, Etude de la dégradation des colorants de textile par les Procédés d'Oxydation Avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Paris Est Marne la Vallée (France) et Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie) (2008).
- [61] F. E. F. Rego, A. M. S. Solano, I. C. de C. Soares et al, Application of Electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. *J. Env Chem Eng.* 2 ; 2014 : pp.875-880.
- [62] M. M. Ghoneim, H. S. EL-Desoky, N. M. Zidan, Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination* 274 ; 2011 : pp.22-30.
- [63] T. X. H. Le, T. V. Nguyen, Z.A Yacouba et al, Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes : Toward an optimization of Electro-Fenton treatment. *Chem* 161 ; 2016 : pp.308-318.
- [64] M. Malakootian, A. Moridi, Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions. *Process safety and Environment Protection.* 2017 (111): pp 138-147.
- [65] A. Wakrim, Z. Zaroual, S. El Ghachtouli, J. Jamal Eddine and M. Azzi, Treatment and degradation of azo dye waste industry by Electro-Fenton Process. *Phys. Chem. Res* 10 ; 2022 : pp.495-504.
- [66] P V. Nidheesh. S O. Ganiyu. C A. Martínez-Huitle. E. Mousset. H O. Vargas, et al.. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol*, 2022.
- [67] P. V. Nidheesh. M. H. Zhou. M. A. Oturan. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197 ; 2018 : pp.210–227.
- [68] H. Olvera-Vargas. T. Cocerva. N. Oturan. D. Buisson. M.A. Oturan. Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol. *J. Hazard. Mater*, 319 ; 2016a : pp.13–23.
- [69] O. Ganzenko. C. Trelu. S. Papirio. N. Oturan. D. Huguenot. E.D. van Hullebusch. G. Esposito. M.A. Oturan. Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological-advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 ; 2018 : pp.20283–20292.
- [70] S.O. Ganiyu. C.A. Martínez-Huitle. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications. *Curr. Opin. Electrochem*, 22 ; 2020 : pp.211–220.
- [71] J. Bai. R. Wang. Y. Li. Y. Tang. Q. Zeng. L. Xia. X. Li. J. Li. C. Li. B. Zhou. A solar light driven dual photoelectrode photocatalytic fuel cell (PFC) for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *J. Hazard. Mater*, 311 ; 2016 : pp.51–62.

[72] E. Mousset. L. Quackenbush. C. Schondek. A. Gerardin-Vergne. S. Pontvianne. S. Kmiotek. M.N. Pons. Effect of homogeneous Fenton combined with 45 electron transfer on the fate of inorganic chlorinated species in synthetic and reclaimed municipal wastewater. *Electrochim. Acta*, 334 ; 2020 : 135608.

[73] L.C. Almeida. B.F. Silva. M.V.B. Zanoni. Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: Kinetics study and oxidation pathway. *Chemosphere* 136 ; 2015 : pp.63–71.

[74] P. Menon. T.S. Anantha Singh. N. Pani. P.V. Nidheesh, P.V. Electro-Fenton assisted sonication for removal of ammoniacal nitrogen and organic matter from dye intermediate industrial wastewater. *Chemosphere*, 269 ; 2021 : 128739.

[75] R. Nazari. L. Rajić. Y. Xue. W. Zhou. A.N. Alshawabkeh. Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution by Sono-Electro-Fenton Process. *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 ; 2018 : pp.9214–9230.

[76] R. Salazar. J. Gallardo-Arriaza. J. Vidal. C. Rivera-Vera. C. Toledo-Neira. M.A. Sandoval. L. Cornejo-Ponce. A. Thiam. Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current. *J. Sol. Energy*, 190 ; 2019 : pp.82–91.

Chapitre III

III. Catalyseurs étudiés (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré)

Au cours des dernières décennies, les procédés d'oxydation avancée ont souvent été utilisés seuls ou combinés avec d'autres techniques, pour l'assainissement des polluants des eaux souterraines et de surface. L'application hétérogène des processus d'oxydation avancée électrochimique est particulièrement utile en raison de son efficacité et sécurité environnementale. Parmi ces procédés, l'Electro-Fenton se distingue comme celui dans lequel la catalyse a été largement appliquée. Ainsi, ce chapitre introduit des généralités sur le fer et ces minerais (pyrite et hématite) utilisés, mettant en évidence les avancées récentes dans leurs utilisations. De plus le catalyseur « sulfate de fer » récupéré du Complexe Sidérurgique SIDER el Hadjar (Annaba-Algérie) qui a été testé dans ce travail.

III.1 Généralités sur le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole (Fe) et de numéro atomique « 26 ». Le noyau de l'atome de fer est l'isotope 56 le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée [1]. Cet élément se présente majoritairement sous deux états d'oxydation, le fer ferreux (Fe(II)) et le fer ferrique (Fe(III)), qui entrent dans la composition d'un grand nombre de minéraux de type (oxyhydr) oxydes, carbonates, phosphates et sulfures. [2,3]

III.1.1 Utilisations des minerais de fer

Le minerai de fer est la matière première de la fonte de première fusion, qui est elle-même la matière première principale de l'acier. Presque 98% de tout le minerai de fer expédié dans le monde est utilisé pour produire du fer ou de l'acier, qui est l'un des métaux les plus utiles au monde [4]. Les produits issus du minerai de fer peuvent être classés selon leur nuance, leurs propriétés métallurgiques, et leur teneur en sous-produits [5].

III.1.2 Différents minerais de fer dans le monde

Il existe à travers le monde un nombre important de roches contenant du minerai de fer. Plus de 300 minéraux contiennent du fer, mais les principales sources de minéraux de minerai de fer utilisé pour fabriquer de l'acier ne dépasse pas cinq : l'hématite, magnétite, goethite, sidérite et de pyrite, avec une composition minérale indiquée au tableau III.1 [5].

Tab. III.1 Les minéraux contenant des fers économiquement importants [5].

	Hématite	Magnétite	Goethite	Sidérite	Pyrite
Nom chimique	Oxyde de fer	Oxyde de fer ferreux	Oxyde de fer hydraté	Carbonate de fer	Sulfure de fer
Formule chimique	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	HFeO ₂	FeCO ₃	FeS ₂
Fe (% en poids)	69,94	72,36	62,85	48,2	46,55
Couleur	Acier gris au rouge	Gris foncé à noir	Jaune ou brun presque noir	Blanc au gris verdâtre au noir	Pâle laitonné jaune
Cristal	Hexagonal	Cubique	Orthorhombique	Hexagonal	Cubique
Densité	5,24	5,18	3,3-4,3	3,83-3,88	4,95-5,10
La dureté Mohs	6,5	6	5-5,5	3,5-4	6-6,5
Point de fusion (°C)	1565	1600	-	-	-

III.2 La pyrite

III.2.1 Généralités sur la pyrite

La pyrite (FeS₂) est présente dans plusieurs sédiments et gisements hydrothermaux, c'est l'un des minéraux sulfurés les plus courants et semi-conducteurs non toxiques trouvés sur terre [6]. On rencontre ce minéral dans différents types d'environnements géologiques, tels que les veines hydrothermales, les milieux sédimentaires ou les roches métamorphiques. La découverte de la pyrite a été attribuée à Dioscoride, médecin, pharmacologue et botaniste grec autour de l'an 50. Le nom de ce minéral provient du grec pyritēs qui signifie « pierre à feu » [7]. Ce nom lui aurait été attribué à cause des étincelles produites par la pyrite en cas de choc [3].

Selon les estimations, environ 5 millions de tonnes de pyrite se forment chaque année dans les océans [8]. Selon Berner, (1970), il s'agirait du principal puits de fer et de soufre dans les environnements marins. La pyrite est le sulfure de fer à la plus forte stabilité d'un

point de vue thermodynamique [9]. Cette stabilité pourrait être une des raisons pour lesquelles la pyrite est le sulfure de fer le plus abondant sur la surface de la Terre [3,10]. La pyrite possède la double propriété de surface d'hydrophilie et hydrophobicité dans des milieux avec des valeurs de pH différentes [11]. Pour cette raison, les pyrites naturelles et synthétisées ont été utilisées pour éliminer les polluants organiques dans le procédé Fenton en raison de leur potentiel catalyseur [12,13]. Cependant, peu d'études ont été menées utilisant la pyrite pour le traitement Electro-Fenton hétérogène des eaux polluées. Parmi eux : Barhoumi *et al* ont rapporté que la lévofloxacin, un antibiotique fluoroquinolone à large spectre, était dégradé avec succès par Electro-Fenton hétérogène à l'aide d'un catalyseur minéral de pyrite provenant d'une mine à Jendouba (Tunisie) [14].

La Chine représente le principal pays importateur avec une importation d'environ 376 000 tonnes, ce qui représente 45 % des importations mondiales totales. La Chine connaît également la croissance la plus rapide en termes d'importations de pyrites de fer non torréfiées. En valeur, la Chine (47 millions de dollars) constitue le plus grand marché d'importation de pyrites de fer non torréfiées dans le monde, représentant 65 % des importations mondiales [15].

III.2.2 Structure de la pyrite

La pyrite est un disulfure de fer (II) avec une structure cubique à faces centrées de type NaCl, les groupes S₂²⁻ sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes du cube, et les atomes Fe^{II} à faible spin sont situés aux coins et aux centres des faces. La disposition des haltères disulfure est telle que la structure, bien que cubique, a une symétrie relativement faible, groupe d'espace Pa₃. La structure a 3 volets axes le long des directions [111] et axes doubles le long des directions [100]. La double symétrie signifie que les axes de zone [100], [010] et [001] (équivalents aux axes cristallographiques a, b et c) ne sont cristallographiquement pas interchangeables entre eux par une simple rotation de 90° comme dans cubes simples. L'un des résultats de cette structure est que la pyrite, ainsi que plusieurs autres minéraux, présente une chiralité. Ainsi Guèvremont *et al* ont démontré qu'il existe des différences significatives dans la sensibilité de la pyrite à l'oxydation des plans (100) et (111). Cette chiralité de la pyrite a été théoriquement exploitée dans l'implication de la pyrite dans l'adsorption de molécules organiques et, par conséquent, dans les synthèses prébiotiques impliquées dans les origines de la vie [15].

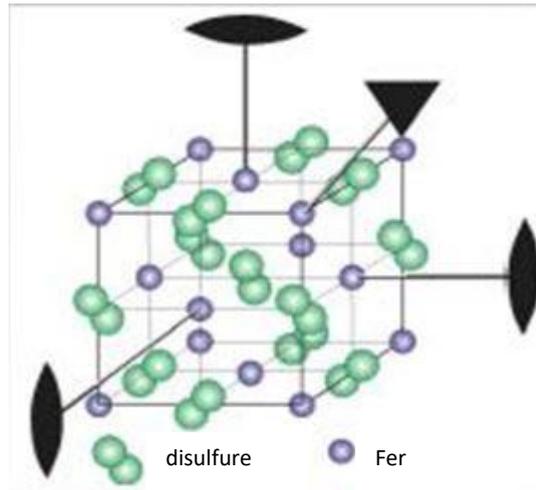


Fig. III.1 Structure cristallographique de la pyrite [15].

III.2.3 Les risques de la pyrite

La pyrite de fer est instable à la surface de la Terre : la pyrite de fer exposée à l'air et à l'eau se décompose en oxydes de fer et en sulfate. Ce processus est accéléré par l'action des bactéries *Acidithiobacillus* qui oxydent la pyrite pour produire du fer ferreux et du sulfate. Ces réactions se produisent plus rapidement lorsque la pyrite est en cristaux fins et en poussière, ce qui est la forme qu'elle prend dans la plupart des opérations minières.

Parmi les dangers que représente la pyrite on peut citer :

- Drainage acide : le sulfate libéré par la décomposition de la pyrite se combine avec l'eau, produisant de l'acide sulfurique, entraînant un drainage rocheux acide.

Un exemple de drainage rocheux acide causé par la pyrite est le déversement des eaux usées de la mine Gold King en 2015 (Fig. III.2).

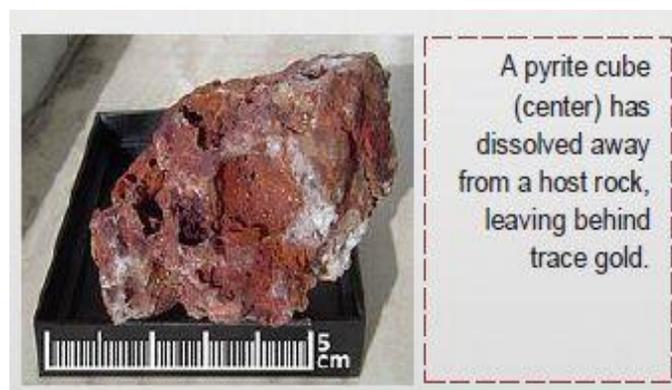


Fig. III.2 Exemple de drainage acide causé par la pyrite [15].

- Explosions de poussière : L'oxydation de la pyrite est suffisamment exothermique pour que les mines de charbon souterraines dans les veines de charbon à haute teneur en soufre aient parfois eu de sérieux problèmes de combustion spontanée dans les zones épuisées de la mine.

La solution consiste à sceller hermétiquement les zones exploitées pour exclure l'oxygène. Dans les mines de charbon modernes, de la poussière de calcaire est pulvérisée sur les surfaces de charbon exposées pour réduire le risque d'explosion de poussière. Cela a l'avantage secondaire de neutraliser l'acide libéré par l'oxydation de la pyrite et donc de ralentir le cycle d'oxydation, réduisant ainsi la probabilité de combustion spontanée. À long terme, cependant, l'oxydation se poursuit et les sulfates hydratés formés peuvent exercer une pression de cristallisation qui peut élargir les fissures dans la roche et entraîner éventuellement l'effondrement du toit [15].

III.2.4 Utilisation de la pyrite

La pyrite est utilisée depuis l'Antiquité pour fabriquer des cuivres (sulfate de fer (II)), produire le dioxyde de soufre, pour des applications telles que l'industrie du papier et la fabrication d'acide sulfurique. Elle a été utilisée comme détecteur de minéraux dans les récepteurs radio au cours des premières années du 20^e siècle ; de plus, ce matériau est un semi-conducteur avec une bande interdite de 0,95 eV. Elle a été proposée comme matériau abondant et peu coûteux dans les panneaux solaires photovoltaïques à faible coût. Une nouvelle utilisation commerciale de la pyrite est comme matériau de cathode dans les piles au lithium non rechargeables.

Parmi d'autres applications de la pyrite comme catalyseur dans les procédés d'oxydation avancée (POA), on peut citer les travaux suivants:

- Hajjahmadia *et al* ont utilisé le procédé Electro-Fenton hétérogène pour tester l'efficacité de cinq minéraux de fer naturels comprennent l'hématite, la magnétite, la sidérite, la limonite et la pyrite comme sources naturelles de fer. Le processus est apparu comme un moyen simple, écologique, rentable pour l'élimination des polluants médicamenteux anticancéreux persistants et pathogènes telle que la Gemcitabine. L'efficacité de dégradation de la Gemcitabine et l'analyse du carbone

organique total atteint respectivement 98,33 % et 78,2 %, dans les conditions optimales après 5h d'électrolyse [16].

- Un procédé Electro-Fenton hétérogène utilisant une pyrite naturelle comme catalyseur solide a été utilisé par Ouiriemmi *et al* pour dégrader l'acide vanillique (VA), l'un des principaux composants phénoliques des eaux usées des moulins à huile. Ce procédé hétérogène présente des avantages par rapport au procédé Electro-Fenton classique tels que les grandes plages de pH de travail, récupération et recyclage du catalyseur et donc réduction des coûts. Les résultats ont montré que VA a été complètement éliminé par la réaction avec des radicaux hydroxyle générés par la réaction de Fenton électro-chimiquement assistée. Un taux de minéralisation de 89,2 % a été atteint avec une dose de pyrite de 1 g. L⁻¹ [17].
- Barhoumi *et al* ont testé la dégradation de la tétracycline en utilisant la méthode hétérogène Electro-Fenton-pyrite et ont comparé les résultats avec la méthode conventionnelle d'Electro-Fenton. La réaction a été réalisée avec un diamant dopé au bore ou anode Pt et cathode en feutre de carbone permettant l'électro-génération de H₂O₂ à partir de la réduction d'O₂. Les résultats montrent une augmentation de la minéralisation de la tétracycline en utilisant comme méthodes : oxydation anodique avec H₂O₂ électro-généré, Electro-Fenton puis Electro-Fenton-pyrite à l'aide de diamant dopé au bore. Le rendement le plus élevé est celui de l'Electro-Fenton-pyrite [18].
- Pyrite-Ti/PbO₂-Electro-Fenton hétérogène à partir de déchets industriels a été utilisé par Sun *et al*, il est considéré comme technologie respectueuse de l'environnement qui fournit une méthode de recyclage avec les déchets traditionnels. L'efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) a atteint 97,70 % [19].

III.3 L'hématite

III.3.1 Généralités sur l'hématite

L'Hématite est la principale source de minerai de fer minéral pour les industries, elle se trouve principalement dans des gisements situés au Brésil, en France, en Italie, au Madagascar et en Afrique du nord. Sa composition est principalement d'oxyde de fer, et parfois d'une légère quantité de titane. Grace à sa couleur rougeâtre, l'hématite tire son nom du mot grec pour du sang « haima ». Lors de sa formation, des cristaux se produisent dans des plaques minces, ainsi que des faisceaux de petites plaques micacés, elle devient for-

tement magnétique lorsqu'elle est chauffée. Sa densité est de 4,9 à 5,3 et son éclat est métallique [5]. Ces dernières années, les oxydes de fer sont considérés comme les plus importants oxydes de métaux de transition. Omniprésents dans la nature et sont faciles à synthétiser, ces matériaux présentent un large éventail de propriétés : magnétiques, optiques et électroniques. L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement.

III.3.2 Structure de l'hématite

La structure de l'hématite a été déterminée par Pauling *et al* en 1925 [20] et révisée par Blake *et al.* en 1970 [21]. Elle montre des propriétés semi-conductrices de type n avec une bande interdite égale à 2.2 eV qui se situe dans la région visible. L'hématite cristallise dans le système trigonal avec un réseau de Bravais rhomboédrique de type corindon et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$. Cette structure doit son nom à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumine). La maille élémentaire contient deux molécules Fe_2O_3 . On peut également adopter une représentation hexagonale pour décrire cette structure qui contient alors six molécules Fe_2O_3 . Ses paramètres de maille hexagonale sont : $a = 5.038 \text{ \AA}$ et $c = 13.772 \text{ \AA}$ (Fig. III.3). Alors que pour la maille rhomboédrique les paramètres de maille sont : $a = 5.4279 \text{ \AA}$ et $\alpha = 55^\circ 16'$ [22].

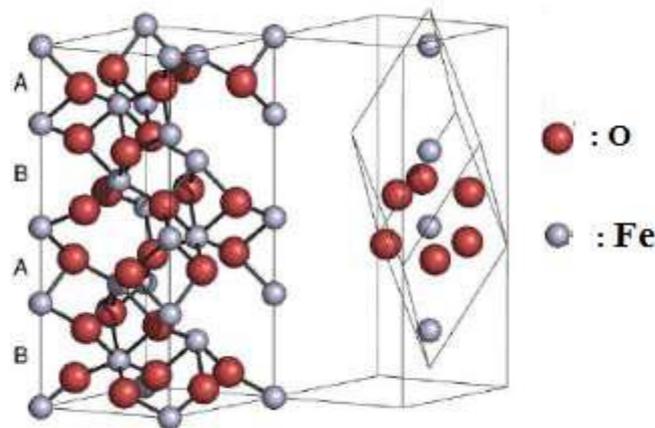


Fig. III.3 Structure cristalline de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(Gauche : maille hexagonale, droite : maille rhomboédrique) [22].

III.3.3 Utilisation de l'hématite

L'utilisation de l'hématite est variée. Elle touche la majorité des domaines de la vie de l'homme avec un gap E_g d'environ 2,2 eV, absorbant 40 % de la lumière soleil, ses caractéristiques la rendent attractive. Elle présente une stabilité chimique sur une large gamme du pH, elle est utilisée pour les applications photocatalytiques [23], magnétiques [24], catalyseur et adsorbants [25] pour la fabrication des colorants pour les céramiques [26].

Parmi d'autres applications de l'hématite comme catalyseur dans les procédés d'oxydation avancée (POA), on peut citer les travaux suivants :

- La méthode Electro-Fenton hétérogène a été utilisée par Hajiahmadi *et al* pour éliminer le Paclitaxel en tant que médicament antinéoplasique. La cathode à base de graphène tridimensionnel (3DG) a été appliquée comme électrode à diffusion gazeuse. Le potentiel de cinq minéraux de fer écologiques et recyclables dérivés de la nature (magnétite, sidérite, hématite, limonite et pyrite) a été étudié. L'intensité du courant de 300 mA, pH 7,0, la concentration de paclitaxel de 3 mg. L⁻¹, la quantité de pyrite de 4,5 g. L⁻¹ et le temps de 120 min étaient les conditions optimales du processus avec une efficacité d'élimination de 99,13 % en présence de Pyrite [27].
- La minéralisation de l'Acid Red 18 (AR18) en milieu aqueux par Electro-Fenton hétérogène a été étudiée par Ben Hafaiedh *et al* avec de la magnétite Fe₃O₄ et de l'hématite Fe₂O₃ nanoparticules comme catalyseurs. Des rendements élevés de minéralisation d'AR18 ont été obtenus avec 81% d'élimination du COT après 180 min d'électrolyse à pH 3,0, 50 mA d'intensité de courant et dans 50 mM de Na₂SO₄ [28].
- Les produits pharmaceutiques sont l'une des catégories les plus signalées de micropolluants anthropiques, qui nécessitent souvent un type d'assainissement spécifique à éliminer dans l'environnement. Une étude par Ghanbari *et al* visait à évaluer le potentiel de dégrader le polluant pharmaceutique paracétamol en milieu aqueux sous ultrasons (US) Electro-Fenton assisté par des nanoparticules de Fe₂O₃ (hématite) comme catalyseur. L'échantillon synthétisé était caractérisé par diverses techniques. La performance des procédés Electro-Fenton (EF) et US a été évaluée séparément et en combinaison dans des conditions optimales. Les résultats ont montré que le procédé Sono-Electro-Fenton (SEF) dans des conditions optimales,

y compris un pH de 5, dosage de catalyseur 0,15 g/L, courant appliqué 230 mA, concentration de polluant initiale 20 mg/L, a entraîné une dégradation de 98,9 % dans les 60 minutes suivant le temps d'électrolyse [29].

III.4 Déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré)

Ces dernières années, l'exploitation des déchets industriels a repris de l'intérêt pour des raisons économiques et environnementales. La valorisation des sous-produits s'inscrit désormais dans le développement durable, elle permet de mettre en valeur l'image éthique des entreprises et d'établir un engagement envers la nature et la société.

La production d'un matériau comme l'acier implique l'utilisation de quantités de matières premières beaucoup plus importantes que l'acier brut produit : l'élément « utile » de valeur économique, le fer, est concentré tout au long du processus tandis que le matériau inutile est renvoyé dans « l'environnement », généralement aux décharges, et est considéré comme déchet [30]. Selon le United States Geological Survey [31], les réserves mondiales de minerai de fer ont été estimées pour 2018 à 170×10^9 tonnes, contenant 84×10^9 tonnes de fer et des ressources à plus de 800×10^9 tonnes de minerai brut contenant plus de 230×10^9 tonnes de fer [32]. On doit préciser que plus on produit plus on pollue, c'est pourquoi la valorisation des déchets permet de profiter des produits réutilisables, de préserver les matières premières et surtout aide à réduire la pollution. C'est dans ce but que nous avons utilisé le coproduit FeSO_4 récupéré des bains acides de fabrication de l'acier (Usine El-Hadjar) comme catalyseur dans le procédé d'oxydation avancée Electro-Fenton pour éliminer le colorant azoïque NET.

Références bibliographiques

- [1] M. M. S. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse présentés en vue de l'obtention du Doctorat de l'université de Toulouse (France) ; 2008 : p 489.
- [2] M. A. A. Schoonen, H. L. Barnes, An approximation of the second dissociation constant for H₂S. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 ; 1988 : pp.649–654.
- [3] C. Baya, Mécanismes d'incorporation des éléments traces dans la pyrite diagénétique. Minéralogie. Thèse présentés en vue de l'obtention du Doctorat de l'université de Sorbonne (France) ; 2021.
- [4] L. Hurst, West and Central African iron ore development and its impact on world prices. *Australian Journal of Agricultural and Resource Economics* 57 ; 2013 : pp.521–538.
- [5] R. Chaabia, Caractérisation physico-chimique et enrichissement des minerais de fer : cas du gisement d'Anini, Sétif-Algérie, Thèse présentés en vue de l'obtention du Doctorat de l'université de Badji Mokhtar Annaba (Algérie) ; 2016.
- [6] S. Mozia. D. Darowna. J. Przepi_orski. A. W. Morawski. 2013. Evaluation of performance of hybrid photolysis-DCMD and photocatalysis-DCMD systems utilizing UV-C radiation for removal of diclofenac sodium salt from water. *Pol. J. Chem. Technol.* 15 ; 2013 : pp.51-60.
- [7] D. Rickard, *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*. (2012) Newnes.
- [8] D. Rickard D, G. W. Luther, Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* 107 ; 2007 : pp.514–562.
- [9] D. J. Vaughan. A. R. Lennie, The iron sulphide minerals: their chemistry and role in nature. *Science Progress.* 75 ; 1991 : pp.371–388.
- [10] M. A. A. Schoonen. H. L. Barnes. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 ; 1991 : pp.1505–1514.
- [11] M. Khabbaz. M. H. Entezari, Degradation of Diclofenac by sonosynthesis of pyrite nanoparticles. *J. Environ. Manag.* 187 ; 2017 : pp.416-423.
- [12] Y. Zhang. K. Zhang. C. Dai. X. Zhou. H. Si. An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 244 ; 2014 : pp.438-445.
- [13] A. Khataee. P. Gholami. M. Sheydaei. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: effect of parameters and intermediate identification. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng* 58 ; 2016 : pp.366-373.

- [14] N. Barhoumi. L. Labiadh. M. A. Oturan. N. Oturan. A. Gadri. S. Ammar. E. Brillas. Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by Electro-Fenton-pyrite process. *Chemosphere* 141 ; 2015 : pp.250-257.
- [15] M. Mahfouz, Introduction to pyrite. TY - BOOK ; 2019.
- [16] M. Hajiahmadi. M. Zareia. A. Khataeb. Introducing an effective iron-based catalyst for heterogeneous Electro-Fenton removal of Gemcitabine using three-dimensional graphene as cathode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 96 ; 2021 : pp.254–268.
- [17] I. Ouiriemmi. A. Karrab. N. Oturan. M. Pazos. E. Rozales. A. Gadri. M. A. Sanromán. S. Ammar. M. A. Oturan. Heterogeneous electro-Fenton using natural pyrite as solid catalyst for oxidative degradation of vanillic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* ; 2017.
- [18] N. Barhoumi. N. Oturan. S. Ammar. A. Gadri. M. A. Oturan. E. Brillas. Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-Fenton with pyrite catalysis. *Environ Chem Lett* ; 2017.
- [19] W. Sun. N. Yu. J. Chen. Z. Gu. J. Wei. Y. Yao. Heterogeneous Ti/PbO₂-Electro-Fenton degradation of aromatic methane dyes using industrial pyrite waste slag as catalyst. *Environmental Science and Pollution Research* ; 2022.
- [20] L. Pauling. S. B. Hendricks. The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc* 47 ; 1925 : pp.781-790.
- [21] R. L. Blake. T. Zoltai, R. E. Hessevick. L. W. Finger, Refinement of hematite crystal structure. *American Mineralogist* 51 ; 1966 : pp123-129.
- [22] O. Bezencent. Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/alpha-Fe₂O₃. Thèse de Doctorat, Université Paris-VI (France) ; 2008.
- [23] T. Lindgren. H. Wang. Beermann. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 71 ; 2002 : pp231-243.
- [24] R. Weisseleder. A. Bogdanov. E. A. Neuwelt. M. Papisov. Long-circulating iron oxides for MR imaging. *Adv. Drug Delivery. Rev.* 16 ; 1995 : pp321-334.
- [25] S. Baruah. S. K. Pal. J. Dutta. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment. *Nanosci. Technol. Asia*, 2 ; 2012 : pp.90-102.
- [26] R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The iron oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrence, Uses", Wiley-VCH ; 1996.
- [27] M. Hajiahmadi. M. Zarei. A. Khataee. An effective natural mineral-catalyzed heterogeneous Electro-Fenton method for degradation of an antineoplastic drug: Modeling by a neural network. *Chemosphere* 291 ; 2022 : p.132810.

[28] N. Ben Hafaiedh. F. Fourcade. N. Bellakhal. A. Amrane. Iron oxide nanoparticles as heterogeneous electro-Fenton catalysts for the removal of AR18 azo-dye. *Environmental Technology*. 41 ; 2020 : pp. 2146-2153.

[29] F. Ghanbari. A. Hassani. S. Wachwek. Z. Wang. G. Matyszczyk. K. Y. A. Lin. M. Dolatabadi. Insights into paracetamol degradation in aqueous solutions by ultrasound-assisted heterogeneous Electro-Fenton process: Key operating parameters, mineralization and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology* 266 ; 2021 : p.118533.

[30] J. P. Birat. *Society, Materials, and the Environment: The Case of Steel*. *Metals*. 10 ; 2020 : p.331.

[31] M W. George, *U. S. Geol. Surv USGS*. (2007).

[32] *Mineral Commodity Summaries*, National Minerals Information Center, U. S. Geol.Surv. 89 ; 2019.

Chapitre IV

IV. Matériels et Méthodes d'analyse

Dans ce chapitre, nous présenterons les réactifs, le dispositif et le protocole expérimental ainsi que les méthodes et les techniques d'analyse utilisés au cours de ce travail de recherche.

IV.1 Réactifs chimiques

Les produits chimiques présentés dans le tableau IV.1, sont utilisés au cours de cette étude sans purification préalable. Ces produits possèdent un degré de pureté très élevé.

Tab. IV.1 Propriétés des produits chimiques utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Masse moléculaire (g /mole)	Marques	Pureté (%)
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	MERCK	95
Sulfate de fer	FeSO ₄ .7H ₂ O	278 ,02	SIGMA_ALDRTCH	≥99
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	142,04	SIGMA_ALDRTCH	≥99
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,185	MERCK	≥99
Sulfate de mercure	HgSO ₄	296,65	MERCK	≥99
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	311,799	MERCK	≥99,5
Noir Eriochrome T	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	461,38	SIGMA_ALDRTCH	99
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34,0147	SIGMA_ALDRTCH	≥99
Acide ascorbique (A.A)	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	SIGMA_ALDRTCH	99
Acide tartrique (A.T)	C ₄ H ₆ O ₆	150,08	PEACHIM	≥99,99

IV.2 Préparation des solutions

IV.2.1 Solution du Noir Eriochrome T (NET)

Durant ce travail, toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée produite par un bidistillateur de marque (Aquatron).

La pesée a été effectuée avec une balance de précision (10^{-5} g) de marque Shimadzu AVW220D.

Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre du type « HANNA instruments » équipé d'une électrode de verre combinée.

Les solutions standards destinées à l'établissement de la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ présentée dans la figure IV.1, ont été obtenues par des dilutions successives à partir d'une solution mère de NET (100 mg.L^{-1}) pour avoir les concentrations de : 10, 25 et 50 mg.L^{-1} .

IV.2.2 Solution de peroxyde d'hydrogène

Une étude de l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène a été faite pour déterminer la concentration optimale nécessaire pour la dégradation du colorant NET. L'effet de H_2O_2 sur la dégradation du colorant NET a été examiné en faisant varier la concentration initiale de H_2O_2 de $1,66 \times 10^{-2}$ à $5,62 \times 10^{-2}$ M.

IV.2.3 Solutions d'analyse de DCO

Les solutions destinées pour l'analyse de DCO ont été préparées comme suit :

IV.2.3.1 Solution de dichromate de potassium (solution de digestion)

Dans une fiole 1000 mL :

Pour la haute gamme ($8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) : $2,4518 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7,998 \text{ g L}^{-1} \text{ HgSO}_4$.

Pour la basse gamme ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) : $0,7355 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7,998 \text{ g L}^{-1} \text{ HgSO}_4$.

IV.2.3.2 Solution d'acide de sulfate d'argent (solution acide)

La solution acide : $6,6 \text{ g d'Ag}_2\text{SO}_4$ dans 1000 mL de H_2SO_4 .

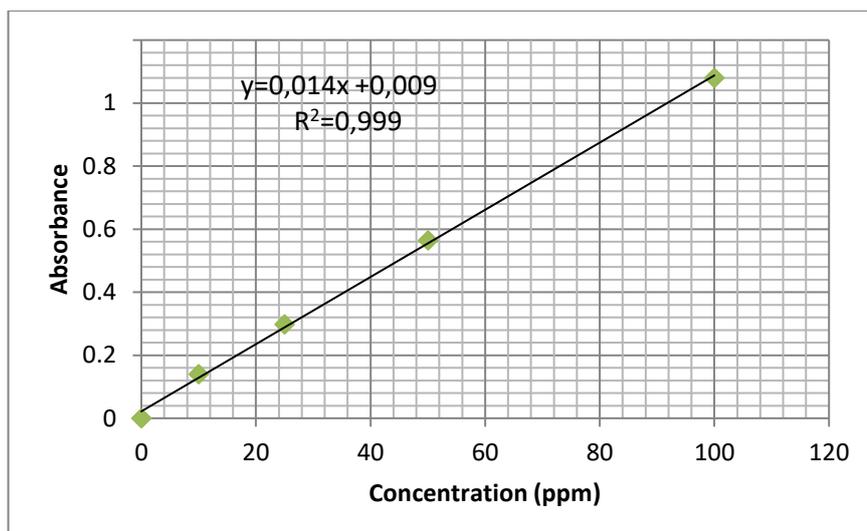


Fig. IV.1 Courbe d'étalonnage du colorant NET

IV.3 Catalyseurs étudiés

Les catalyseurs étudiés dans ce travail sont présentés dans ce qui suit :

IV.3.1 Hématite et Pyrite

L'hématite (Fig. IV.2) et la pyrite (Fig. IV.3) naturelles étudiées dans ce travail comme catalyseurs dans le procédé électro-Fenton proviennent respectivement des monts Anini (Sétif, Algérie) et Ain Barbar (Annaba, Algérie). Les poudres des deux catalyseurs naturels sont d'une granulométrie d'environ 65 μm .



Fig. IV.2 Image représentative de l'hématite



Fig. IV.3 Image représentative de la pyrite

IV.3.2 Sulfate de fer récupéré (déchet valorisé)

Le troisième catalyseur étudié dans le procédé EF est le sulfate de fer récupéré à partir des bains de décapage qui sont des bains acides utilisés dans les industries métallurgiques. Les différents acides tels que HNO_3 , HF , HCl ou H_2SO_4 sont utilisés à cet effet comme liqueur de décapage [1].

Lors du laminage à chaud de différents types d'acier, l'oxygène de l'atmosphère réagit avec le fer à la surface de l'acier pour former une croûte qui est un mélange d'oxydes de fer. La présence d'oxyde à la surface de l'acier étant inacceptable lorsque l'acier est destiné à être ultérieurement formé à froid ou laminé et revêtu, l'élimination de la croûte «Calamite» se fait par immersion du métal dans un bain acide [2].

A l'usage, les acides de décapage s'enrichissent progressivement en ions métalliques et s'appauvrissent en protons. Dans ce cas, l'efficacité du bain de décapage diminue [3]. Le remplacement de l'acide utilisé par un nouvel acide génère des rejets de polluants qui rendent le procédé de traitement moins économique.

Pour l'instant, l'acide sulfurique est le plus couramment utilisé [4]. Le décapage à l'acide sulfurique à 20-25% et à 95-100 °C s'effectue avec dissolution de l'oxyde de fer selon les réactions suivantes :



La récupération du sulfate de fer se fait donc par recristallisation, en diminuant la température du bain de décapage [2].

IV.4 Dispositif et protocole expérimental

Les montages expérimentaux employés dans l'étude de la dégradation du Noir Eriochrome T par les différents procédés d'oxydation avancée : Photolyse et Photo-Fenton (PF) (Fig. IV.4) qui comprennent une chambre noire dans laquelle une cellule cylindrique a été placée, un agitateur magnétique ainsi qu'une lampe UVA (TL-D) $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$ de marque Philips (15W-Hg) qui a été placée d'une hauteur de 10 cm au dessus du réacteur.

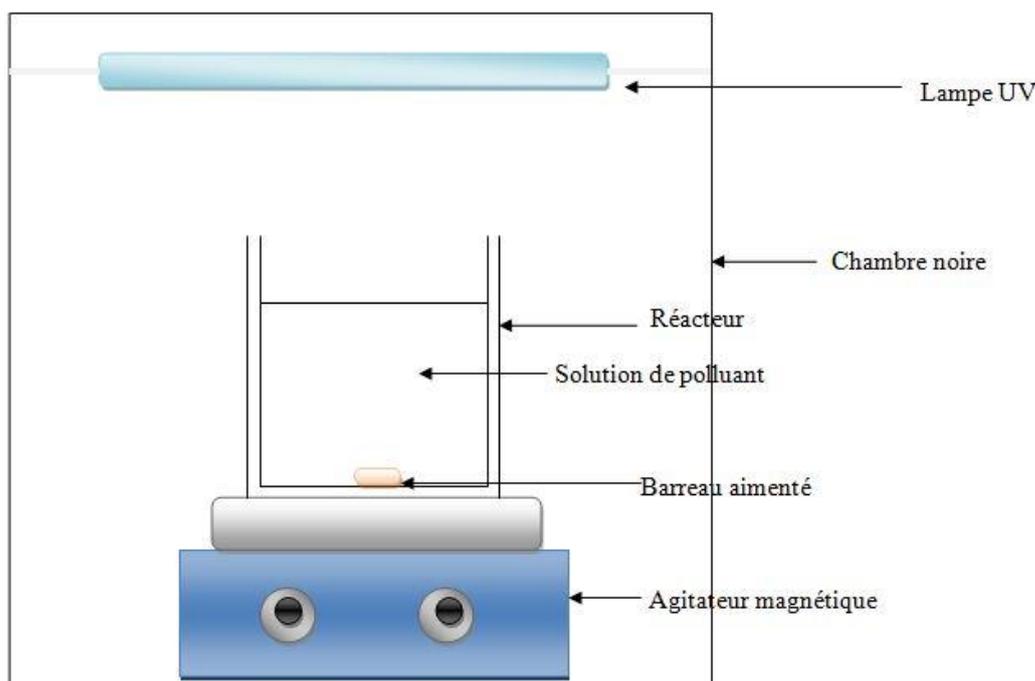


Fig. IV.4 Schéma du montage expérimental de la photolyse et du photo-Fenton

Pour les procédés : Electro-Fenton (Fig. IV.5) Photo-électro-Fenton (PEF) (Fig. IV.6) Sono-électro-Fenton (SEF) (Fig. IV.7) et Sono-Photo-électro-Fenton (SPEF) (Fig. IV.8), comprennent essentiellement une alimentation électrique (VOLTcraft PS 405 Pro) et un réacteur électrochimique non divisé et ouvert, sous la forme d'une cellule cylindrique. L'électrolyse en mode galvano-statique de la solution (200 ml) à température ambiante a été réalisée entre une cathode en feutre de carbone (Carbone Lorraine) et une anode en acier inoxydable de surface géométrique effective de $31,5\text{ cm}^2$. L'intensité du courant a été contrôlée avec un multimètre (métrix MX52). La même lampe UVA a été placée au dessus du réacteur d'une distance fixe de 10cm.

Dans les procédés (SEF) et (SPEF) le dispositif expérimental a été couplé avec le processus ultrason (US) en utilisant un bain ultrason (modèle Bandelin Sonorex type : RK 100 H- 35 kHz).

Les expériences ont été menées en mode batch et la solution a été mélangée en continu par un agitateur magnétique (SCI -LOGEX). Avant de commencer l'expérience, pendant 10 min et tout au long de l'électrolyse, de l'oxygène a été fournie à la solution par barbotage ($0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) d'air comprimé et purifié.

Avant de commencer l'électrolyse, le pH a été ajusté à 3 avec $0,1 \text{ M}$ de H_2SO_4 et qui a été ajouté à la solution du NET contenant Na_2SO_4 comme électrolyte support, une quantité bien définie de catalyseur (minerai d'hématite, sulfate de fer synthétique ou sulfate de fer récupéré), pour le catalyseur naturel (Pyrite) l'ajout de l'acide sulfurique n'était pas nécessaire.

À des intervalles de temps donnés, des échantillons de 5 mL ont été prélevés du réacteur électrochimique afin d'analyser la concentration du NET et sa DCO par spectroscopie UV-Vis immédiatement.

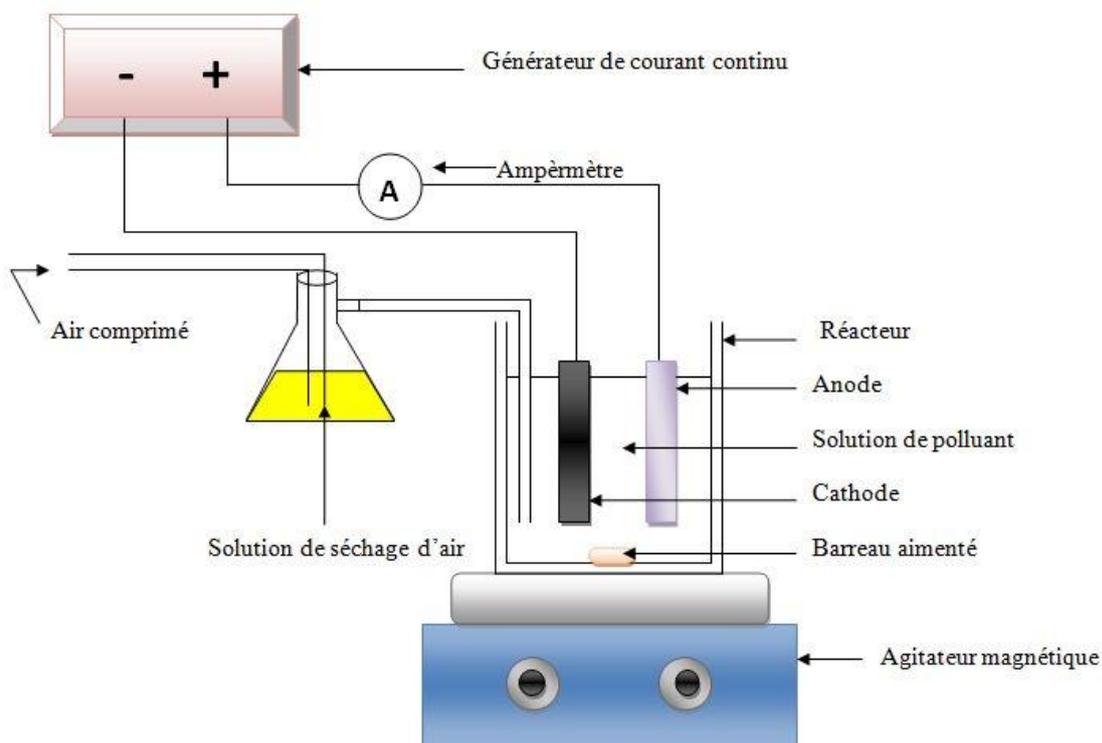


Fig. IV.5 Schéma du montage expérimental de l'Electro-Fenton

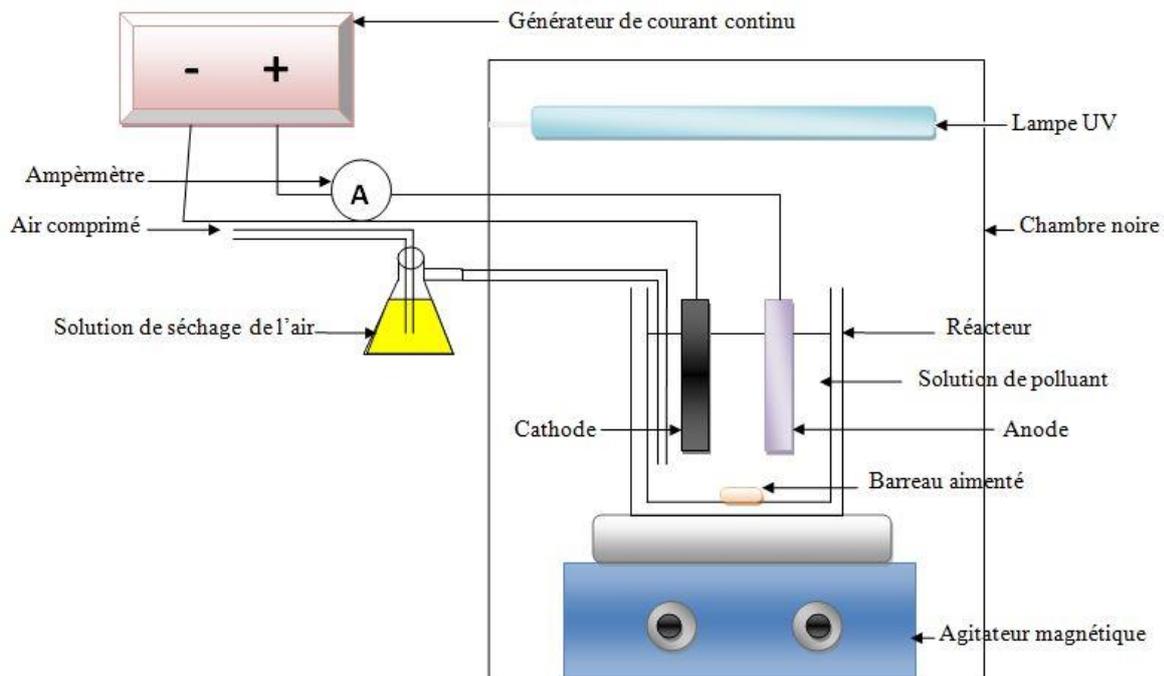


Fig. IV.6 Schéma du montage expérimental du photo-électro-Fenton

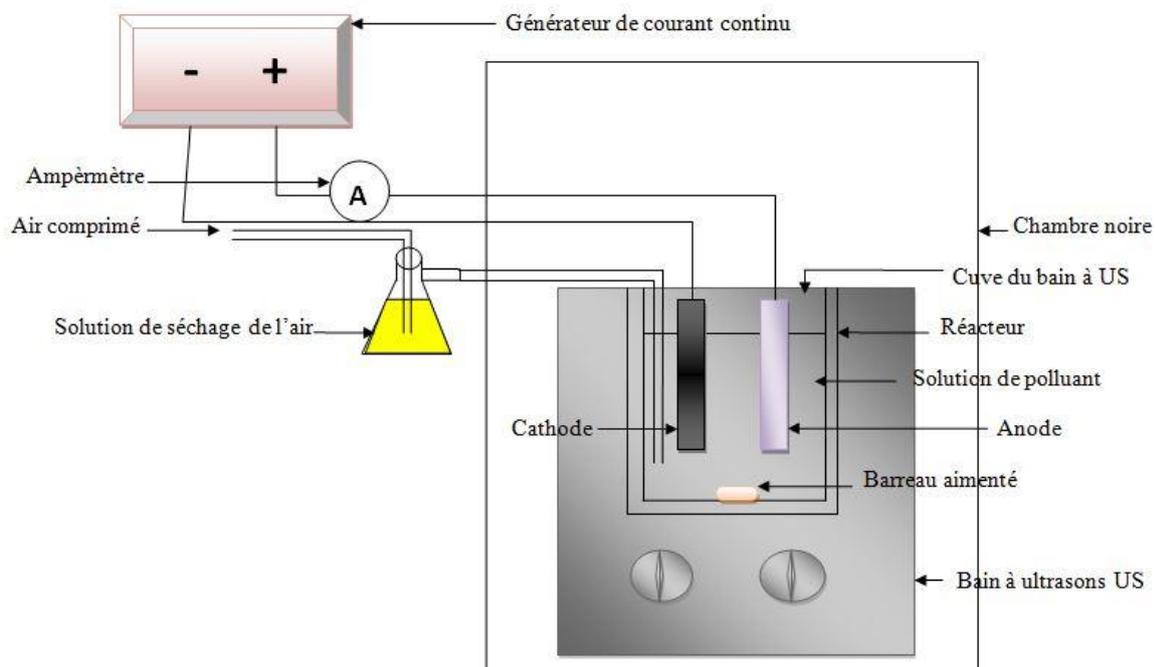


Fig. IV.7 Schéma du montage expérimental de la Sono-électro-Fenton

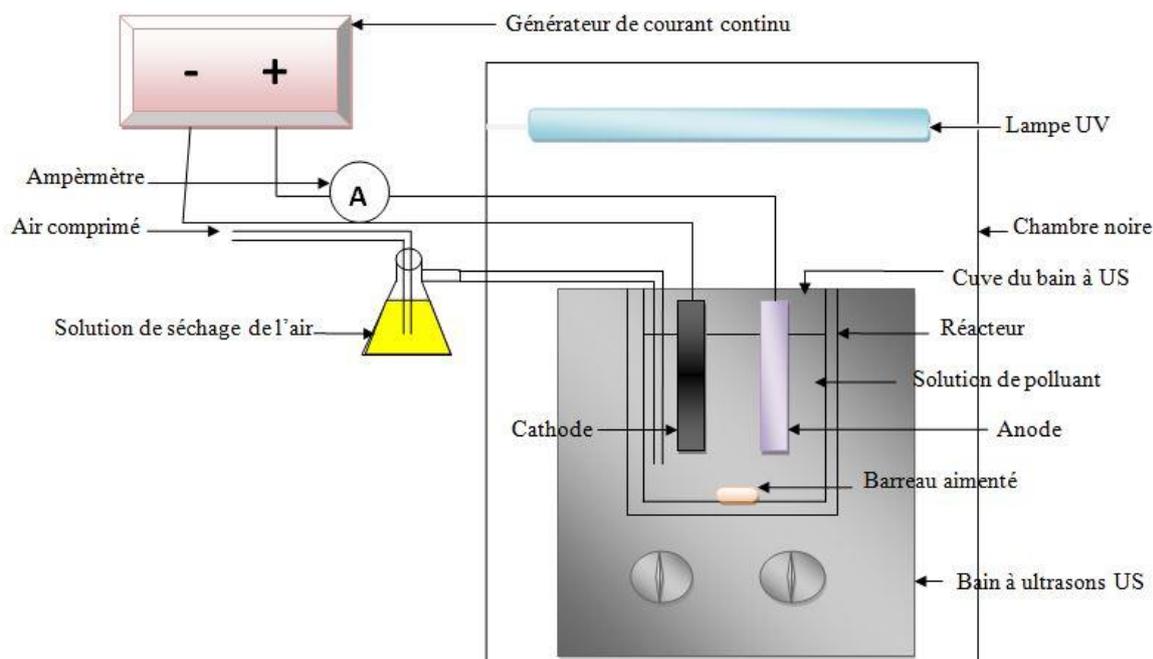


Fig. IV.8 Schéma du montage expérimental de la Sono-photo-électro-Fenton

IV.5 Techniques analytiques

IV.5.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'absorption des rayonnements électromagnétiques dans le domaine UV-Visible par les composés chimiques. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert qui montre, pour des solutions diluées, une relation de proportionnalité entre l'absorbance du composé et sa concentration selon l'équation IV.1:

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{Eq. IV.5})$$

A : l'absorbance

ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$): le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante en solution.

ℓ (cm) : l'épaisseur de la cuve.

C (mol/L) : la concentration de l'espèce absorbante

La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant NET. Pour cela, un balayage spectral UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre Jenway 7315 (Fig. IV.9) qui est piloté par un ordinateur, et possédant une gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm, a été effectué. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en verre avec un trajet optique de 1 cm.



Fig. IV.9 Spectrophotomètre UV-Visible

La Figure IV.10 montre le spectre d'absorption qui indique la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance du colorant NET 540 nm.

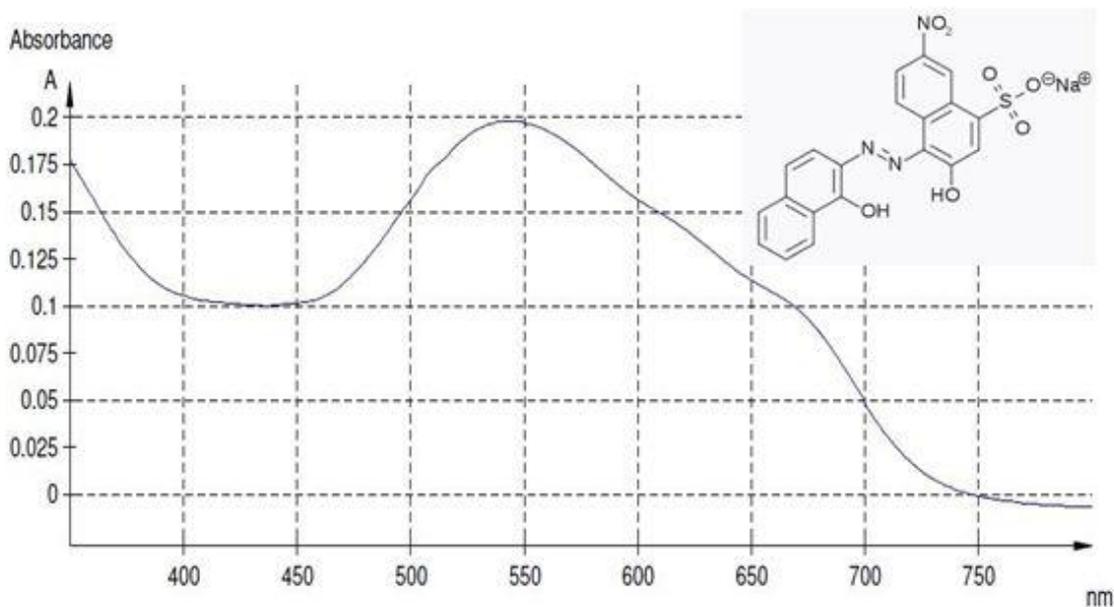


Fig. IV.10 Spectre d'absorption du NET à pH neutre

IV.5.2 Mesure de la demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) constitue l'une des principales méthodes normalisée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR T90-101) [5] de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel. La DCO a été déterminée selon la méthode, présentée par Thomas et Mazas [6], les substances orga-

niques sont oxydées dans un réacteur (Fig. IV.11) par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu fortement acide (H_2SO_4) et à ébullition sous reflux ($T=150^\circ C$) pendant 2 heures. En présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) comme catalyseur et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) comme agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire la réaction d'oxydation comme suit :

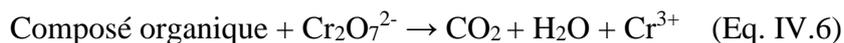


Fig. IV.11 Réacteur de DCO

La haute gamme ($8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) : la DCO varie entre 30 et 150 mg L^{-1} . Dans un tube propre, on introduit 3 mL de la solution acide, 2 ml d'échantillon (ou d'eau ultra pur pour le blanc) et 1 mL de la solution de digestion. Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans le réacteur pendant 2 heures. L'excès de dichromate de potassium est déterminé par la mesure d'absorbance à 440 nm. La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO (Fig. IV.12).

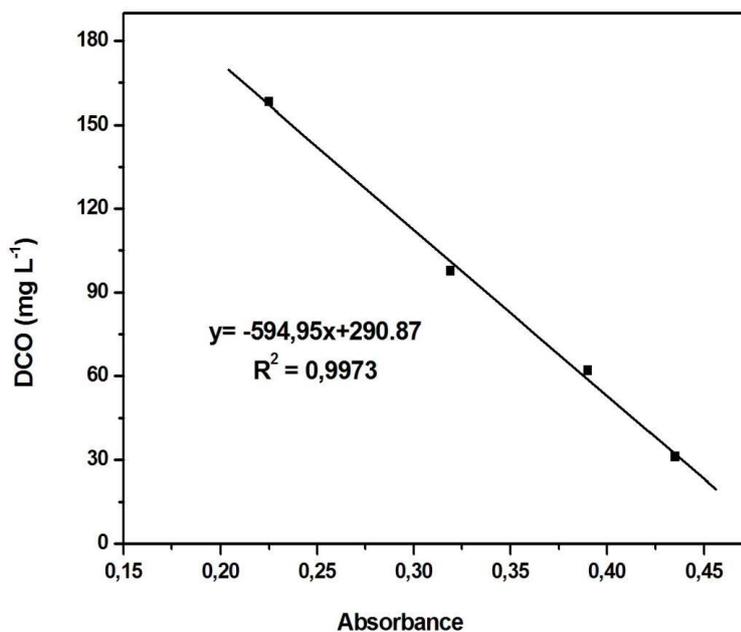


Fig. IV.12 Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 8,33.10⁻³ mol L⁻¹)

La basse gamme (2,5.10⁻³ mol L⁻¹) : la DCO varie entre 2 et 30 mg L⁻¹. Le protocole de cette gamme diffère du précédent par la concentration de K₂Cr₂O₇ et par le dosage spectrophotométrique final à 345 nm (Fig. IV.13).

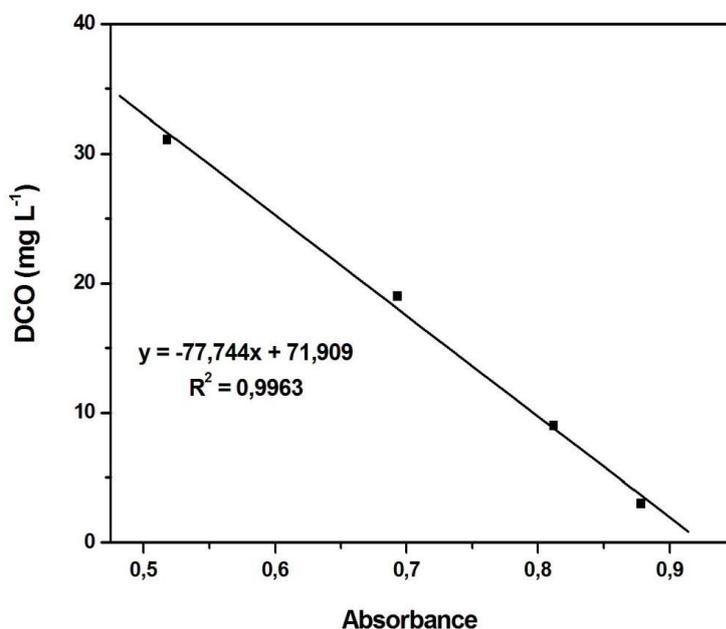


Fig. IV.13 Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 2,5.10⁻³ mol L⁻¹)

IV.6 Méthodes de caractérisation

On tient à préciser que la caractérisation des poudres des catalyseurs a été faite au sein des laboratoires du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques "C.R.A.P.C" de la wilaya de Laghouat.

IV.6.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin de caractériser la structure cristalline des poudres des catalyseurs, nous avons utilisé le diffractomètre analytique PAN Empyrean (Fig. IV.14) avec $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ en utilisant les logiciels DataCollector et HighScore Plus de PANalytical. La diffractométrie de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative. Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé. La DRX est basée sur la loi de Bragg (Eq. IV.7).

$$2d \cdot \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq. IV.7})$$

Où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle de Bragg, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. La DRX est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.



Fig. IV.14 Diffractomètre de rayons X

IV.6.2 Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie X à Dispersion d'Énergie (MEB-EDX)

Le microscope électronique à balayage environnemental Thermo Scientific Quattro (ESEM) a été utilisé pour analyser et confirmer la morphologie de surface des catalyseurs (Fig. IV.15). La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique analytique couplée avec différentes applications, dont la microscopie électronique à balayage. L'analyse EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Elle permet entre autres la détermination de la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.



Fig. IV.15 Microscope électronique à balayage

IV.6.3 La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry*) ;
- par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry*).

Le spectromètre de fluorescence X (S2PUMA-BRUKER) (EDXRF) (Fig. IV.16) a été utilisé dans notre étude pour analyser les échantillons élémentaires. L'échantillon est placé dans la zone de mesure contenant un petit trou à l'intérieur de la chambre d'échantillonnage. La chambre d'échantillonnage et l'obturateur du tube à rayons X du (S2PUMA) est conçu de manière à empêcher la perte de rayons X de l'instrument. On utilise une source Pd pour la génération de rayons X, ayant une plage de tension appliquée jusqu'à 50 kV et à commutation automatique des points focaux de 0,3 à 10 mm de diamètre, à l'aide d'un détecteur de dérive au silicium, avec option de vide, N₂, He et atmosphère d'air pour la chambre d'échantillon.



Fig. IV.16 Spectromètre de fluorescence X (S2 PUMA-BRUKER) (EDXRF)

Références bibliographiques

- [1] Z. Palarty and A. Zakova. Separation of H_2SO_4 + $CuSO_4$ mixture by diffusion dialysis. *J. Hazard. Mater.*, 114 ; 2004 : pp.69-74.
- [2] A. Chekioua and R. Delimi. Purification of H_2SO_4 of Pickling Bath Contaminated by Fe(II) Ions Using Electrodialysis Process. *Energy Procedia.*, 74 ; 2015 : pp.1418-1433.
- [3] R. Magdalena and W. Maciej. Selective removal of zinc(II) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy.*, 110 ; 2011 : pp.85-90.
- [4] J. Jinki, K. Min-Seuk, K. Byung-Su, K. Soo-Kyung, K. Won-Baek and C. Jae. Recovery of H_2SO_4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *J. Hazard. Mater.*, 124 ; 2005 : pp.230-235.
- [5] Association Française de Normalisation (AFNOR). Recueil de normes françaises. *Eaux : méthodes d'essais.* 342 p. 1979.
- [6] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis.*, 14 ; 1986 : pp.300-302.

Chapitre V

V. Caractérisation des catalyseurs étudiés

Dans le cadre de cette étude, deux techniques de caractérisation (la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec la microscopie X à dispersion d'énergie (EDS) ont été mises en œuvre pour caractériser les catalyseurs utilisés dans ce travail (Pyrite, Hématite et Sulfate de fer récupéré).

V.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (MEB-EDS)

Les images MEB (Fig. V.1a) de la poudre de pyrite montrent des cristaux aux contours bien définis et une surface très lisse. Cependant, l'analyse MEB de la poudre d'hématite (Fig. V.1b) révèle des cristaux lamellaires non uniformes et enchevêtrés de forme trapue avec une surface rugueuse. Cette morphologie est caractéristique des cristaux d'hématite. Les images MEB (Fig. V.1c) de la poudre de sulfate de fer récupéré montrent des cristaux en forme de capillaire à agrégats fibreux avec une surface claire et homogène.

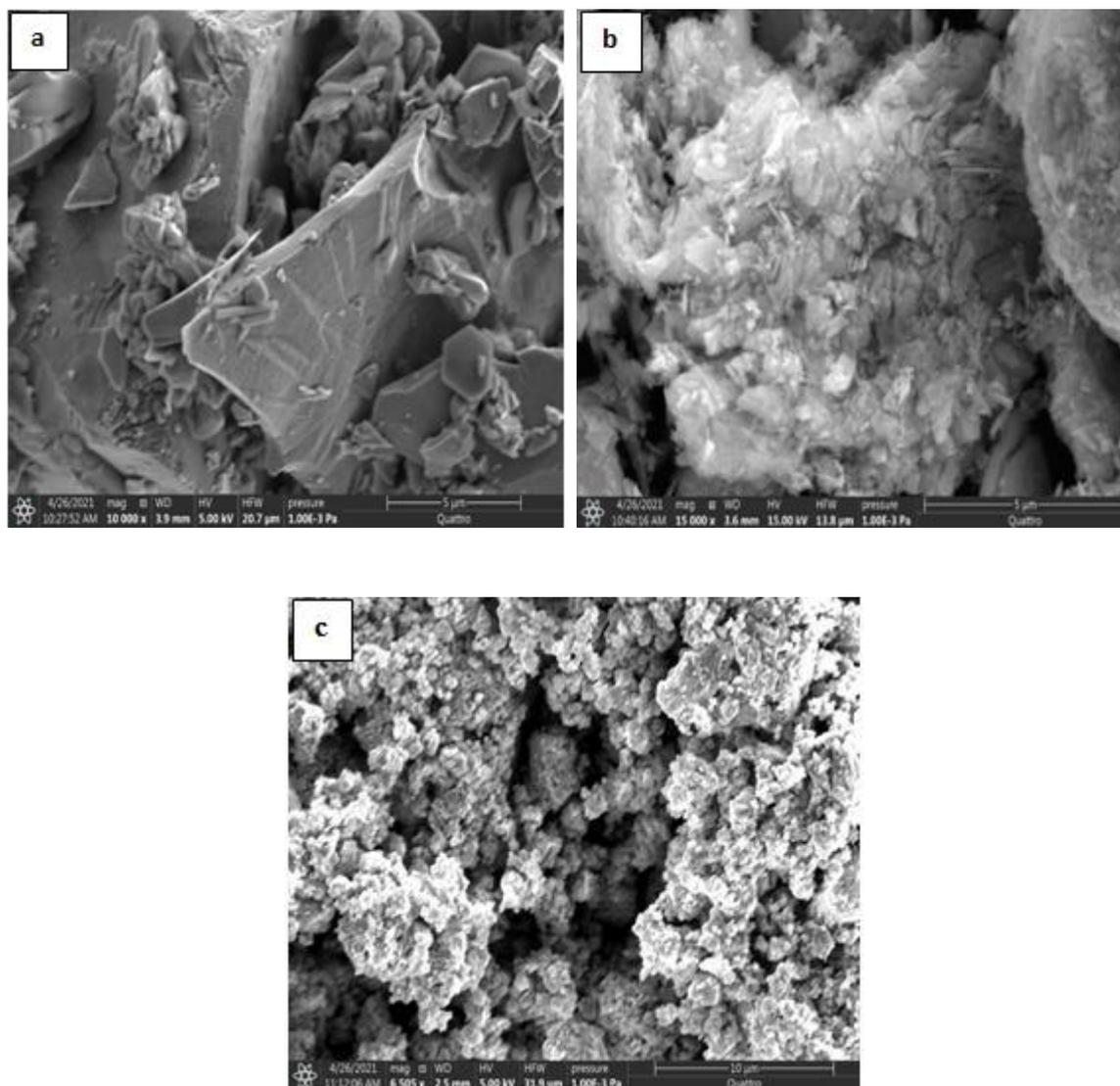


Fig. V.1. Images MEB des catalyseurs (a : pyrite ; b : hématite ; c : sulfate de fer récupéré)

Le spectre EDS (Fig. V.2) ne montre que les pics de Fe et S avec des pourcentages en poids de 47,45 et 52,55 % respectivement (Tab. V.1), révélant une très grande pureté de la pyrite.

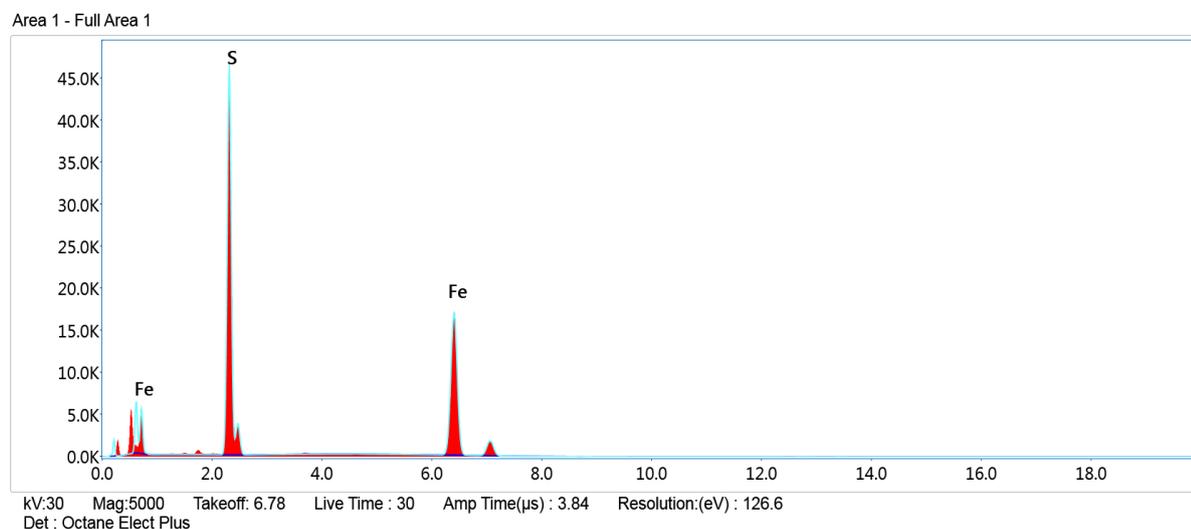


Fig. V.2 Analyse de la pyrite par EDS

Tab. V.1 Composition chimique de la pyrite

Elément	% en poids	% Atomique	Erreur (%)
S	52,55	65,86	5,45
Fe	47,45	34,14	2,26

De plus, le rapport du pourcentage atomique Fe/S : 1/1,93 correspond bien à la formule chimique de la pyrite (FeS_2). Cependant, la Fig. V.3 révèle qu'en plus du fer et de l'oxygène, l'hématite naturelle contient d'autres impuretés telles que Si, Co et Sb. Les valeurs élevées des rapports de pourcentage en poids O/Fe 62,7 / 35,52 et atomique 85,50 / 13,86 (Tab. V.2) sont probablement dues à la présence de goethite et d'autres oxydes.

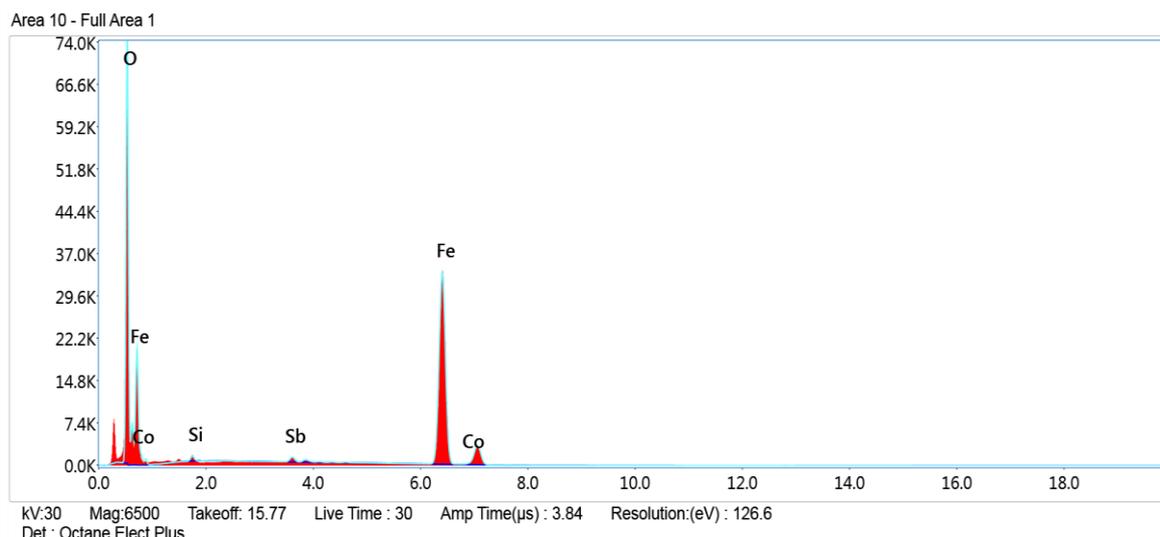


Fig. V.3 Analyse de l'hématite par EDS

Tab. V.2 Composition chimique de l'hématite

Elément	% en poids	% Atomique	Erreur (%)
O	62,77	85,50	9,06
Si	0,51	0,40	11,48
Fe	35,52	13,86	1,53
Co	0,17	0,06	25,24
Sb	1,03	0,18	10,41

Le spectre EDS (Fig. V.4) affiche les pics de Fe et S et O avec des pourcentages en poids de 10,96, 4,38 et 54,96 % (Tab. V.3) respectivement, révélant clairement la présence de FeSO_4 . De plus, le spectre EDS montre la présence de C et Te en traces. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'acier est principalement fabriqué à partir de minerai de fer mais contenait également d'autres composants tels que le carbone et les ferroalliages [1]. Un autre type d'acier est l'acier non allié, pour lequel les teneurs d'un certain nombre d'éléments ne dépassent pas les valeurs limites fixées par la norme NF EN 10020, pour l'analyse de coulée. Le cas du tellérium (Te) est compris entre 0,01 et 0,40%. Le plus gros consommateur de tellure est la métallurgie du fer et de l'acier inoxydable selon l'enquête géologique des États-Unis (USGS) [2]. L'ajout à l'acier et le cuivre produit un alliage plus usinable qu'autrement [3].

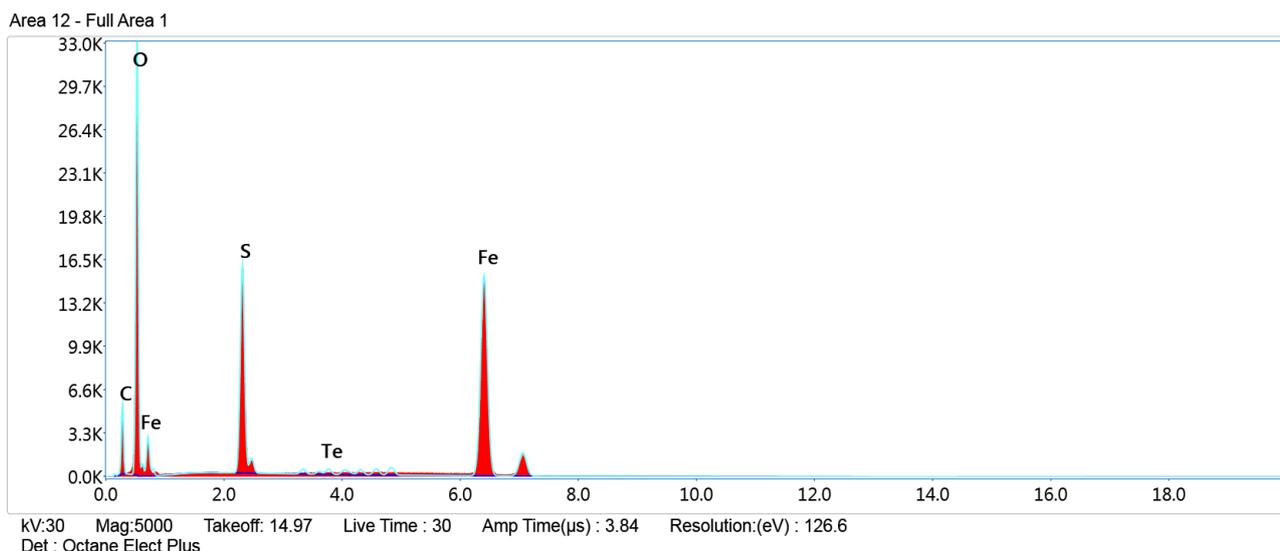


Fig. V.4 Analyse par EDS du déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré)

Tab. V.3. Composition chimique du déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré)

Elément	% en poids	%Atomique	Erreur (%)	R
C	29,32	39,30	10,98	0,9104
O	54,96	55,29	10,26	0,9197
S	4,38	2,20	4,72	0,9443
Fe	10,96	3,16	1,59	0,9646
Te	0,38	0,05	3,48	0,9554

V.2 Diffraction des Rayons X

Pour caractériser la structure cristalline des poudres de pyrite et d'hématite par DRX, nous avons utilisé le diffractomètre analytique PAN Empyrean avec $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ en utilisant les logiciels DataCollector et HighScore Plus, tous deux de PANalytical. L'intensité des pics et leur position dans le diffractogramme de l'échantillon de pyrite (Fig. V.5) sont données dans le (Tab. V.4). La correspondance des valeurs 2θ des pics obtenus avec celles étalons de pyrite a été évaluée avec un score de 50 %.

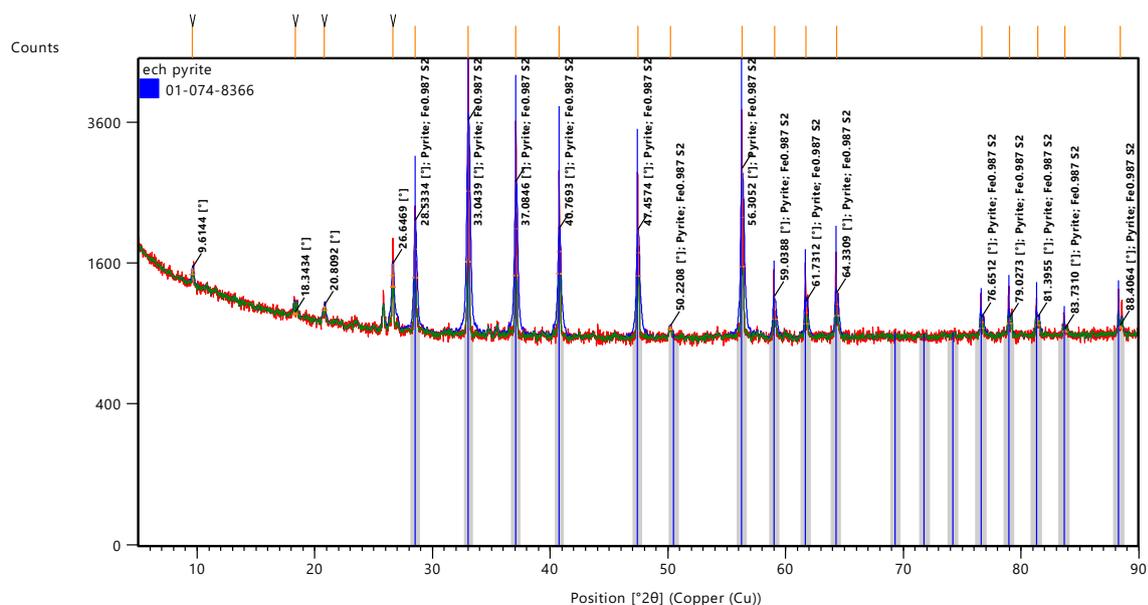


Fig. V.5 Diffractogramme DRX de la pyrite

Tab. V.4 Valeurs de 2θ, l'espacement d et la taille des pics de la poudre de pyrite.

Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		
9.6144	74.70	0.3070	9.19939	3.71		
18.3434	23.15	0.4093	4.83669	1.15		
20.8092	50.65	0.3070	4.26880	2.52		
26.6469	250.82	0.4093	3.34538	12.46		
28.5334	683.78	0.3070	3.12835	33.98		
33.0439	2012.57	0.3070	2.71091	100.00		
37.0846	1196.00	0.3070	2.42429	59.43		
40.7693	527.12	0.4093	2.21330	26.19		
47.4574	549.71	0.4093	1.91582	27.31		
50.2208	34.71	0.3070	1.81669	1.72		
56.3052	1298.14	0.3070	1.63396	64.50		
59.0388	227.17	0.3070	1.56466	11.29		
61.7312	212.89	0.3070	1.50273	10.58		
64.3309	222.44	0.3070	1.44813	11.05		
76.6512	102.78	0.3070	1.24319	5.11		
79.0273	54.23	0.3070	1.21167	2.69		
81.3955	72.06	0.3070	1.18229	3.58		
83.7310	25.40	0.3070	1.15516	1.26		
88.4064	26.35	0.4093	1.10575	1.31		
Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-074-8366	50	Iron Sulfide	0.000	0.895	Fe0.987 S2

Le diffractogramme de la poudre d'hématite (Fig. V.6) est plus riche en pics que celui de la pyrite. Les valeurs des 2 θ et leurs intensités d'échantillon d'hématite sont présentées dans le (Tab. V.5). Le logiciel évalue la correspondance des pics avec le minéral d'hématite avec un score de 13%. Les trois pics avec 2θ : 21,3164 ; 33,1280 et 35,6543 indiquent la présence de goethite.

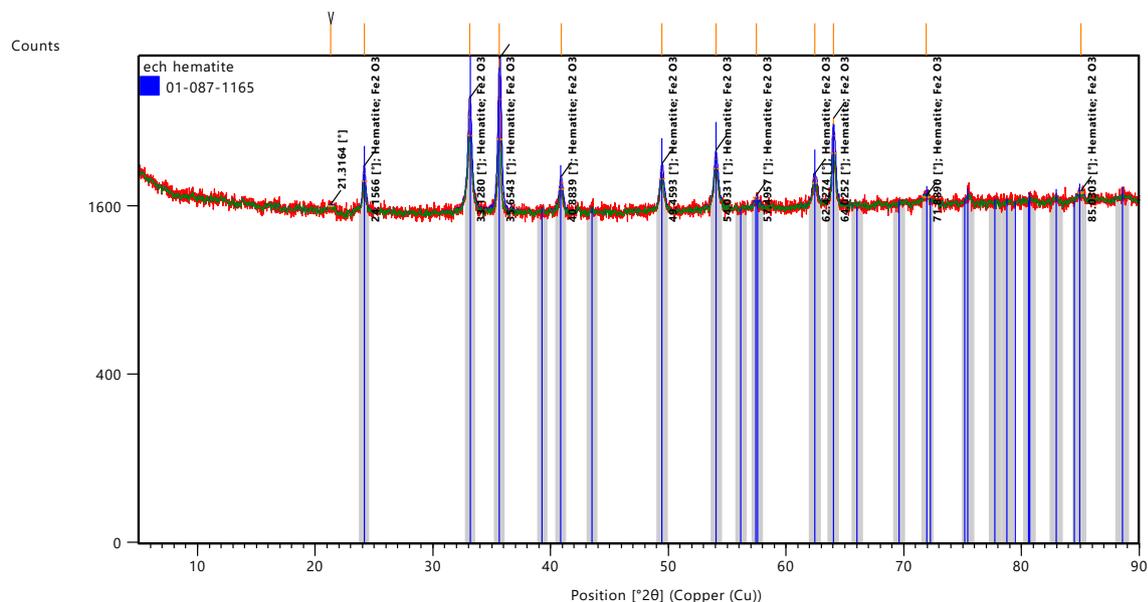


Fig. V.6 Diffractogramme DRX de l'hématite

Tab. V.5 Valeurs de 2θ , l'espacement 'd' et la taille des pics de la poudre d'hématite.

Pos. [°2 θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2 θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		
21.3164	17.83	0.6140	4.16836	1.76		
24.1566	158.33	0.3070	3.68432	15.62		
33.1280	455.40	0.3070	2.70422	44.93		
35.6543	1013.68	0.3070	2.51820	100.00		
40.8839	124.61	0.4093	2.20735	12.29		
49.4593	155.73	0.3070	1.84286	15.36		
54.0331	198.06	0.3070	1.69717	19.54		
57.4957	36.03	0.6140	1.60293	3.55		
62.4274	95.98	0.4093	1.48763	9.47		
64.0252	395.26	0.2558	1.45431	38.99		
71.8890	11.18	0.8187	1.31335	1.10		
85.0303	19.48	0.6140	1.14080	1.92		
Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2 θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-087-1165	13	Iron Oxide	0.000	0.376	Fe ₂ O ₃

Afin de caractériser la structure cristalline de la poudre de sulfate de fer récupéré par DRX, le diffractomètre analytique PAN Empyrean avec $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ a été utilisé. L'intensité des pics et leur position dans le diffractogramme (Fig. V.7) sont représentées dans le (Tab. V.6). La correspondance des valeurs 2θ des pics obtenus avec celles standard du catalyseur synthétique (FeSO_4) est évaluée avec un score de 16 %.

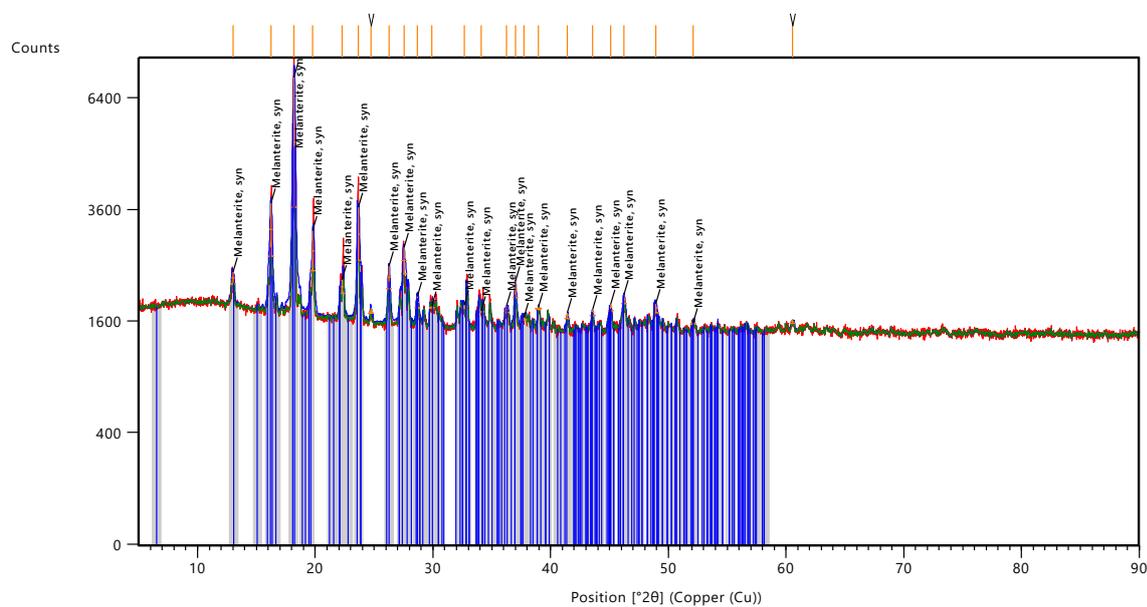


Fig. V.7 Diffractogramme DRX du déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré)

Tab. V.6 Valeurs de 2θ , l'espacement 'd' et la taille des pics de la poudre de catalyseur sulfate de fer récupéré.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		
12.9967	208.00	0.3070	6.81191	6.20		
16.2313	1068.46	0.3070	5.46100	31.83		
18.1931	3357.27	0.3070	4.87629	100.00		
19.7907	749.21	0.3070	4.48612	22.32		
22.2950	225.93	0.3070	3.98757	6.73		
23.6824	1064.85	0.3070	3.75700	31.72		
24.7345	78.31	0.3070	3.59953	2.33		
26.2613	391.26	0.3070	3.39362	11.65		
27.5429	482.03	0.5117	3.23856	14.36		
28.6947	177.17	0.3070	3.11113	5.28		
29.8880	27.61	0.3070	2.98958	0.82		
32.6611	52.82	0.6140	2.74181	1.57		
34.0958	20.76	0.5117	2.62965	0.62		
36.2656	97.87	0.3582	2.47714	2.92		
37.0040	272.79	0.3070	2.42939	8.13		
37.7484	32.12	0.3070	2.38318	0.96		
38.9499	34.63	0.6140	2.31238	1.03		
41.4170	87.97	0.3070	2.18017	2.62		
43.5372	87.67	0.3070	2.07879	2.61		
45.0814	98.31	0.2558	2.01111	2.93		
46.2200	149.34	0.3070	1.96418	4.45		
48.9329	137.51	0.3070	1.86145	4.10		
52.1249	18.46	0.3070	1.75472	0.55		
60.5670	60.34	0.3070	1.52879	1.80		
Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[$^{\circ}2\theta$]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-076-0657	16	Iron Sulfate Hydrate	0.000	0.325	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$

V.3 Spectrométrie de fluorescence X

Les résultats de l'analyse chimique quantitative des échantillons caractérisés de la pyrite, hématite et sulfate de fer récupéré sont représentés dans les tableaux (Tab. V.7, Tab. V.8 et Tab. V.9) respectivement.

Tab. V.7 Résultats FRX de la pyrite

Formule	Composition (%)
Fe	53,04
S	36,45
SiO ₂	7,31
P ₂ O ₅	0,91
Al ₂ O ₃	0,65
CaO	0,55
CoO	0,49
As ₂ O ₃	0,30
WO ₃	0,11
Cl	0,08
NiO	0,06
CuO	0,04
ZnO	0,01
SeO ₂	0,01

Les résultats montrent que l'échantillon de la pyrite (Tab. V.7) contient non seulement de disulfure de fer mais peut également contenir du fer sous d'autres formes.

Tab. V.8 Résultats FRX de l'hématite

Formule	Composition (%)
Fe ₂ O ₃	92,28
Sb ₂ O ₃	2,33
As ₂ O ₃	1,31
SiO ₂	1,20
PbO	1,1
Al ₂ O ₃	0,71
P ₂ O ₅	0,42
ZnO	0,41
SO ₃	0,15
CuO	0,03
GeO ₂	0,02
MoO ₃	0,02
Rb ₂ O	0,01
Br	0,01
SrO	0,01
Tl ₂ O	0,01

L'échantillon de l'hématite (Tab. V.8) montre clairement qu'il se compose de 92,28% de Fe_2O_3 .

Tab. V.9 Résultats FRX du déchet métallurgique (sulfate de fer récupéré)

Formule	Composition (%)
SO_4	50,80
Fe	47,31
P_2O_5	0,70
Na	0,6
Al_2O_3	0,44
CaO	0,08
Cl	0,03
SiO_2	0,02
MnO	0,02

L'échantillon de sulfate de fer récupéré comme déchet métallurgique montre également qu'il se compose principalement de FeSO_4 (Tab. V.9). L'analyse par fluorescence X des minerais naturels et du déchet métallurgique montre qu'en plus de la matière principale (pyrite, hématite et FeSO_4) il existe beaucoup d'impuretés sous forme d'oxydes (Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , etc...)

Références bibliographiques

[1] J. P. Birat, Society, Materials, and the Environment: The Case of Steel. Metals. 10 ; 2020 : pp.331.

[2] Mineral Commodity Summeries, National Minerals Information Center, U. S. Geol.Surv. (2019) 89.

[3] M. W. George, U. S. Geol. Surv USGS. (2007).

Chapitre VI

VI. La dégradation homogène et hétérogène du NET par PF, EF et EF hybrides

Parmi les procédés d'oxydation avancée (POAs), les procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAEs) sont une alternative prometteuse car ils respectent l'environnement et dégradent la matière organique d'une manière non sélective [1]. Dans ces procédés la quantité de radicaux hydroxyle est sous le contrôle du courant appliqué.

Le POAE basé sur la réaction de Fenton est appelé électro-fenton (EF). Il est le POAE le plus connu et le plus populaire basé sur la chimie de réaction de Fenton, mais jusqu'à présent les POAs ne sont pas appliqués à l'échelle industrielle en raison de leur coût extrêmement élevé. Le remplacement de certains produits chimiques en utilisant des déchets récupérés ou des minerais naturels peut aider à résoudre une partie de ce problème et protéger l'environnement.

C'est dans ce but qu'on a étudié dans une première partie la dégradation du noir ériochrome T par EF en utilisant comme catalyseur deux minerais naturels (Pyrite et Hématite) et un déchet métallurgique (FeSO_4) récupéré.

Dans une deuxième partie, une étude comparative a été faite pour la dégradation homogène (FeSO_4) et hétérogène (FeS_2) du colorant NET utilisant les procédés suivant : photolyse, photo-Fenton (PF), électro-Fenton (EF), photo-électro-Fenton (PEF), sono-électro-Fenton (SEF) et sono-photo-électro-Fenton (SPEF).

VI.1 Etudes préliminaires

Avant d'entamer l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, nous avons tout d'abord vérifié l'adsorption du NET sur le feutre de carbone utilisé comme cathode et étudié l'effet de l'électro-oxydation de l'inox pharmaceutique utilisé comme anode.

VI.1.1 Etude de l'adsorption sur la cathode (feutre de carbone)

L'objectif de cette étude est de vérifier que le feutre de carbone utilisé comme cathode n'adsorbe pas le colorant (NET), pour cela on a choisi comme conditions : mettre la solution dans l'obscurité, en ajoutant le catalyseur conventionnel et en absence du courant électrique pendant 24h avec agitation, les conditions sont : $\text{pH}=3$, $V=200$ mL, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,7 \cdot 10^{-2}$ M et $[\text{FeSO}_4]=10^{-4}$ M.

Les résultats de l'expérience, présentés dans la figure VI.1 montrent que l'adsorption du NET par le feutre de carbone est négligeable avec un taux de dégradation de 1,18% et un taux de minéralisation de 0,68%.

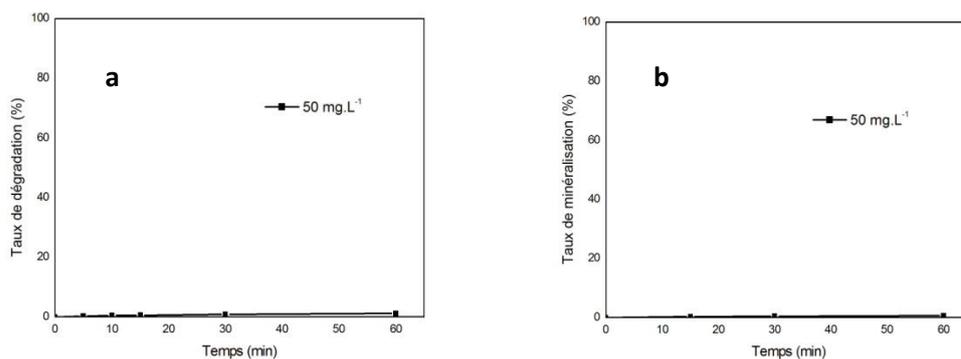


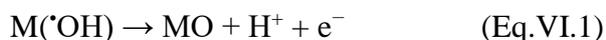
Fig.VI.1 Etude de l'adsorption du colorant NET sur le feutre de carbone (a : taux de dégradation et b : taux de minéralisation)

VI.1.2 Effet de l'électro-oxydation (anode en Inox)

Afin de vérifier si la plaque en inox pharmaceutique utilisée comme anode, ne réagit et n'interagit pas avec le milieu (solution à traiter) ; une deuxième expérience a été faite sous des conditions bien déterminées (pH=3, V=200 mL, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 8.10^{-3}$ M; $i=15 \text{ mA.cm}^{-2}$) en présence de catalyseur et dans un milieu obscur, l'aire est barboté à un débit de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans la figure VI.2

D'après la figure VI.2 on remarque une faible réactivité de l'anode (12,8% dégradation et 9,9% de minéralisation) qui peut être expliquée par le fait que l'anode en Inox possède un potentiel de dégagement d' O_2 relativement faible, qui ne permet pas de produire quantitativement des radicaux hydroxyle par la décomposition de l'eau.

En règle générale, plus le potentiel de dégagement d' O_2 du matériau de l'anode est élevé, plus l'interaction de $\text{M}(\cdot\text{OH})$ avec la surface de l'anode est faible et plus la réactivité chimique vis-à-vis de l'oxydation organique est élevée (Eq.VI.1) [2].



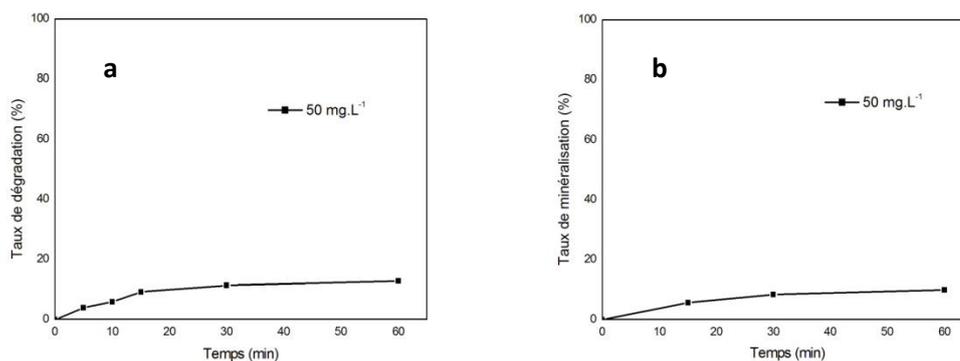


Fig.VI.2 Etude de l'interaction de la plaque en Inox avec la solution à dégrader en présence du courant électrique

VI.2 La dégradation homogène et hétérogène du NET par EF

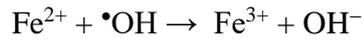
Dans cette première partie et afin d'évaluer l'efficacité des catalyseurs étudiés, les taux de dégradation et de minéralisation des catalyseurs naturels (Hématite et Pyrite) et du déchet métallurgique sont comparés avec celle du catalyseur FeSO₄ communément employé dans l'EF. L'influence de différents paramètres expérimentaux (la concentration du colorant, la concentration de catalyseur, la concentration d'électrolyte support (Na₂SO₄), la densité de courant) a été étudiée.

VI.2.1 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux

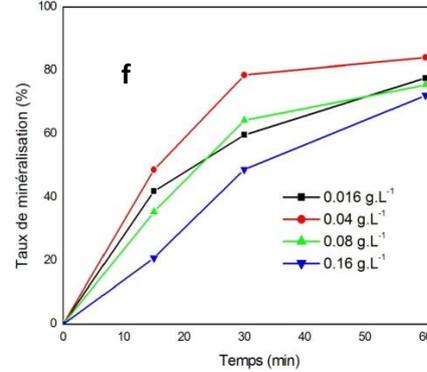
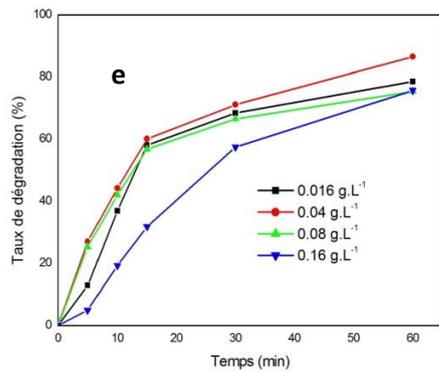
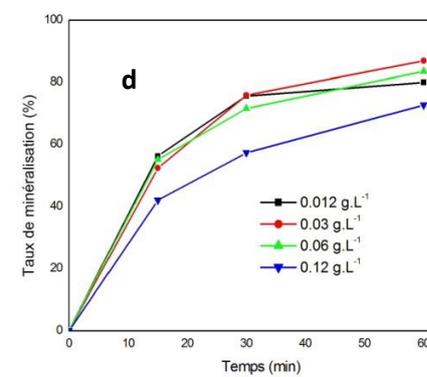
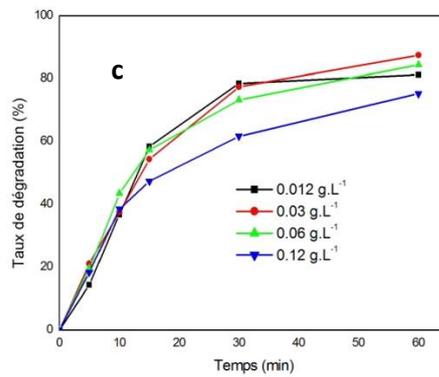
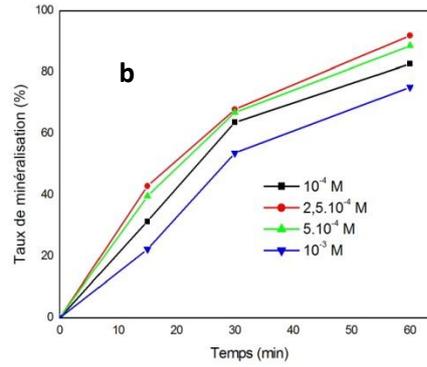
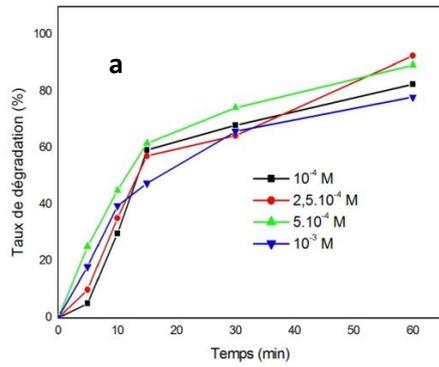
VI.2.1.1 Influence de la dose de catalyseur

Dans le but d'optimiser la dose de catalyseur à introduire dans le système, des expériences sur la dégradation de la solution du NET par EF ont été réalisées pour différentes doses de (pyrite, hématite et déchet métallurgique). Des expériences de dégradation utilisant du sulfate de fer conventionnel à différentes concentrations ont également été réalisées pour la comparaison.

La figure VI.3 montre clairement que l'efficacité du procédé dépend de la dose de catalyseur. L'allure des courbes de décoloration (VI. 3a, c, e et g) et de minéralisation (VI. 3b, d, f et h) est similaire pour tous les catalyseurs étudiés. Il s'agit d'abord, d'une augmentation de l'efficacité de décoloration avec la dose de catalyseur ensuite une diminution. La diminution de l'efficacité observée avec des doses supérieures aux doses optimales peut être expliquée par l'excès d'ions ferreux (Fe²⁺) qui piège les radicaux hydroxyle selon la réaction suivante (Eq. VI.2) [3].



(Eq. VI.2)



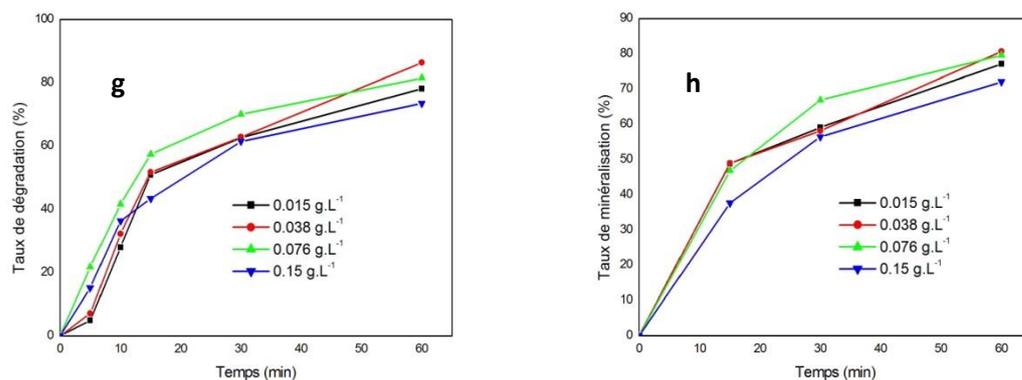


Fig. VI.3 Effet de la dose du catalyseur sur la décoloration (a : sulfate de fer, c : pyrite, e : hématite, g : sulfate de fer récupéré) et de l'élimination de la DCO (b : catalyseur conventionnel, d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution du NET. [NET] = 50 mg.L⁻¹; pH= 3; [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL.

Pour les différents catalyseurs la dose optimale est entre 0,03 et 0,04 g L⁻¹ Fig. VI.4. Nous remarquons également que pour chaque catalyseur les efficacités maximales de décoloration et de minéralisation de la solution du NET sont observées pour la même dose optimale. Tous les catalyseurs se sont montrés relativement efficaces avec des taux de décoloration et de minéralisation allant de 86,33 à 92,65% et de 80,72 à 91,91% respectivement. L'ordre d'efficacité de décoloration et de minéralisation des différents catalyseurs est comme suit : FeSO₄ conventionnel > Pyrite > Hématite > Déchet métallurgique.

Nous remarquons que les catalyseurs naturels notamment la pyrite présente une efficacité légèrement inférieure à celle du catalyseur conventionnel. Ce résultat montre que les catalyseurs naturels peuvent remplacer efficacement le catalyseur conventionnel pour l'élimination du NET par EF.

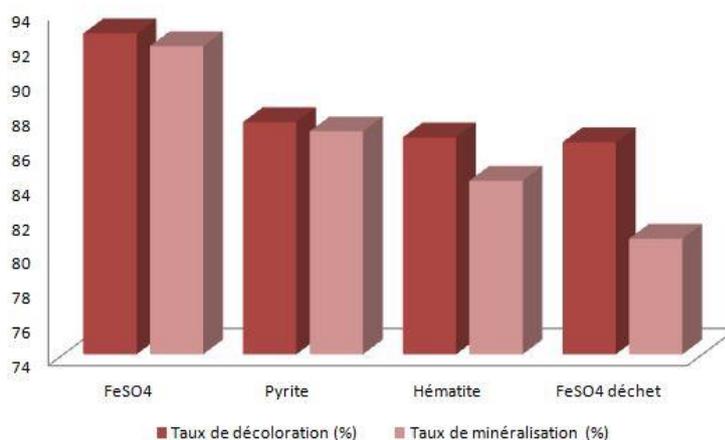
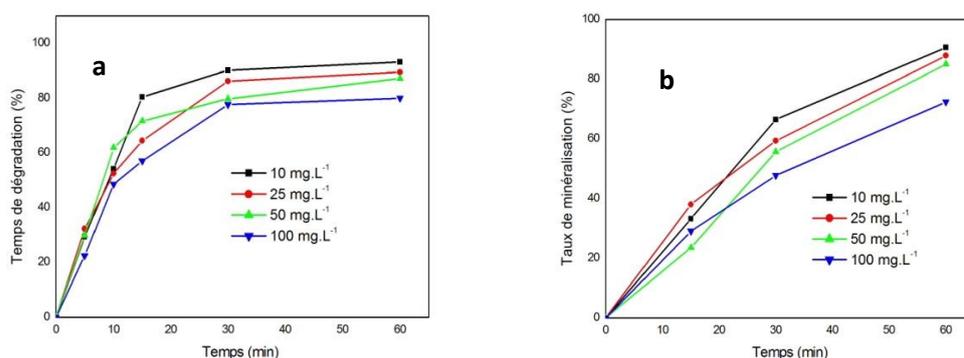


Fig. VI.4 Taux de décoloration/minéralisation enregistrés pour la dose optimale de catalyseur (FeSO₄ = 0,038 g.L⁻¹ ; Pyrite= 0,03 g.L⁻¹ ; Hématite =0,04 g.L⁻¹ ; FeSO₄déch= 0,038g.L⁻¹), pH = 3; [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; [NET] = 50 mg.L⁻¹ ; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL ; t = 60 min.

VI.2.1.2 Influence de la concentration initiale du colorant NET

L'effet de la concentration du NET sur l'efficacité de sa dégradation par électro-Fenton hétérogène a été étudié en faisant varier la concentration du colorant azoïque entre 10 et 100 mg.L⁻¹. La (Fig. VI.5) montre que pour les quatre catalyseurs étudiés, l'efficacité de décoloration (87,18 ; 86,75 ; 83,92 ; 80,95%) et de minéralisation (85,05 ; 82,86 ; 80,99 ; 79,88%) pour les catalyseurs (FeSO₄conv, pyrite, hématite et FeSO₄déch) respectivement ; diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. Cette diminution est plus prononcée quand la concentration du NET est augmentée de 50 à 100 mg.L⁻¹.



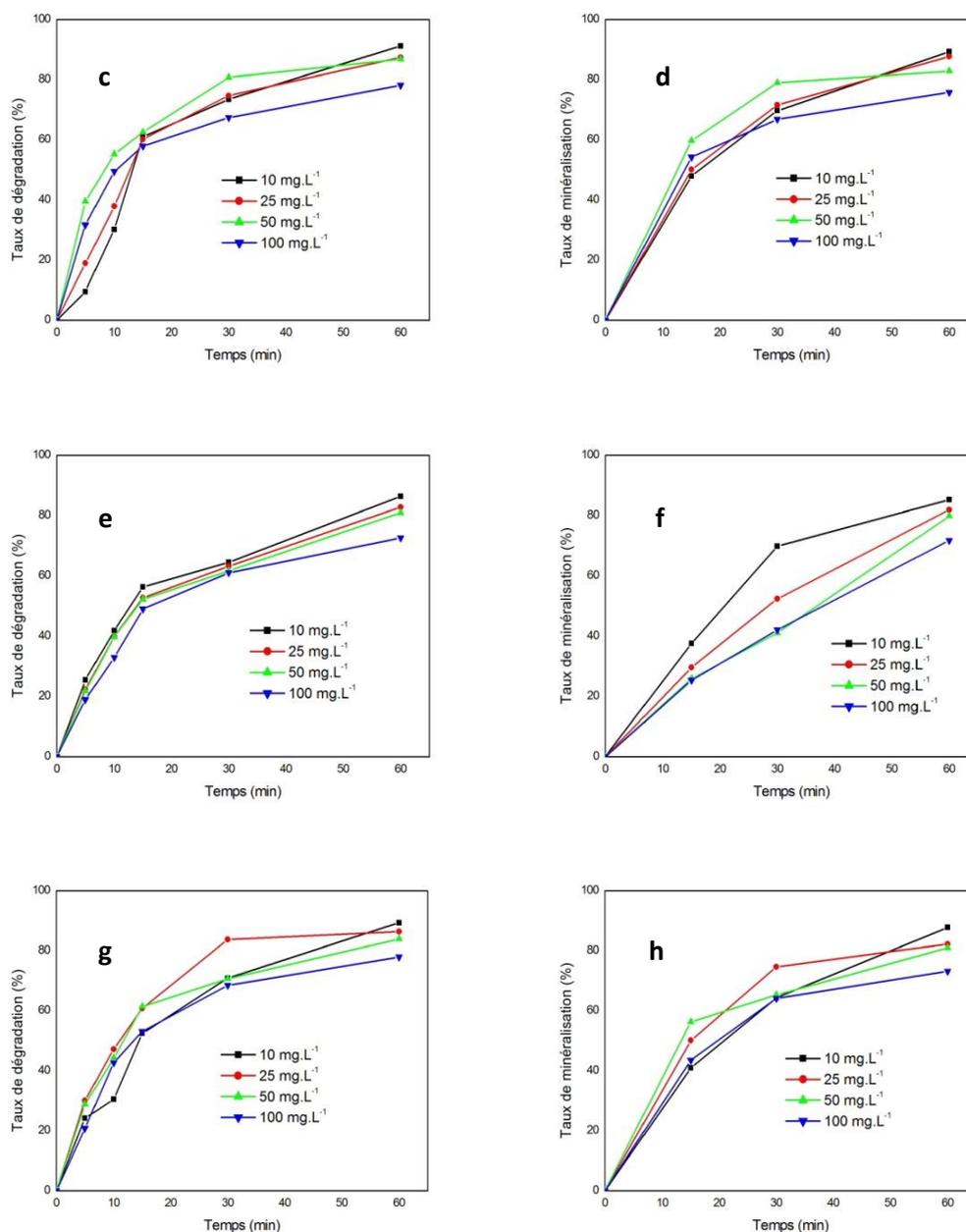


Fig. VI.5 Effet de la concentration du NET sur la décoloration (a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite, g : sulfate de fer récupéré) et de la DCO (b : sulfate de fer, d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution du NET. $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{pyrite}] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{hématite}] = 0,04 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4]_{\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8 \cdot 10^{-3}$ M; $i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V = 200 \text{ mL}$.

La figure VI. 6 donne les valeurs du taux de décoloration et de minéralisation enregistrés après 60 min de traitement pour une concentration initiale en NET de 50 mg.L^{-1} . La diminution de l'efficacité, d'élimination du NET avec l'augmentation de sa concentration est probablement due en grande partie à la diminution du rapport $\cdot\text{OH} / \text{NET}$ et également à

l'augmentation de la quantité de produits d'oxydation sur la surface de l'électrode qui empêchent le contact entre les molécules du NET et les sites actifs [4].

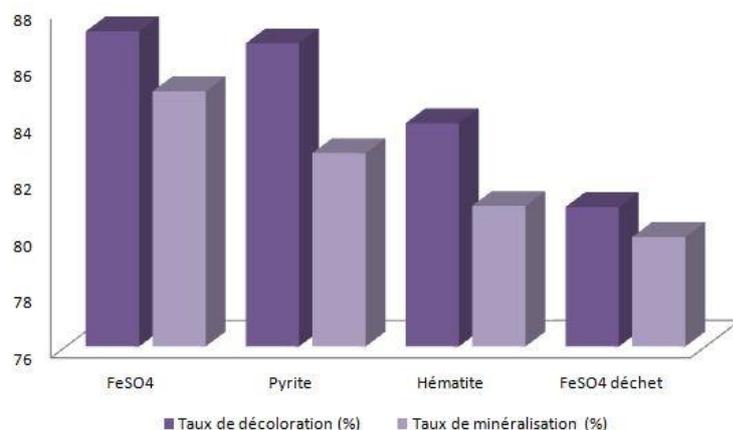
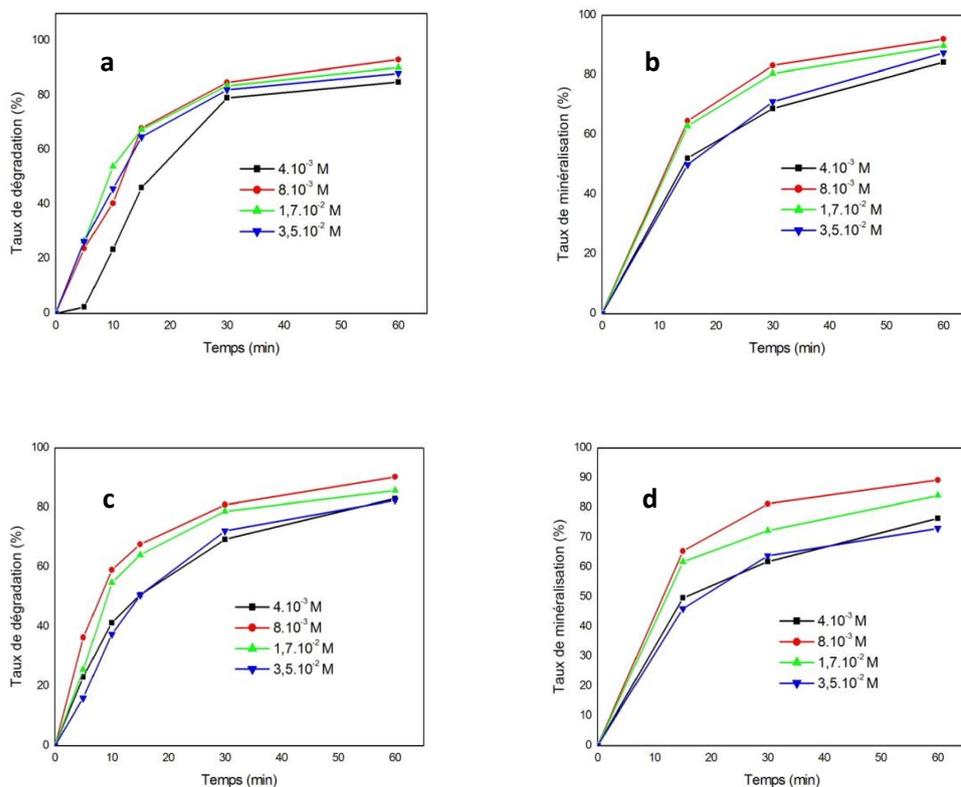


Fig. VI.6 Taux de décoloration/minéralisation de la solution du NET pour la dose optimale de $[NET]=50 \text{ mg.L}^{-1}$; catalyseur ($\text{FeSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Pyrite= $0,03 \text{ g.L}^{-1}$; Hématite = $0,04 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{FeSO}_{4\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$), $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $i=15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$.

VI.2.1.3 Influence de la concentration de l'électrolyte support



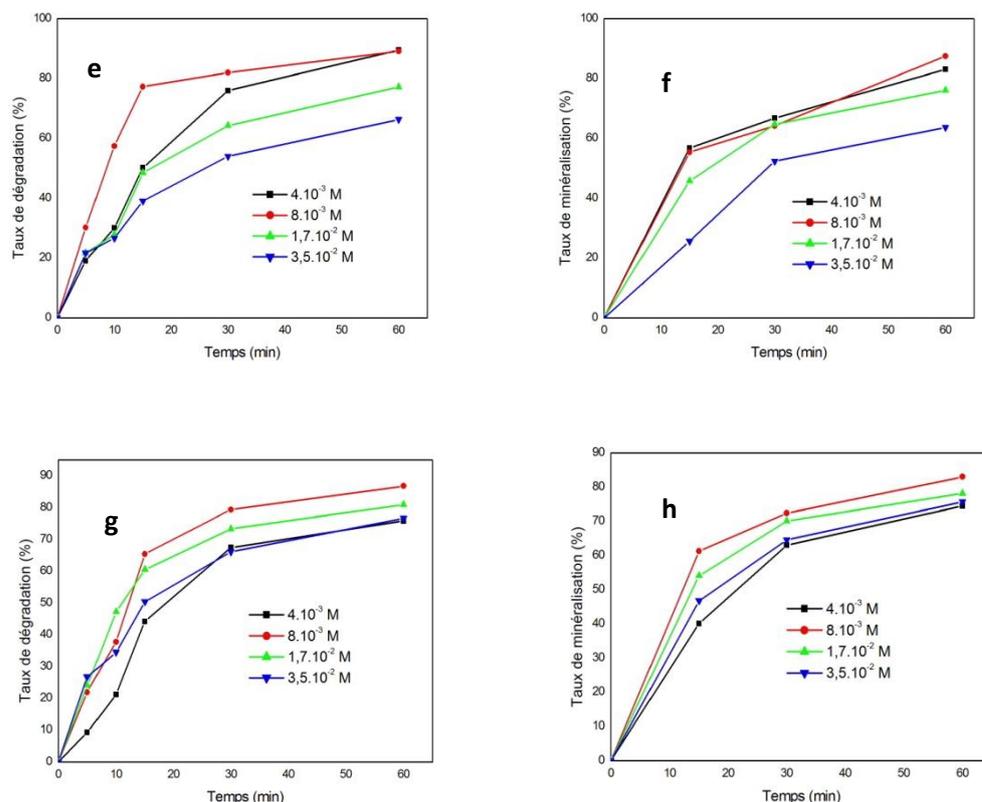


Fig. VI.7 Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la décoloration (a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite, g : sulfate de fer récupéré) et de la DCO (b : sulfate de fer, d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution du NET. $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{pyrite}] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{hématite}] = 0,04 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4]_{\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 3; $[\text{NET}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V = 200 \text{ mL}$.

Dans le procédé EF, le sulfate de sodium est couramment utilisé comme électrolyte support [5]. Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'électrolyte sur la dégradation du NET, des expériences d'EF à différentes concentrations dans la plage $4 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-2}$ M et dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats ont été comparés à ceux du catalyseur de sulfate de fer conventionnel.

Les courbes de variation de taux de décoloration et de minéralisation à différentes concentrations d'électrolyte support (Fig. VI.7) présentent des allures presque identiques, comprenant deux branches de cinétique, la première rapide et la seconde relativement lente. Par rapport à la concentration en électrolyte support, on remarque tout d'abord une augmentation des taux de décoloration (93,05 ; 90,30 ; 89,13 ; 86,79%) et de minéralisation (92,06 ; 89,20 ; 87,51 ; 83,01%) lorsque la concentration de Na_2SO_4 augmente de $4 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-3}$ M (Fig. VI.8), ensuite une diminution correspondant à l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 de $8 \cdot 10^{-3}$ à $3,5 \cdot 10^{-2}$ M. Nous remarquons que $8 \cdot 10^{-3}$ M est une concen-

tration optimale de l'électrolyte support pour tous catalyseurs étudiés. Ce résultat indique que l'effet de la concentration de l'électrolyte support est indépendant de la nature de catalyseur utilisé.

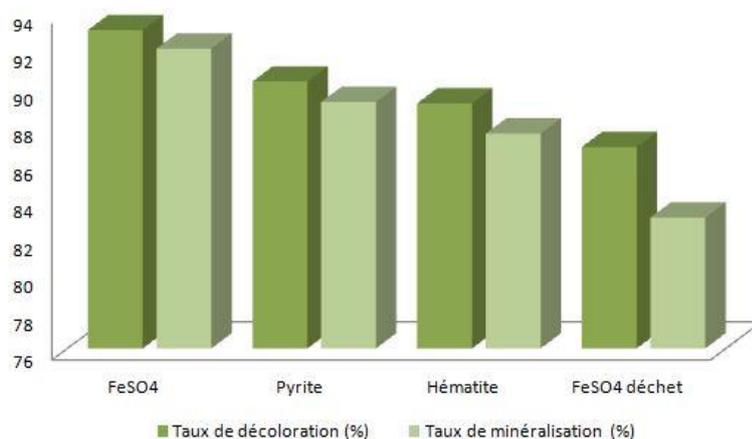
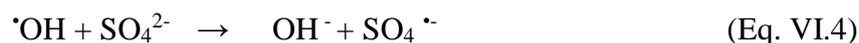


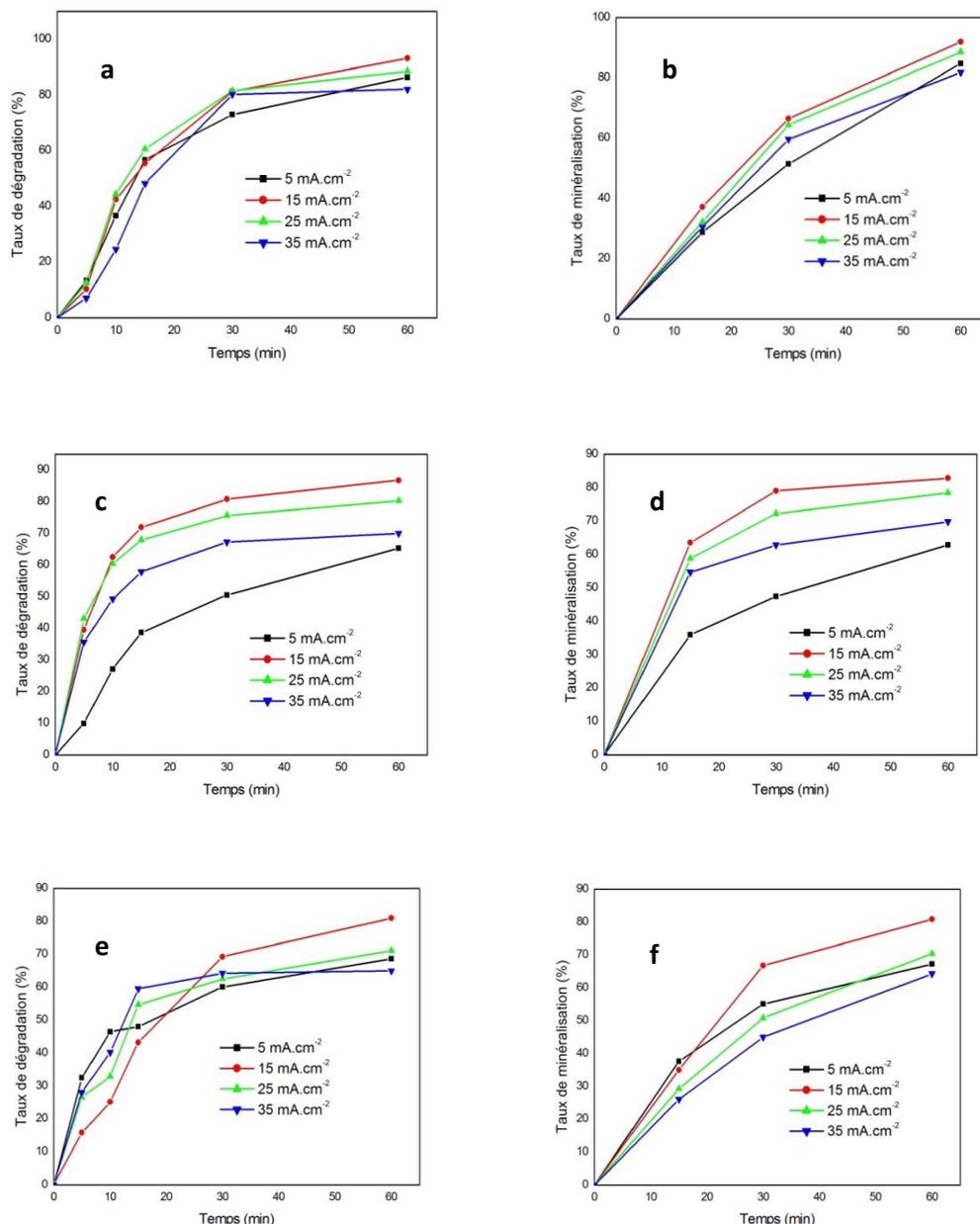
Fig. VI.8 Taux de décoloration/minéralisation du colorant NET enregistrés à la concentration optimale ($8 \cdot 10^{-3}$ M) de l'électrolyte support Na_2SO_4 ($[\text{NET}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; catalyseur ($\text{FeSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M ; Pyrite = $0,03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; Hématite = $0,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{FeSO}_{4\text{déchet}} = 0,038 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{pH} = 3$; $i = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$.

La variation de l'efficacité d'élimination du NET avec la concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 peut être interprétée par quelques phénomènes qui pourraient avoir lieu lors du processus d'EF. En effet, l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 dans la gamme $4 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ M favorise la formation d'ions peroxodisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) par oxydation de HSO_4^- via l'Eq. VI.3 Les ions peroxodisulfate formés oxydent les molécules NET et améliorent donc son élimination. Cependant, augmenter encore la concentration de l'électrolyte support jusqu'à $3,5 \cdot 10^{-2}$ M, conduit à la consommation du radical hydroxyle généré par une concentration élevée en SO_4^{2-} selon l'Eq. VI.4 [4] et par conséquent, les taux d'élimination de la couleur et de la DCO diminuent.



VI.2.1.4 Influence de la densité de courant

En général la densité de courant traduit la vitesse de production des radicaux hydroxyles et par conséquent la vitesse de décoloration et de minéralisation du colorant NET. Afin de mettre en évidence l'effet de la densité de courant sur la dégradation de la solution nous avons réalisé des expériences à différentes densités de courant (5; 15; 25; 35 mA cm⁻²). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure VI.9.



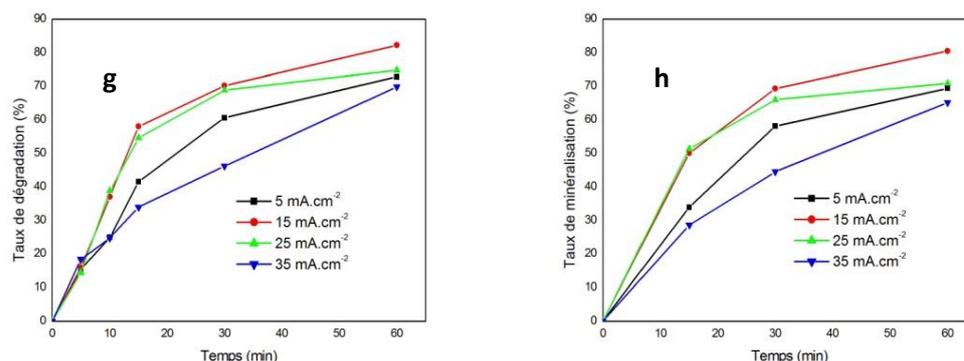


Fig. VI.9 Effet de la densité du courant sur la décoloration (a : catalyseur conventionnel, c : pyrite, e : hématite, g : déchet métallurgique) et de la DCO (b : catalyseur conventionnel, d : pyrite, f : hématite, h : déchet métallurgique) de la solution du NET. $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Pyrite}] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{hématite}] = 0,04 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4]_{\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{NET}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 200 \text{ mL}$.

Les résultats rapportés sur la figure. VI.9 montrent que pour les catalyseurs naturels, le déchet métallurgique ainsi que pour le catalyseur conventionnel, le taux de dégradation augmente d'abord (93,24; 86,75; 82,25; 80,95%) lorsque la densité de courant passe de 5 à 15 mA.cm⁻² (Fig. VI.10), ensuite diminue pour des densités de courant supérieures à 15 mA.cm⁻². En général, l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une certaine valeur, dans notre cas 15 mA.cm⁻² favorise l'efficacité du procédé, par l'accélération de la réduction de l'oxygène pour produire du peroxyde d'hydrogène et la réduction de Fe³⁺ à la cathode pour former Fe²⁺. Cependant, nous interprétons la diminution de la vitesse de dégradation à des valeurs de densité de courant supérieures à 15 mA.cm⁻², par l'intensification des réactions parasites qui entrent en compétition avec les Eqs VI.5 et VI.6 telle que la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode (Eq. VI.7); l'oxydation de Fe²⁺ à l'anode en Fe³⁺ (Eq. VI.8) et la décroissance oxydative/réductrice de H₂O₂ à l'anode (Eq. VI.9) et à la cathode (Eq. VI.10) [6,7].



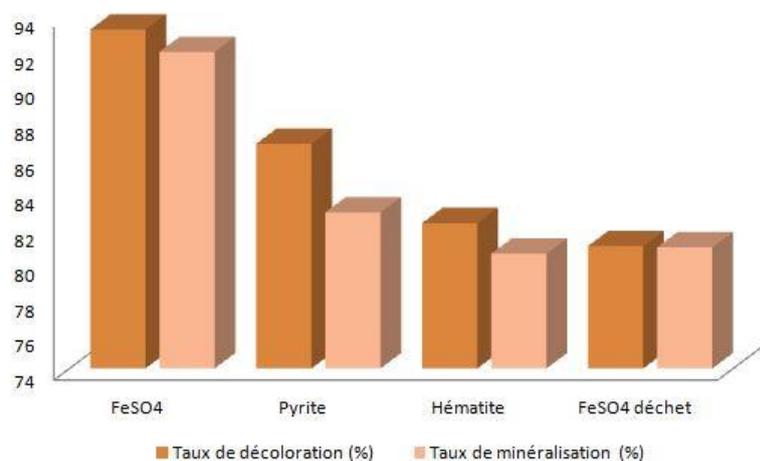


Fig. VI.10 Taux de décoloration/minéralisation du colorant NET enregistrés à la densité de courant optimale ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$) ($[\text{NET}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; catalyseur ($\text{FeSO}_4 = 2,5.10^{-4} \text{ M}$; Pyrite = $0,03 \text{ g.L}^{-1}$; Hématite = $0,04 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{FeSO}_{4\text{déch}} = 0,038 \text{ g.L}^{-1}$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8.10^{-3} \text{ M}$ pH = 3 ; V = 200 mL ; t = 60min.

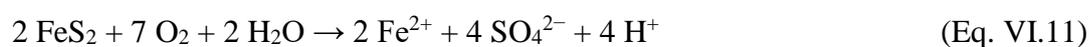
La comparaison des résultats de dégradation du NET par électro-Fenton utilisant les catalyseurs naturels (pyrite et hématite), le déchet métallurgique ainsi que le sulfate de fer conventionnel montre une cinétique de dégradation relativement rapide, en particulier en présence de catalyseur conventionnel et de la pyrite. Ces résultats sont aussi comparés à ceux d'autres méthodes d'élimination du NET, on constate que les efficacités de la pyrite et de catalyseur sont indifférentes dans les conditions optimales (Tab. VI.1)

Tab. VI.1 Comparaison de l'efficacité d'élimination du NET par électro-Fenton avec celles obtenues par d'autres méthodes.

Élimination du NET par	Concentration du NET (mg.L ⁻¹)	Taux d'efficacité (%)	Temps (min)	Référence
Adsorption sur l'eucalyptus	100	68	180	Dave et al [8]
Biosorption sur <i>Agaricus campestris</i>	100	99	20	Alpa et al [9]
Adsorption sur MnO ₂ -Coated Zeolite	20	79	660	Aguila and Ligaray [10]
Photocatalysis sur l'oxide de titanium tridopé	20	89	240	Mamba et al. [11]
Adsorption sur Al-TiPbO Nanoparticles	100	86	90	Jethave et al [12]
Electro-Fenton Cataly : déchet métallurgique	100	87	60	Cette étude
Electro-Fenton Cataly :pyrite	100	90	60	Cette étude
Electro-Fenton Cataly :hématite	100	89	60	Cette étude

L'efficacité d'élimination du NET par électro-Fenton utilisant des matériaux naturels et un déchet métallurgique comme catalyseur est comparée à d'autres méthodes (Tab. VI.1). Une comparaison des différentes techniques en termes d'efficacité, de concentration de colorant et de temps de traitement montre qu'à l'exception de la biosorption sur *Agaricus campestris* (99%), l'élimination du NET par EF utilisant la pyrite comme catalyseur est plus efficace et plus rapide (60 min).

Ce résultat permet de conclure que les catalyseurs testés dans ce travail peuvent efficacement remplacer le catalyseur conventionnel, en particulier la pyrite naturelle. La grande efficacité du procédé pyrite-EF pourrait être attribuée à l'autorégulation des ions de fer en solution par les réactions suivantes en présence d'O₂ [13,14] :



VI.2.2 La consommation d'énergie (CE)

La consommation d'énergie (CE) (Tab. VI.2) en kWh (gDCO)⁻¹ pour la minéralisation de la solution du NET en utilisant les quatre catalyseurs (FeSO_{4conv}, FeS₂, Fe₂O₃ et FeSO_{4déchet}) aux conditions optimales ([NET] = 50 mg.L⁻¹ ; pH= 3; [Na₂SO₄] = 8.10⁻³ M; i=15 mA.cm⁻² ; V= 200 mL) peut être calculée selon l'équation suivante [15] :

$$CE = IUt / (\Delta DCO) Vs \quad (\text{Eq. VI.14})$$

Où

I : le courant appliqué (A)

U : la tension de cellule (V)

t : le temps d'électrolyse (h)

V_s : le volume de solution (dm³), et ΔDCO est la décroissance en DCO (g dm⁻³).

Tab.VI.2 Consommation d'énergie (C.E) par le procédé EF homogène et hétérogène

Catalyseur	I (A)	U(V)	C.E kWh (gDCO) ⁻¹
FeSO _{4conventionnel}	0,51	6,1	2,22
FeS ₂	0,51	6,7	2,44
Fe ₂ O ₃	0,51	5,9	3,00
FeSO _{4déchet}	0,51	6,3	3,21

D'après les résultats obtenus (Tab. VI.2), on remarque qu'après 60 min de traitement par le procédé EF, le traitement par le déchet métallurgique consomme le plus d'énergie et que parmi les deux minerais naturels, la pyrite présente comme avantage une consommation proche à celle de catalyseur conventionnel. L'hématite aussi présente une faible consommation d'énergie ce qui montre que l'électro-Fenton hétérogène utilisant : la pyrite, l'hématite ou le déchet métallurgique comme catalyseur est aussi efficace que l'électro-Fenton homogène classique utilisant du sulfate de fer conventionnel.

VI.3 Etude comparative de la dégradation du NET par les POA et leurs couplage : PF, EF et EF hybrides

Dans cette deuxième partie, on a choisi les deux catalyseurs (FeSO_{4conv} et FeS₂) pour une étude comparative de dégradation homogène (FeSO_{4conv}) et hétérogène (FeS₂) du colorant NET par les procédés : photolyse, photo-Fenton (PF), électro-Fenton (EF), photo-électro-Fenton (PEF), sono-électro-Fenton (SEF) et le couplage sono-photo-électro-Fenton (SPEF) sous les mêmes conditions opératoires.

VI.3.1 Dégradation du colorant NET par photolyse et photo-Fenton (PF)

VI.3.1.1 Dégradation du NET par photolyse

Afin de vérifier la dégradation du colorant NET par voie photochimique, on propose de l'étudier par photolyse. Les expériences ont été réalisées avec une lampe UVA ($\lambda_{\max} = 365$ nm). Les résultats indiquent que la molécule est difficile à dégrader avec des taux de décoloration de 7,61 % et de minéralisation 4,46 % (Fig VI.11) respectivement.

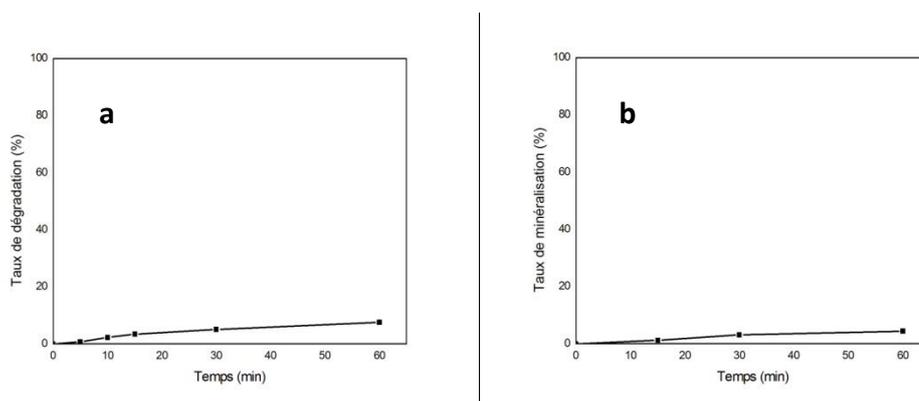


Fig. VI.11 Effet de la photolyse sur la décoloration (a) et de la DCO de la solution du NET. [NET]=100 mg.L⁻¹ ; λ_{\max} =365 nm ; V= 200 ml ; T=60min

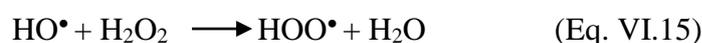
VI.3.1.2 Dégradation du NET par photo-Fenton (PF)

VI.3.1.2.1 Etude de l'effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation du NET par (PF)

Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle très important en tant que source de génération d'HO• dans la réaction de Fenton. L'effet de H₂O₂ sur la dégradation du colorant NET a été examiné en faisant varier la concentration initiale de H₂O₂ de 1,66×10⁻² à 5,62×10⁻² M. Cela a été fait lorsque la concentration de FeSO₄ était de 2,5×10⁻⁴ M, la concentration initiale du colorant était de 100mg.L⁻¹.

Les résultats obtenus présentés sur la figure (Fig. VI.12) montrent que l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 1,66×10⁻² à 2,5. 10⁻² M améliore l'efficacité de dégradation du colorant NET qui atteint 76,79 %. Cela est probablement dû à l'augmentation de la quantité des radicaux produits par la concentration élevée de H₂O₂.

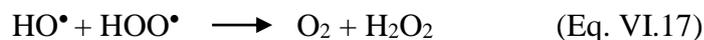
Cependant, à des concentrations supérieures de H₂O₂ au-delà de 2,5. 10⁻² M, entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation jusqu'à 69,66%. Celà est peut être attribuée à la consommation de radicaux [16] :



La recombinaison et la dimérisation



De plus, des réactions compétitives qui ont également contribué pour la diminution de l'efficacité de dégradation du colorant NET.



À partir des résultats, il a donc été choisi comme concentration appropriée de H_2O_2 de $2,5 \times 10^{-2}$ M.

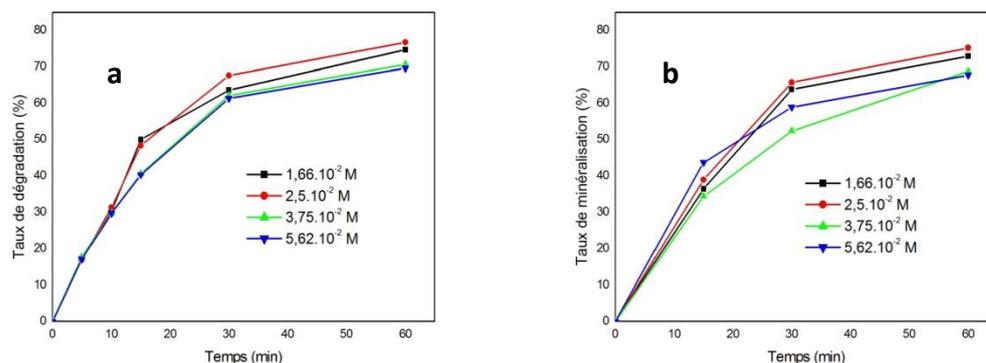


Fig. VI.12 Effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration (a) et la DCO (b) de la solution du NET par photo-Fenton. $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$; $V = 200 \text{ mL}$; $T = 60 \text{ min}$

VI.3.1.2.2 Dégradation du NET par PF homogène et hétérogène

VI.3.1.2.2.1 Dégradation du NET par PF homogène

Lors de la réaction de photo-Fenton, on utilise une irradiation UV qui possède une double fonctionnalité menant à la production supplémentaire de radicaux hydroxyle. En effet, l'irradiation permet d'une part, la décomposition du H_2O_2 par photolyse et d'une autre, elle augmente l'activité catalytique du fer, à pH entre 3 et 4, l'espèce prédominante est $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, cette espèce absorbe la lumière dans la région de longueur d'onde entre 250 nm et 400 nm nettement mieux que le $\text{Fe}(\text{III})$ et sa réduction photochimique en solution aqueuse permet de produire des OH^\bullet et des ions $\text{Fe}(\text{II})$ qui vont eux aussi produire des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton. [17].

C'est dans ce but qu'on a étudié la dégradation du colorant NET par photo-Fenton, les résultats (Fig. VI.13) montrent qu'en présence du système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), on obtient un taux de décoloration de 76,79% et de minéralisation de 75,22% après 60min de traitement.

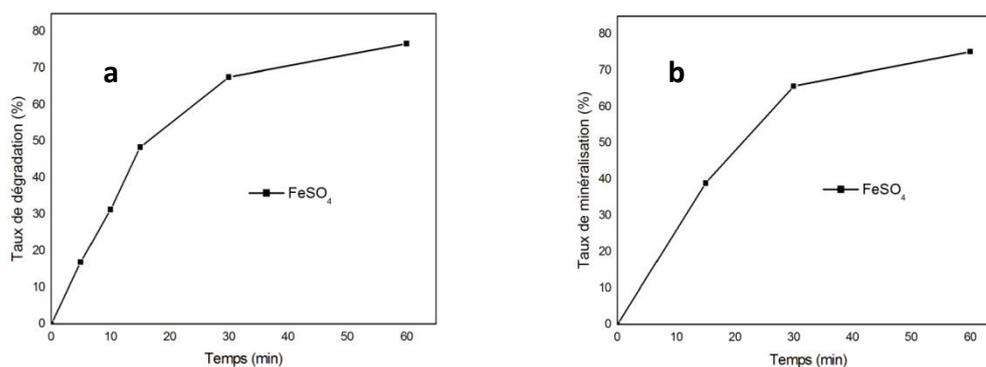
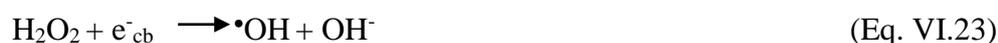
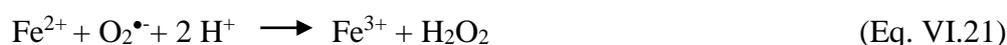


Fig. VI.13 Etude de la dégradation du NET par PF homogène, (a) Décoloration et (b) minéralisation : [NET] = 100mg.L⁻¹ ; [FeSO₄] = 2,5.10⁻⁴M ; [H₂O₂] = 2,5.10⁻²M ; pH=3 ; λ_{max}=365 nm V=200 mL ; t=60 min

VI.3.1.2.2 Dégradation du NET par PF hétérogène utilisant la pyrite comme catalyseur naturel

La pyrite a été signalée comme candidate pour la photocatalyse, un matériau à bande interdite ($E_g = 0,95$ eV), la position de la bande de valence de la pyrite n'est pas assez positive pour produire des radicaux hydroxyle directement via la réaction des trous directs avec l'eau, elle est non plus suffisamment négative pour produire des radicaux superoxyde par réaction directe des électrons avec l'oxygène dissous.

En fait, la pyrite peut être facilement oxydée dans les conditions de l'air ambiant, entraînant la libération d'espèces de fer, notamment Fe²⁺ et Fe³⁺. L'oxygène peut accepter rapidement un électron du fer ferreux et générer des espèces réactives de l'oxygène telles que le peroxyde d'hydrogène, les radicaux superoxyde et les radicaux hydroxyle. De plus, en présence d'une irradiation UV, cela peut inciter le catalyseur à générer des espèces d'oxygène plus réactives comme le peroxyde d'hydrogène et les radicaux superoxyde qui peuvent éventuellement se transformer en radicaux hydroxyle. (Eq. VI.11, Eq. VI.18–Eq. VI.25) [18].





De plus, la présence à la fois de H_2O et de H^+ pourrait induire de la pyrite pour former des espèces Fe^{2+} , qui pourrait ensuite être converties à Fe^{3+} à la surface de la pyrite. Enfin, les espèces Fe^{3+} telles que formées pourrait réagir avec H_2O adsorbé pour former $\bullet\text{OH}$ via (Eq. VI.26)



C'est donc dans cette partie qu'on a étudié la dégradation du colorant NET par le procédé PF hétérogène utilisant la pyrite comme catalyseur naturel. Les résultats (Fig. VI.14) ont montré qu'après 60 min de traitement sous l'irradiation UVA que le taux de décoloration et de minéralisation a atteint 72,25 % et 71,44 % respectivement ce qui confirme l'efficacité de ce minerai naturel.

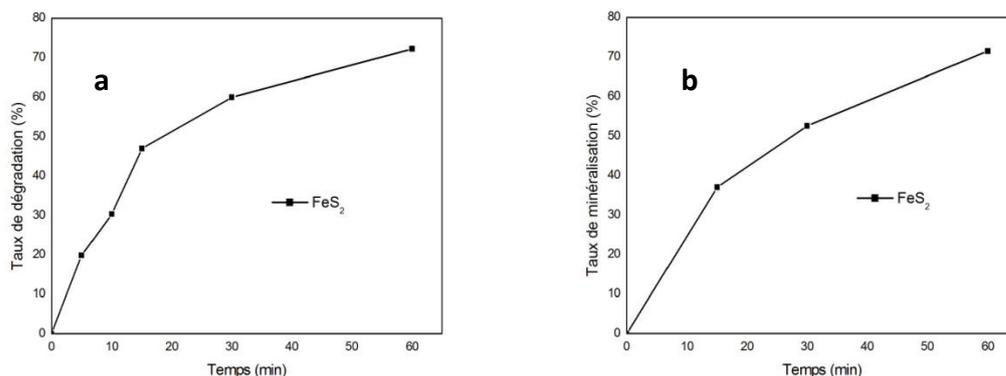


Fig. VI.14 Etude de la dégradation du NET par PF hétérogène, (a) Décoloration et (b) minéralisation : $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FeS}_2] = 0.03 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$; $V = 200 \text{ ml}$; $t = 60 \text{ min}$

VI.3.1.2.3 Dégradation du NET par PF hétérogène utilisant la pyrite en présence des acides organiques naturels (AA, AT)

Dans cette étude, on a choisi d'utiliser deux acides organiques (acide ascorbique AA et acide tartrique AT) afin d'éviter l'ajout de H_2O_2 . D'après l'étude faite par Guo *et al* [19], les acides organiques naturels (AON) forment des complexes avec la pyrite, ce qui favorise la formation in situ de H_2O_2 . A pH = 3 le soufre dans la pyrite ne s'oxyde pas complètement [20] par contre, dans le cas où on ajoute un AON le pH diminue environ pH = 2, dans ce cas l'oxydation de la pyrite devient complète et libère par conséquent plus d'ions ferreux.

Dans notre cas, on a choisi l'acide ascorbique et l'acide tartrique qui existent dans notre environnement et notre vie quotidienne et qui s'avèrent efficaces ; en particulier l'AA dû à sa forte irréductibilité qui fait que la concentration des ions Fe^{2+} libérée augmente, ce qui peut favoriser efficacement le processus du cycle du fer. Contrairement à l'acide citrique qui favorise la formation excessive de H_2O_2 et qui piège par la suite les radicaux hydroxyle [21].

Les résultats (Fig. VI.15) ont montrés une amélioration dans la dégradation (74,46%) et la minéralisation (73,76%) du NET par rapport à l'utilisation de la pyrite seule. On conclue que le système adopté est efficace, peu coûteux et respecte l'environnement. La méthode peut également être appliquée à grande échelle sous la lumière solaire.

Sous irradiation solaire, la pyrite peut être activée pour produire le couple $e^- - h^+$. Le potentiel de la bande conductrice CB de la pyrite (-0,53 eV) est plus négatif que celle de $O_2 / \cdot O_2^-$ (-0,046 eV) [22], donc e^- peut réduire O_2 pour former $\cdot O_2^-$, et réagir ensuite pour générer du H_2O_2 . La présence des acides organiques a facilité la génération de H_2O_2 en fournissant du H^+ et a facilité la formation des complexes avec le fer dans la pyrite, ce qui augmente la concentration en ions Fe(II) libérés dans la solution réactionnelle. Par conséquent, le H_2O_2 généré in situ pourrait être utilisé à temps par Fe(II) (réactif de Fenton) pour former les radicaux libres $\cdot OH$, ce qui a favorisé la dégradation efficace du NET.

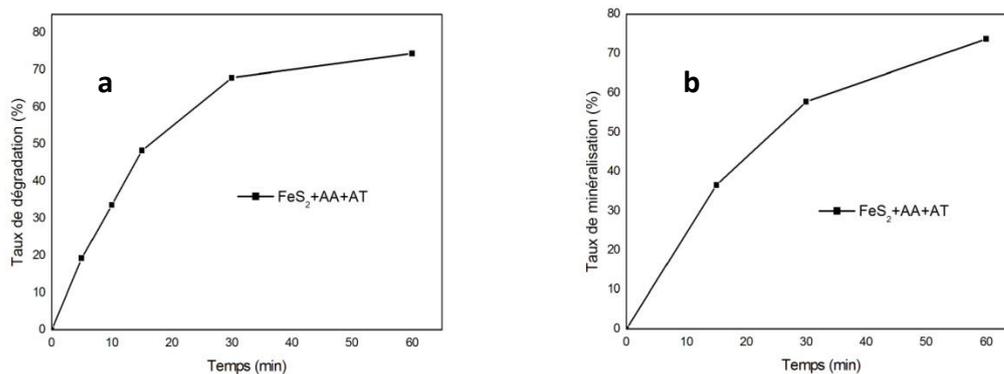


Fig. VI.15 Etude de la dégradation du NET par PF hétérogène avec (A.A et A.T), (a) Décoloration et (b) minéralisation : [NET] = 100mg.L⁻¹ ; [FeS₂]= 0,03g.L⁻¹ ; [AA]=0,65mM ; [AT]= 1,3mM ; 2,5.10⁻²M ; pH =2 ; λ_{max}=365 nm V=200mL ; t = 60 min

VI.3.1.3 La cinétique de la dégradation du NET par PF homogène, PF hétérogène, PF hétérogène en présence d'AON

Les constantes de vitesse k_1 et k_2 et le coefficient de corrélation R^2 calculés pour les modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre sont présentés dans le tableau VI.3. Les valeurs de R^2 indiquent clairement que le modèle de pseudo second ordre donne une meilleure prédiction que le pseudo -modèle de premier ordre. Le même résultat a été trouvé par Youssef *et al* [23] et notre étude [24]. On conclue aussi que pour l'élimination du NET, la PF hétérogène en présence d'acide organique naturel (AA et AT) était plus rapide que dans le cas d'absence d'AON ce qui confirme que le catalyseur (pyrite) peut être plus actif dans un milieu naturel qui contient des AONs.

Tab. VI.3 Analyse cinétique des résultats expérimentaux du procédé PF

Procédé	Pseudo premier ordre		Pseudo deuxième ordre	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (M ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
PF(homo)	0,0245	0,9125	0,058	0,9780
PF(hétéro)	0,0219	0,8728	0,0464	0,9282
PF(hétéro+AON)	0,0245	0,9125	0,0518	0,9518

VI.3.2 Dégradation homogène et hétérogène du colorant NET par EF et EF hybrides

VI.3.2.1 Etude de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides

Bien qu'un processus EF ait plus de potentiel pour éliminer les contaminants que les méthodes Fenton conventionnelles, il présente en revanche certains problèmes telle que la production lente de H₂O₂ en raison de la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau et une faible efficacité à un pH plus élevé qui limite son application. Selon les études précédentes, différents technologies ont été utilisées pour dégrader les colorants dans l'eau contaminée et résoudre les problèmes liés au procédé EF incluant sono-électro-Fenton (SEF) et réactions photo-Fenton. Une stratégie de couplage entre différents méthodes de traitement des eaux usées donne naissance au concept des procédés hybrides avancés, dont l'efficacité peut être significativement plus élevée bien que leurs applications restent à être explorées [25].

L'application simultanée d'ultrasons et d'ultraviolets avec le réactif de Fenton n'a pas encore été très abordée dans la littérature. Les études liées à la comparaison des performances de différentes méthodes hybrides à base de Fenton sont encore rares.

C'est dans cette partie qu'on va présenter l'étude de dégradation homogène et hétérogène du colorant NET par PEF, SEF, SPEF. Les résultats vont être comparés à ceux de l'EF (Fig. VI.16) et sont obtenus en travaillant avec les conditions opératoires optimales suivantes : [NET] = 100 mg.L⁻¹ ; [FeSO₄] = 2,5.10⁻⁴M ; [FeS₂] = 0,03g.L⁻¹ ; i = 15 mA.cm⁻² ; V = 200 mL ; pH = 3 ; λ_{max} = 365 nm ; US = 35 kHz.

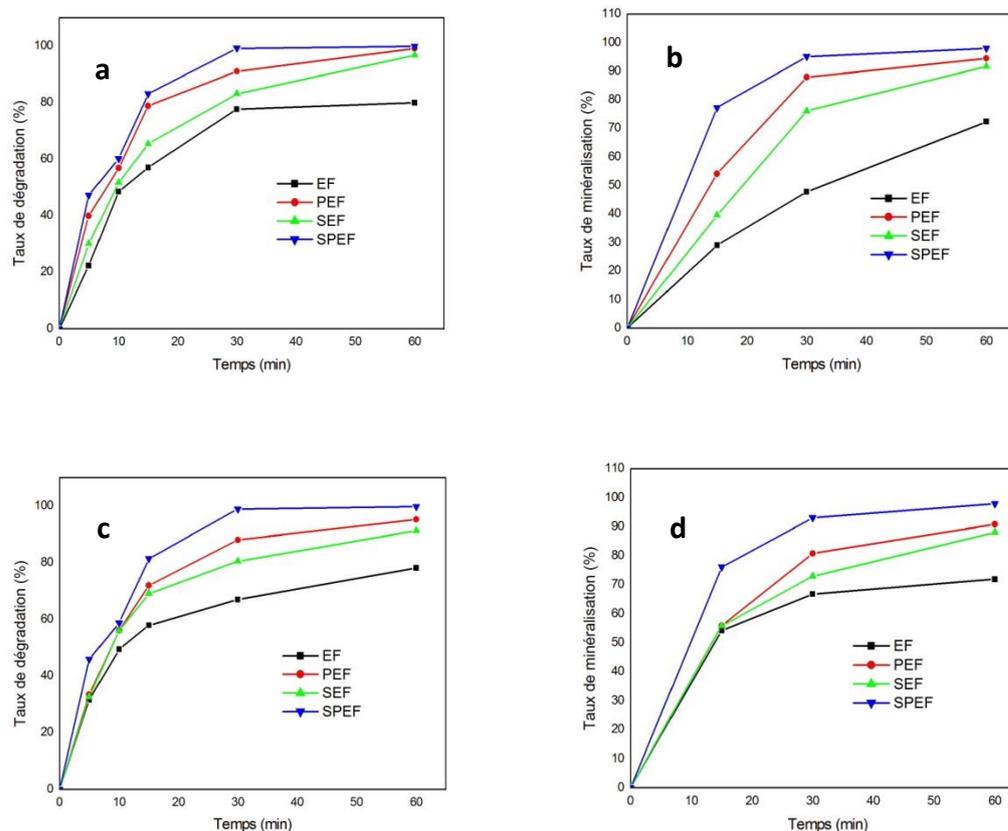
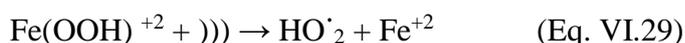


Fig. VI.16 Dégradation/Minéralisation homogène (a,b) et hétérogène (c,d) du NET par EF, PEF, SEF et SPEF. $[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8.10^{-3} \text{ M}$; $[\text{FeSO}_4] = 2,5.10^{-4} \text{ M}$; $[\text{FeS}_2] = 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; $i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 3$; $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$; $\text{US} = 35 \text{ kHz}$; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$

D'après les résultats obtenus, l'addition des US au procédé EF améliore la dégradation du colorant NET grâce à l'électrogénération *in situ* rapide du réactif de Fenton combiné avec le transfert de masse amélioré en solution grâce aux US, ce qui améliore le micro-mélange. Une telle synergie permet d'obtenir un taux de dégradation supérieur à celui fourni par les deux techniques séparément. En revanche, la puissance ou la fréquence utilisée influence grandement sur les performances du processus SEF, car des valeurs élevées entravent la concentration d' O_2 dissous et, par conséquent, affectent l'électrogénération cathodique de H_2O_2 nécessaire à la réaction de Fenton [26]. C'est pour cette raison qu'on a choisi de travailler avec une faible fréquence $\text{US} = 35 \text{ kHz}$ qui améliore la dégradation du NET de deux mécanismes, nommément mécanismes physiques et chimiques. Le mécanisme physique correspond à un taux élevé de mélange et de nettoyage des surfaces des électrodes en dissolvant les couches inhibitrices, qui entraîne une amélioration du transfert de masse entre l'électrode et la solution. Les effets chimiques sont dus à de

violents effondrements de microbulles dans un court laps de temps (< 1 ns), qui génèrent des espèces oxydantes. En milieu aqueux et en présence de l'oxygène, tels que $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ sont produits (Eqs. VI.(27-29)).



Les radicaux hydroperoxyde et hydroxyle se combinent pour former du peroxyde d'hydrogène, réduisant par conséquent son ajout externe [27].

Dans la partie de la PEF, la combinaison de l'irradiation ultraviolette et électro-Fenton peut également être une excellente méthode pour améliorer l'efficacité de la dégradation de polluants. D'ailleurs, généralement elle donne de meilleurs résultats par rapport à la (SEF). Ce processus est basé sur la génération de radicaux hydroxyles et la production de Fe(II) par photo-réduction et photolyse de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et Fe(III), respectivement. Le phénomène est plus détaillé dans la partie précédente (PF).

Comme dans le cas de la méthode de Fenton, l'irradiation de la solution traitée par la lumière UVA, proposée par le groupe Brillas en 1995 [28], a amélioré l'efficacité de la minéralisation dans le procédé (PEF). Plus tard, en 2007, le même groupe a décrit que l'utilisation de la lumière du soleil comme peu coûteuse et source d'énergie lumineuse renouvelable dans la PEF solaire. C'est dans ce but qu'on a choisi de travailler avec une lampe UVA avec $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$.

Dans la dernière partie qui représente le procédé hybride Sono-Photo-électro-Fenton (SPEF), les trois procédés EF, PEF et SEF sont couplés pour une meilleure efficacité de traitement.

La figure VI.16 présente les courbes de variation des taux de dégradation et de minéralisation durant le traitement. Les taux de dégradation et de minéralisation enregistrés après 60 min de traitement sont donnés dans le tableau VI.4.

Tab. VI.4 Résultats de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides

Procédé	Homogène (FeSO ₄)		Hétérogène (FeS ₂)	
	Dégradation(%)	Minéralisation (%)	Dégradation(%)	Minéralisation (%)
EF	80,04	72,41	78,15	71,99
PEF	99,09	94,55	95,23	90,90
SEF	96,75	91,70	91,33	88,15
SPEF	99,89	98,02	99,80	97,99

On tient à pointer que dans la figure VI.16, que le taux de dégradation pour la PEF et la SPEF homogène et hétérogène respectivement après 30min de traitement atteint (91,03% et 99,18%) et (88,10% et 98,88%).

D'après le tableau, on conclue que l'application du procédé hybride SPEF présente le meilleur taux de dégradation et de minéralisation, on peut donc classer les procédés par l'ordre qui suit : SPEF> PEF>SEF>EF.

VI.3.2.2 La cinétique de la dégradation homogène et hétérogène du NET par EF et EF hybrides

Les constantes de vitesse k_1 et k_2 et le coefficient de corrélation R^2 calculé pour les modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre sont présentés dans les tableaux Tab. VI.5 et Tab. VI.6.

Tab. VI.5 Analyse cinétique des résultats expérimentaux des procédés EF et EF hybrides homogènes

Procédé	Pseudo premier ordre		Pseudo deuxième ordre	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (M ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
EF	0,0265	0,8121	0,0719	0,8826
PEF	0,0785	0,9935	2,023	0,8419
SEF	0,0564	0,9964	0,5114	0,8899
SPEF	0,1592	0,9914	16,866	0,8709

Tab. VI.6 Analyse cinétique des résultats expérimentaux des procédés EF et EF hybrides hétérogènes

Procédé	Pseudo premier ordre		Pseudo deuxième ordre	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (M ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
EF	0,0225	0,8603	0,0574	0,9783
PEF	0,0503	0,9496	0,3501	0,9764
SEF	0,0386	0,9321	0,1784	0,9884
SPEF	0,1206	0,9689	16,686	0,8477

Les valeurs de R^2 indiquent clairement que le modèle de pseudo second ordre donne une meilleure prédiction en utilisant le catalyseur naturel FeS_2 que le pseudo -modèle de premier ordre qui par contre donne de meilleure prédiction avec l'EF et EF hybrides homogènes. On peut conclure aussi que pour l'élimination du NET le couplage SPEF était le plus efficace et le plus rapide avec une constante de vitesse $k_1 = 0,1592 \text{ min}^{-1}$ et $k_1 = 0,1206 \text{ min}^{-1}$ pour les procédés homogène et hétérogène respectivement.

La comparaison de différents types de processus basés sur la réaction de Fenton, y compris PF, EF, SEF, PEF et SPEF dans les conditions optimales ont montré alors que tous les processus sont des méthodes efficaces pour le traitement des eaux contaminées par des polluants persistants, y compris les colorants azoïques. L'application simultanée d'ultrasons et d'ultraviolets dans le processus EF nommé méthode SPEF pourrait améliorer positivement la dégradation du colorant NET dans le milieu homogène ($FeSO_4$) et hétérogène (FeS_2).

L'ordre de dégradation et performances des processus basés sur le réactif de Fenton ont été observées comme suit $SPEF > PEF > SEF > EF > PF$.

Références bibliographiques

- [1] M. Panizza. M.A. Oturan. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochim. Acta* . 56 ; 2011: pp.7084–7087.
- [2] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal., B*, 202 (2017) 217–261.
- [3] M.F. Murrieta. E. Brillas. J.L. Nava. I. Sirés. Photo-assisted electrochemical production of HClO and Fe²⁺ as Fenton-like reagents in chloride media for sulfamethoxazole degradation, *Sep. Purif. Technol.* 250 ; 2020: pp.117-236.
- [4] S. Saaidia. R. Delimi. Z. Benredjem. A. Mehellou. A. Djemel. K. Barbari. Use of a PbO₂ electrode of a lead-acid battery for the electrochemical degradation of methylene blue. *Sep. Sci. Technol.* 52 ; 2017: pp.1602–1614.
- [5] P.V. Nidheesh. R. Gandhimathi. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299; 2012: pp.1–15.
- [6] N. Oturan. M.A. Oturan. *Electro-Fenton Process: Background. New Developments. and Applications. Electrochemical Water and Wastewater Treatment.* 2018: pp.193–221.
- [7] H. Zazou. N. Oturan. H. Zhang. M. Hamdani. M.A. Oturan. Comparative study of electrochemical oxidation of herbicide 2,4,5-T: kinetics, parametric optimization and mineralization pathway. *Sustainable Environ. Res.* 27 ; 2017: pp.15–23.
- [8] P.N. Dave. S. Kaur. E. Khosla. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus barks using green technology. *Indian J. Chem. Technol.* 18 ; 2011 pp.53–60.
- [9] H. Alp. M. Ince. O.K. Ince. A. Onal. Biosorptive removal of Eriochrome Black-T using *Agaricus campestris*: parameters optimization with response surface methodology. *Desal. Water Treat.* 175; 2020: pp.244–254.
- [10] D.M.M. Aguila. M.V. Ligaray. Adsorption of Eriochrome Black T on MnO₂-coated zeolite. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 6 ; 2015: pp.824–827.
- [11] G. Mamba. X.Y. Mbianda. A.K. Mishra. Enhanced visible light photocatalytic degradation of Eriochrome Black T and eosin blue shade in water using tridoped titania decorated on SWCNTs and MWCNTs: effect of the type of carbon nanotube incorporated. *Mater. Chem. Phys.* 149 ; 2015: pp.734–742.
- [12] G. Jethave. U. Fegade. S. Attarde. S. Ingle. Decontamination study of Eriochrome Black-T from waste water by using AlTiPbO Nanoparticles (ATPO-NPs) for sustainable clean environment, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 4 ; 2019: pp.263–274.
- [13] N. Barhoumi. L. Labiadh. M. A. Oturan. N. Oturan. A. Gadri. S. Ammar. E. Brillas. Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-Fenton-pyrite process. *Chemosphere.* 141 ; 2015: pp.250-257.

- [14] S. Bae. K. Dongwook. L. Woojin. Degradation of diclofenac by pyrite catalysed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 134-135 ; 2013: pp.93-102.
- [15] E. Brillas. C. Martínez-Huitle. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B* 166–167 ; 2015: pp.603–643.
- [16] T.M. Elmorsi. Y.M. Riyad. Z.H.Mahmoud. H. M. Abd El Bary. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.* 174 ; 2010 : pp.352–358.
- [17] L. Mammeri. Dégradation photocatalytique du 1-Naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université de Constantine (Algérie). (2016).
- [18] Z.H Diao. X.R. Xu. F.M. Liu. Y.X. Sun. Z.W. Zhang. K.F. Sun. S.Z. Wang. H. Cheng. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr (VI) reduction : Performance and reaction mechanism. *J. Sep. Purif. Technol.* 154 ; 2015 : pp.168–175
- [19] Q. Guo. W. Zhu. D. Yang. X. Wang. Y. Li. C. Gong. J. Yan. J. Zhai. X. Gao. Y. Luo. A green solar photo-Fenton process for the degradation of carbamazepine using natural pyrite and organic acid with in-situ generated H₂O₂. *Sci. Total Environ.* 784 ; 2021 : pp.147187.
- [20] S. Fitzback. Oxydation chimique initiale de la pyrite de fer (FeS₂) par différents oxydants. Thèse. Université de Sherbrooke (Canada) 1995.
- [21] P. Villegas-Guzman. S. Giannakis. S. Rtimi. D. Grandjean. M. Bensimon. L.F. De Alencastro. R. Torres-Palma. C. Pulgarin. A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. *Appl. Catal. B Environ.* 219 ; 2017b : pp.538–549.
- [22] D. Xia. Y. Li. G. Huang. C.C. Fong. T. An. G. Li. H.Y. Yip. H. Zhao. A. Lu. P.K. Wong. Visible-light-driven inactivation of *Escherichia coli* K-12 over thermal treated natural pyrrhotite. *Appl. Catal. B-Environ.* 176 ; 2015 : pp.749–756.
- [23] N.A. Youssef. S.A. Shaban. F.A. Ibrahim. A.S. Mahmoud. Catalytic degradation of Eriochrome black T by Fenton and Photo-Fenton reaction. *J. Sci. Res.* 32 ; 2015.
- [24] H. Belbel. R. Delimi. Z. Benredjem. T. Tayebi. Use of metallurgical waste as a catalyst in electro-Fenton process for degradation of dyes from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* 273; 2022: pp.261-269.
- [25] N. Mahmoudi. M. Farhadian. A.R. Solaimany Nazar. P. Eskandari. K. N. Esfahani. Investigation and optimization of the performance of sono-photo-electro-Fenton process for removal of Acid Black 172 and Disperse Blue 56 from polluted water: comparison of the degradation activity with electro-Fenton-based processes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2021.

[26] M.A. Oturan. I. Sirés. N. Oturan. S. Pérocheau. J.L. Laborde. Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 624 ; 2008 : pp.329-332.

[27] A. Babuponnusami. K. Muthukumar. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton. electro-Fenton. sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *J. Chem. Eng.* 183 ; 2012 : pp.1-9.

[28] E. Brillas. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere.* 250 ; 2020 : pp.126198.

Conclusion générale

Conclusion générale

La première partie des résultats relative à la caractérisation des minerais naturels et du déchet métallurgique a dégagé les points suivants :

- L'analyse par MEB des différents catalyseurs a révélé la présence de cristaux aux contours bien définis dans l'échantillon de pyrite, des cristaux lamellaires non uniformes et enchevêtrés dans le minerai d'hématite et des cristaux de forme capillaire dans l'échantillon de déchet métallurgique.
- En outre, les rapports des masses atomiques Fe/S e Fe/S/O calculés à partir des spectres EDS sont en accord avec la composition chimique de FeS_2 et FeSO_4 . Cependant, l'écart observé entre le rapport O/Fe et la composition chimique de l'hématite a été attribué à la légère présence de la goethite.
- Les correspondances des valeurs de 2θ des pics DRX obtenus avec celles des étalons de la pyrite et de l'hématite ont été évaluées avec des scores de 50 et 13 % respectivement.
- L'analyse par fluorescence X des minerais naturels et du déchet métallurgique a montré qu'en plus de la matière principale il existe beaucoup d'impuretés sous forme d'oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , etc...).

Le test des minerais naturels et du déchet métallurgique en tant que catalyseur dans le procédé EF, ainsi que le couplage de certains POAs réalisés dans la seconde partie de ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'utilisation de la pyrite comme catalyseur a pour avantage le self ajustement du pH à environ 3. De plus la pyrite semble être la plus efficace parmi les trois catalyseurs étudiés avec un taux de minéralisation de 89,20%.
- Les catalyseurs naturels présentent une dose optimale entre 0,03 et 0,04 g.L⁻¹.
- L'EF réalisé avec les différents catalyseurs s'est montré plus efficace à la densité 15 mA cm⁻².
- L'augmentation de la concentration du NET a un effet négatif sur l'efficacité de l'EF.
- Tous les catalyseurs étudiés se sont révélés peu consommateurs d'énergie électrique. Les valeurs plus faibles de consommation les d'énergie ont été observées avec le catalyseur conventionnel et la pyrite.

En comparant les résultats à ceux du catalyseur synthétique FeSO_4 , on conclue que les deux catalyseurs naturels (pyrite et hématite) ainsi que le sulfate de fer récupéré peuvent remplacer le catalyseur conventionnel dans le procédé électro-Fenton pour dégrader le colorant azoïque NET.

Dans la deuxième partie de ce travail, une étude comparative a été faite sur la dégradation du colorant NET en milieu homogène (FeSO_4) et hétérogène (FeS_2) à l'aide des procédés suivants : photolyse, photo-Fenton (PF), électro-Fenton (EF), photo-électro-Fenton (PEF), sono-électro-Fenton (SEF) et sono-photo-électro-Fenton (SPEF).

La comparaison des efficacités des procédés a fait ressortir que la présence d'acides organiques (acide ascorbique AA et acide tartrique AT) améliore l'efficacité du PF.

Finalement, la comparaison de différents types de processus basés sur la réaction de Fenton, y compris PF, EF, SEF, PEF et SPEF dans les conditions optimales : ($[\text{NET}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; [catalyseur] ($\text{FeSO}_4 = 2,5.10^{-4} \text{ M}$; Pyrite= $0,03 \text{ g.L}^{-1}$) , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 8.10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ (UVA) ; $\text{US} = 35 \text{ kHz}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $V = 200 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$) a montré que

- Tous les procédés peuvent traiter efficacement des eaux contaminées par des polluants persistants, y compris les colorants azoïques. L'association d'ultrasons et d'ultraviolets au procédé EF (nommé méthode SPEF) pourrait améliorer la dégradation du colorant NET dans les milieux homogène (FeSO_4) et hétérogène (FeS_2).
- La PEF ou la SPEF peuvent être utilisées à l'échelle industrielle en utilisant comme source d'irradiation, la lumière solaire.
- Le taux de dégradation enregistrés après 30 min de traitement pour la PEF et la SPEF sont 91,03% et 99,18% en milieu homogène et 88,10% et 98,88% en milieu hétérogène.
- L'ordre d'efficacité des procédés basés sur la réaction de Fenton est comme suit $\text{SPEF} > \text{PEF} > \text{SEF} > \text{EF} > \text{PF}$.
- Le niveau d'efficacité de traitement atteint par le procédé hybride SPEF a suscité l'intérêt de son intégration à l'échelle industrielle.

Publications

Use of metallurgical waste as a catalyst in electro-Fenton process for degradation of dyes from aqueous solution

Hadjer Belbel^a, Rachid Delimi^a, Zahia Benredjem^{a,*}, Tahar Tayebi^b

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Badji Mokhtar-Anouba University, Anouba, Bp 12, 23000, Algeria, emails: z.benredjem@gmail.com (Z. Benredjem), belbel.hadjer@univ-anouba.org (H. Belbel), rachid.delimi@univ-anouba.dz (R. Delimi)

^bFaculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj Bou Arreridj, El-Anasser, 34030, Algeria, email: tahartayebi@gmail.com

Received 5 March 2022; Accepted 12 August 2022

ABSTRACT

As the exploitation of industrial waste has regained interest in recent years for economic and environmental reasons, the valorization of by-products is now part of the sustainable development. This makes it possible to enhance the ethical image of companies and establish commitment towards nature and society. Replacing some chemicals by recovered waste can help in solving the problem partially. Thus, the present work studies the use of metallurgical waste $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst in the degradation of the black azo dye eriochrome T (EBT) by the electro-Fenton process. The powder of the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The study of the effect of operating parameters on the efficiency of the EF revealed optimal values for catalyst dose ($0.038 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), supporting electrolyte concentration ($8 \times 10^{-3} \text{ M}$) and current density ($15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). The 60 min treatment of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ EBT solution under optimal operating conditions led to a color and COD removal efficiency of 86.79% and 83.01%, respectively. The results obtained were promising and are of great interest for the use of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ metallurgical waste as a catalyst in the electro-Fenton process.

Keywords: Electro-Fenton; Wastewater treatment; Electrochemical advanced oxidation process; Organic persistent pollutants

1. Introduction

The increasing use of synthetic dyes in different industries (textile, leather, cosmetics, printing, paper making and paint manufacturing) has made these dyes one of the main sources of water contamination [1]. Among the various dyes, azo dyes account for more than 50% of the world's dye production [2]. Several studies have shown that azo dyes have carcinogenic effects on humans and animals [3,4]. Conventional methods applied for the removal of dyes from wastewater have some disadvantages, for example, adsorption on activated carbon only shifts the pollution from a liquid phase to a solid phase [5], the coagulation/

flocculation process generates huge amounts of sludge at the end of the treatment, which requires additional investments for its treatment [6] it has also been noticed that chemical oxidation is not efficient enough for the treatment of persistent organic pollutants. Therefore, in order to effectively remove the refractory organic pollutant and to consume less chemical reagents, the electro-Fenton (EF) process is used.

Electro-Fenton is based on the production of hydroxyl radicals $\cdot\text{OH}$ [7] by the Fenton reaction (1) [8,9], the formation of hydrogen peroxide (2) and the regeneration of ferrous ions at the cathode (3) [8,10]. The effectiveness of the EF process in the treatment of colored solutions has been reported in several works [6,9,11]. The degradation

* Corresponding author.