

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**LABORATOIRE SEAMM**

\*\*\*\*\*

N° D'ORDRE : M.../2016

Mémoire présenté pour l'obtention du  
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
SPECIALITE : CHIMIE

**OPTION : CHIMIE**

**PAR**

**M<sup>me</sup> Amel BELAYACHI**

**ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR  
ADSORPTION, ELECTROCOAGULATION,  
FENTON**

**Devant le jury :**

Président	B-BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	K-MADANI	Professeur	Université de Bejaïa
Examineur	A-BENDRAOUA	Professeur	Université d'Oran(USTOMB)
Encadreur	N-BENDERDOUCHE	Professeur	Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2016-2017**



AMAT VICTORIA CURUM

*La Victoire aime l'effort, Catulle*

# REMERCIEMENTS

---

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.2M).*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Nouredine Benderdouche, qui a encadré ce modeste travail. Merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils, votre gentillesse, votre générosité et votre confiance. Un immense merci pour votre humanité, votre inépuisable patience et pour m'avoir laissée libre de mon choix. Ce fut un plaisir de m'accueillir dans votre laboratoire, de discuter chimie, science et autres...*

*Je tiens à remercier le Professeur Benouda Bestani, professeur à l'université de Mostaganem pour m'avoir dispensé des cours en graduation et d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements au Professeur Khodir Madani, Professeur à l'université de Bejaïa, ainsi que le Professeur Abdelaziz Bendraoua, Professeur à l'université d'Oran, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*L'analyse de la Demande Chimique en Oxygène a été réalisée à la SONATRACH, complexe GP1Z, département TECHNIQUE, service laboratoire. Je tiens à remercier vivement tout le personnel du laboratoire sans exception, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements, ont fortement contribué à mener à bien ce travail.*

*Merci également à toute l'équipe de SEA2M, pour leur aide, leurs conseils, leur bonne humeur et leur sympathie.*

*Un immense merci à tous mes professeurs de chimie pour m'avoir formée, durant toutes mes années de graduation et post-graduation.*

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

# DÉDICACES

---

*Un énorme remerciement au bon Dieu tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et l'aide pour achever ce modeste travail que je dédie :*

***A mes parents et grands-parents,***

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.*

***A Mon époux, notre petite Princesse Selma ainsi que ma belle-famille,***

*Pour leur soutien, leurs encouragements et leur amour.*

***A ma sœur jumelle « Hanane »,***

*Avec qui j'ai partagé toute ma vie et que Dieu nous garde toujours ensemble, réunies et unies.*

***A mon unique frère « Boumediene »,***

*Que Dieu le bénisse,*

***A mes aimables sœurs « Ahlem », « Nassima », « Zahira » et « Soria »,***

*En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.*

***A mes nièces et neveux,***

***A toutes celles et ceux qui me sont chers.***

***Amel Belayachi-Haddad***

## Résumé

Ces dernières années, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus stricte. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches environnementales ont connu un développement remarquable.

Le Rouge de Nylosane (2RBL) est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Les procédés appliqués dans cette étude pour le traitement des solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane (le procédé d'oxydation avancée : Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) ; le procédé électrochimique : Electrocoagulation et le procédé de fixation : Adsorption) ont permis d'atteindre des taux d'élimination supérieur à 90%.

La comparaison des performances d'élimination par les différents procédés étudiés a montré que, le traitement du Rouge de Nylosane par électrocoagulation a permis d'atteindre un taux d'élimination très important : 98.91% au bout de 8 min. En outre, ce procédé est préférable grâce à la non utilisation de réactifs chimiques et une faible consommation d'énergie électrique.

## ملخص

في السنوات الأخيرة، أصبحت القوانين أكثر صرامة فيما يخص نوعية المياه. ويرجع ذلك إلى قلق اجتماعي متنامي بدعوى المحافظة على البيئة. وتحقيقا لهذه الغاية، شهد مجال البحث البيئي تطورا ملحوظا. إن أحمر النيزولان(2RBL) صبغة صناعية تستخدم على نطاق واسع في الصناعات النسيجية الجزائرية وخاصة في SOITEX {شركة الصناعات النسيجية} في تلمسان. غالبا ما يتم التخلص من هذه الصبغة في الأنظمة الإيكولوجية، مع تراكيزات تتجاوز المعايير المحددة قانونا.

إن المراحل المتبعة في هذه الدراسة لمعالجة المحاليل الصناعية في المياه النقية لصبغة أحمر النيزولان (عملية الأكسدة المتقدمة: فنتون ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ ))، المرحلة الكهروكيميائية، طريقة التجميد الكهربائي، وطريقة الامتزاز) سمحت بتحقيق معدلات إزالة أكثر من 90%.

إن مقارنة فعالية الإزالة بمختلف الطرق موضوع الدراسة أظهرت أن معالجة أحمر النيزولان بواسطة التجميد الكهربائي electrocoagulation قد مكن من تحقيق معدل إزالة عالية جدا: 98.91% بعد 8 دقيقة. وبالإضافة إلى هذا أن هذه العملية مفضلة بحيث أغنت عن استعمال الكواشف الكيماوية وخفّضت استهلاك الطاقة الكهربائية.

## **Abstract**

In recent years, the regulation of water quality has become increasingly strict. This is due to a growing social concern on the preservation of the environment. For this purpose, the environmental research has undergone remarkable development.

Nylosane Red (2-RBL) is a synthetic dye widely used in textile industries in Algeria and mainly in SOITEX in Tlemcen. It is often released into the ecosystem with concentrations exceeding the standards required by the legislation.

The processes followed in this study dealing with the treatment of synthetic solutions in pure water Nylosane Red dye (an advanced oxidation process: Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ), an electrochemical process which is Electrocoagulation and a method of fixation: Adsorption) have allowed to achieve removal rates; higher than 90%.

Performance comparison of elimination by the various studied methods showed that the treatment of Nylosane Red by electrocoagulation has achieved a very high removal rate: 98.91% after 8 min. In addition, this process is preferable due to the non-use of chemical reagents and also to a low energy Electric consumption.

## Liste des figures

<i>Figure</i>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure I.1</i>	Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton.	22
<i>Figure II.1</i>	Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation.	40
<i>Figure II.2</i>	Schéma de connexion électrique du mode bipolaire série.	42
<i>Figure II.3</i>	Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale.	45
<i>Figure III.1</i>	Principe du phénomène de l'adsorption.	52
<i>Figure III.2</i>	Charbon actif en poudre.	53
<i>Figure III.3</i>	Charbon actif granulé.	54
<i>Figure III.4</i>	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	55
<i>Figure III.5</i>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.	60
<i>Figure III.6</i>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.	61
<i>Figure III.7</i>	Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion.	62
<i>Figure III.8</i>	Modèle d'adsorption en monocouche.	63
<i>Figure III.9</i>	Représentation graphique de l'équation de Langmuir.	64
<i>Figure III.10</i>	Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.	65
<i>Figure IV.1</i>	Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.	71
<i>Figure IV.2</i>	Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.	72
<i>Figure IV.3</i>	Technique de mesure de la concentration du fer ferreux.	78

<b>Figure IV.4</b>	Effet du rapport molaire $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton.	82
<b>Figure IV.5</b>	Spectres visibles du colorant RN.	84
<b>Figure IV.6</b>	Effet du rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.	86
<b>Figure IV.7</b>	Spectres visibles du colorant RN.	88
<b>Figure IV.8</b>	Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps.	89
<b>Figure IV.9</b>	Effet de la concentration du colorant RN sur le taux de dégradation en fonction du temps de traitement.	90
<b>Figure IV.10</b>	Spectres visibles du colorant RN.	92
<b>Figure IV.11</b>	Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps.	93
<b>Figure IV.12</b>	Effet de la température sur la dégradation du colorant RN en fonction du temps.	93
<b>Figure IV.13</b>	Evolution de la cinétique de décoloration du colorant RN par procédé Fenton.	95
<b>Figure IV.14</b>	Evolution de la cinétique de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.	96
<b>Figure IV.15</b>	Cinétique de décoloration du colorant RN.	98
<b>Figure IV.16</b>	Cinétique de dégradation du colorant RN.	98
<b>Figure IV.17</b>	Cinétique de disparition du $Fe^{2+}$ par le procédé Fenton.	99
<b>Figure IV.18</b>	Dispositif expérimental.	101
<b>Figure IV.19</b>	Influence du pH sur l'élimination du colorant en fonction du temps.	105

<b>Figure IV.20</b>	Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination du RN en fonction du temps.	106
<b>Figure IV.21</b>	Influence de la densité du courant sur le taux d'élimination du RN et la consommation énergétique spécifique.	107
<b>Figure IV.22</b>	Influence de la concentration du colorant sur le taux d'élimination du colorant en fonction du temps.	108
<b>Figure IV.23</b>	Influence de la concentration de l'électrolyte sur l'élimination du colorant en fonction du temps.	109
<b>Figure IV.24</b>	Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du RN en fonction du temps.	110
<b>Figure IV.25</b>	Influence de la distance inter électrode sur l'élimination du RN en fonction du temps.	111
<b>Figure IV.26</b>	Influence de la température sur le taux d'élimination du RN en fonction du temps.	112
<b>Figure IV.27</b>	Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de l'EC.	112
<b>Figure IV.28</b>	La variation du taux d'élimination du colorant RN et l'abattement de la DCO en fonction du temps.	113
<b>Figure IV.29</b>	Variation du taux d'élimination du colorant RN et la masse des boues en fonction du temps.	114
<b>Figure IV.30</b>	Thermogramme d'ATG du colorant RN et de la boue séchée.	115
<b>Figure IV.31</b>	Spectre FT-IR de : (a) colorant RN, (b) la boue séchée obtenue par EC en utilisant des électrodes en Al.	116
<b>Figure IV.32</b>	Organigramme d'activation subie par les feuilles d'artichaut.	119
<b>Figure IV.33</b>	Modèles de pores.	124
<b>Figure IV.34</b>	Types de pores.	124
<b>Figure IV.35</b>	Schématisation de l'adsorption gaz-solide.	125

<b>Figure IV.36</b>	Différentes isothermes d'adsorption.	127
<b>Figure IV.37</b>	Différentes hystérèses.	128
<b>Figure IV.38</b>	Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000.	129
<b>Figure IV.39</b>	Représentation du pH <sub>pcz</sub> pour les feuilles d'artichaut activées par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	130
<b>Figure IV.40</b>	Isothermes d'adsorption de BET pour le charbon actif à base de feuilles d'artichaut.	131
<b>Figure IV.41</b>	Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.	132
<b>Figure IV.42</b>	Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.	133
<b>Figure IV.43</b>	Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH.	134
<b>Figure IV.44</b>	Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.	135
<b>Figure IV.45</b>	Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane.	136
<b>Figure IV.46</b>	Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.	137
<b>Figure IV.47</b>	Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane.	138

## Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Tableau I.1</i>	Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO <sup>•</sup> par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.	8
<i>Tableau I.2</i>	Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalysée par Fe <sup>II</sup> / Fe <sup>III</sup> .	16
<i>Tableau IV.1</i>	Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.	70
<i>Tableau IV.2</i>	Influence de la concentration en réactifs sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton.	81
<i>Tableau IV.3</i>	Influence de la concentration en réactifs sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.	85
<i>Tableau IV.4</i>	Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination du colorant.	106
<i>Tableau IV.5</i>	B.E.T de charbon actif à base de feuilles d'artichaut.	131
<i>Tableau IV.6</i>	Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN.	138
<i>Tableau IV.7</i>	Comparaison de performance de décoloration du colorant RN par les différents procédés.	142

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale**..... 1

## **Partie A : Synthèse bibliographique**

### **Chapitre I : Fenton**

**I.1. Introduction**..... 4

**I.2. Procédés d'oxydation avancée** ..... 4

**I.3. Les radicaux hydroxyles**..... 6

**I.4. Détermination des constantes cinétiques**..... 7

**I.5. Réactions parasites** ..... 8

**I.6. Procédé Fenton**..... 9

I.6.1. Introduction ..... 9

I.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II) ..... 10

I.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène ..... 10

I.6.2.b. Les catalyseurs ..... 11

I.6.3. Mécanismes d'oxydation..... 12

I.6.4. Applications ..... 13

I.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton ..... 14

I.6.5.1. Choix du pH ..... 14

I.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  ..... 15

I.6.5.3. Choix de la température ..... 15

I.6.6. Mécanisme de décomposition de  $H_2O_2$  par  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  en solution aqueuse..... 15

**I.7. Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton** ..... 19

**I.8. Procédé électro-Fenton** ..... 20

**Références bibliographiques**..... 23

### **Chapitre II : Electrocoagulation**

**II.1. Introduction** ..... 33

**II.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation (EC)**..... 34

**II.3. Principe du procédé**..... 35

II.3.1. Phénomène chimique ..... 36

II.3.2. Phénomène électrolytique ..... 38

II.3.2.a. Oxydation directe ..... 38

II.3.2.b. Oxydation indirecte ..... 39

**II.4. Loi principale régissant l'électrocoagulation : la seconde loi de Faraday** ..... 40

**II.5. Les colloïdes** ..... 43

II.5.1. Définition ..... 43

II.5.2. Classement et formation des colloïdes : ..... 44

II.5.3. Propriétés électrostatiques : la charge de surface..... 45

II.5.3.1. La couche liée, ou couche de Stern..... 46

## Sommaire

---

II.5.3.2. La couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman : .....	46
Références bibliographiques .....	47
<b>Chapitre III : Adsorption</b>	
III.1. Définition.....	51
III.2. Principe .....	51
III.3. Adsorption sur charbon actif.....	52
III.3.1. Différentes formes de charbon actif .....	53
III.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP) .....	53
III.3.1.2. Charbon actif granulé (CAG) .....	53
III.4. Différents types d'adsorption.....	54
III.4.1. Adsorption chimique .....	54
III.4.2. Adsorption physique.....	55
III.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	56
III.5.1. Concentration.....	56
III.5.2. Vitesse d'adsorption .....	56
III.5.3. Nature de l'adsorbant.....	56
III.5.4. La nature de l'adsorbat .....	57
III.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	57
III.7. Cinétique d'adsorption.....	58
III.7.1. Modèles cinétiques .....	59
III.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	59
III.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	60
III.7.1.3. Diffusion intraparticulaire .....	61
III.8. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	62
III.8.1. Modèle de Langmuir .....	62
III.8.2. Modèle de Freundlich.....	64
Références bibliographiques.....	66
<b>Partie B : Expérimentation &amp; résultats</b>	
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale</b>	
IV.1. Introduction.....	68
IV.2. La molécule à traiter : Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL).....	69
IV.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	70
IV.3. Matériels et méthodes d'analyse .....	71
IV.3.1. Mesure de pH .....	71
IV.3.2. Contrôle de la conductivité.....	71
IV.3.3. Mesure de l'absorbance .....	71
IV.3.4. Mesure de la DCO .....	72
IV.3.4.1. Utilisation d'un DCO-mètre « HACH ».....	72
IV.3.4.2. Utilisation de la méthode « open reflux » .....	74

## Sommaire

---

IV.3.4.2.1. Préparation des solutions : .....	74
IV.3.4.2.2. Protocole d'analyse .....	74
IV.3.4.2.3. Equation mises en jeu : .....	75
IV.3.4.2.4. Résultats et interprétation : .....	75
IV.3.5. Mesure de la concentration de fer ferreux .....	76
IV.3.5.1. Principe de la méthode .....	76
IV.3.5.2. Technique de mesure .....	76
<i>IV.4. Traitement du colorant RN par le procédé Fenton .....</i>	<b>78</b>
IV.4.1. Introduction .....	78
IV.4.2. Procédures opératoires .....	78
IV.4.3. Résultats et discussion .....	79
IV.4.3.1. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ .....	79
IV.4.3.1.1 Suivi de la décoloration .....	79
IV.4.3.1.2. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration .....	82
IV.4.3.1.3. Etude de la dégradation .....	83
IV.4.3.2. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane .....	86
IV.4.3.2.1. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration .....	86
IV.4.3.2.2. Suivi de la décoloration .....	88
IV.4.3.2.3. Suivi de la dégradation par la DCO .....	88
IV.4.3.3. Effet de la température .....	90
IV.4.3.3.1. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration .....	90
IV.4.3.3.2. Suivi de la décoloration .....	91
IV.4.3.3.3. Suivi de la dégradation par la DCO .....	92
IV.4.3.4. Cinétique de dégradation du colorant RN .....	93
IV.4.3.4.1. Détermination des constantes cinétiques apparentes .....	96
IV.4.3.5. Etude cinétique sur la disparition de $Fe^{2+}$ au cours du traitement par le procédé Fenton .....	98
IV.4.4. Conclusion .....	98
<i>IV.5. Traitement du colorant RN par le procédé électrocoagulation(EC) .....</i>	<b>100</b>
IV.5.1. Introduction .....	100
IV.5.2. Dispositif expérimental .....	100
IV.5.3. Démarche expérimentale .....	101
IV.5.4. Résultats et discussion .....	102
IV.5.4.1. Effet du pH .....	102
IV.5.4.2. Influence de la densité de courant .....	104
IV.5.4.3. Influence de la concentration du colorant .....	106

## Sommaire

---

IV.5.4.4. Influence de la conductivité .....	107
IV.5.4.5. Influence de la vitesse d'agitation .....	108
IV.5.4.6. Influence de la distance inter-électrode .....	109
IV.5.4.7. Effet de la température .....	110
IV.5.4.8. Le spectre UV-Visible du colorant RN .....	111
IV.5.4.9. Comparaison entre la DCO et la décoloration.....	112
IV.5.4.10. Evolution de la masse des boues .....	112
IV.5.4.11. Coût de traitement .....	113
IV.5.4.12. Caractérisation des boues formées .....	114
IV.5.4.12.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	114
IV.5.4.12.2. Caractérisation FT-IR.....	115
IV.5.5. Conclusion.....	116
<i>IV.6. Traitement du colorant RN par Adsorption.....</i>	<b>117</b>
IV.6.1. Introduction .....	117
IV.6.2. Préparation du support adsorbant .....	117
IV.6.3. Techniques de caractérisation .....	118
IV.6.3.1. Indice d'iode.....	118
IV.6.3.1.1. Définition.....	118
IV.6.3.1.2. Méthode iodométrique .....	119
IV.6.3.1.3. Préparation des solutions.....	119
IV.6.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode.....	119
IV.6.3.2. Indice de Bleu de Méthylène .....	120
IV.6.3.2.1. Définition.....	120
IV.6.3.2.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	120
IV.6.3.2.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène .....	121
IV.6.3.3. pH de Point de Charge Zéro (pH <sub>pcz</sub> ).....	121
IV.6.3.3.1. Définition.....	121
IV.6.3.3.2. Protocole expérimental.....	122
IV.6.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) .....	122
IV.6.3.4.1. Mesure de surface spécifique .....	123
IV.6.3.4.2. Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes .....	125
IV.6.3.4.3. Conditions d'analyse .....	127
IV.6.4. Caractérisation du charbon actif préparé.....	128
IV.6.4.1. Détermination de l'indice d'iode.....	128
IV.6.4.2. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène .....	128

## Sommaire

---

IV.6.4.3. Détermination de pH de Point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	129
IV.6.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) .....	129
IV.6.5. Etude de l'adsorption du Rouge de Nylosane .....	131
IV.6.5.1. Détermination du temps d'équilibre.....	131
IV.6.5.2. Effet de la dose de l'adsorbant .....	132
IV.6.5.3. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane .....	132
IV.6.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane .....	133
IV.6.5.5. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane .....	134
IV.6.4.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	134
<i>IV.6.6. Conclusion.....</i>	<b>138</b>
<i>IV.7. Avantages et inconvénients de chaque procédé .....</i>	<b>139</b>
IV.7.1. Fenton.....	139
IV.7.2. Electrocoagulation.....	139
IV.7.3. Adsorption.....	140
<i>Références bibliographiques.....</i>	<b>142</b>
<i>Conclusion générale.....</i>	<b>148</b>
<i>Annexes</i>	

# Introduction

---

# Générale

## **Introduction générale**

Les premiers êtres vivants sont nés dans l'eau, il y a plus de deux milliards d'années. Etant donné l'importance vitale de l'eau pour la vie sur terre, sa qualité en fait une ressource de valeur. Souvent, la qualité de l'eau est plus importante que sa quantité. La qualité de l'eau influe sur l'usage que nous en faisons, mais l'inverse est également vrai. Lorsque nous utilisons de l'eau nous altérons sa qualité.

Ce cercle fermé indique que l'habitude que nous avons depuis toujours de rejeter les eaux d'égout non traitées et les déchets chimiques directement dans les rivières, les lacs, les estuaires ou les océans en vue de leur éventuelle « assimilation » dans l'environnement n'est plus acceptable, que ce soit du point de vue technique ou moral.

L'explosion démographique, les activités industrielles et la vitesse à laquelle de nouveaux composés chimiques et produits sont mis au point et utilisés, posent une menace à l'environnement mondial. Les processus naturels de décomposition dans les masses d'eau ne suffisent plus pour venir à bout de ces apports de polluants.

Les produits chimiques peuvent altérer le goût, l'odeur et la couleur de l'eau même à l'échelle ppb. Ils peuvent rendre les poissons et les animaux moins fertiles, entraîner chez eux des malformations génétiques, endommager leur système immunitaire, accroître les cas de tumeurs et causer la mort de ces êtres vivants.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif, mais également une source de pollution plus importante. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués.

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les colorants, différents procédés sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant plusieurs techniques : physique, physico-chimique, d'oxydation avancée, biologique, traitement valorisant.... Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire qui nécessite un autre traitement ultérieur.

Parmi les procédés qui permettent de réduire la DCO des effluents, tels que les colorants, figurent les procédés d'oxydation avancée par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), qui produisent, in situ, des entités très réactives tels que les radicaux hydroxyles  $\text{HO}\bullet$ . Ces derniers possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Les procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, elle consiste à libérer un coagulant dans la solution, in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Suite à une alimentation des électrodes en courant, il y a simultanément une dissolution du métal de l'anode et un dégagement du gaz d'hydrogène  $\text{H}_2$  au voisinage de la cathode. Les métaux aluminium et fer sont généralement utilisés comme anode. Leur dissolution conduit à la formation des hydroxydes métalliques, oxy-hydroxydes métalliques et des hydroxydes polymériques. Ces composés ont généralement, une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles. Ils peuvent déstabiliser les colloïdes en suspension, en adsorbant, neutralisant ou précipitant les espèces polluantes dissoutes dans le liquide, pour les transformer finalement en floccs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation.

L'adsorption sur le charbon actif est un des processus les plus utilisés pour la purification de l'eau potable, et la réduction de la couleur. Ce processus réalise le déplacement des polluants d'une phase à une autre phase, sans qu'il y ait minéralisation. Le charbon actif présente un fort pouvoir adsorbant, dû essentiellement à sa grande surface spécifique.

L'objectif de ce travail est de démontrer en premier lieu l'efficacité de différents procédés de traitement des eaux : i.e., les procédés d'oxydation avancée « Fenton » ; le procédé électrochimique « Electrocoagulation » et le procédé de fixation « Adsorption », en vue de leur application à la dépollution des effluents aqueux provenant des industries de textiles. L'étude a porté sur l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique. Nous avons ensuite évalué en deuxième lieu la comparaison de leurs performances.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres principaux

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée, précisément le procédé Fenton.

Dans le second chapitre, nous présenterons les données bibliographiques sur le phénomène d'Electrocoagulation, nous verrons son historique, principe et les principales lois explicitant ces réactions, ainsi qu'un aperçu sur les colloïdes.

Le troisième chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide sans réaction chimique. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats. Une étude bibliographique sur la cinétique d'adsorption et les phénomènes de transfert est détaillée.

Le quatrième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Cette partie est divisée en cinq sections :

**Section 1 :** Elle décrira les méthodes d'analyses employées au cours de cette étude.

**Section 2 :** Elle étudiera les facteurs influençant la dégradation du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, et déterminera les conditions optimales, ainsi que la cinétique de la dégradation de ce polluant.

**Section 3 :** Elle sera consacrée à la détermination des conditions optimales de l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Electrocoagulation et la caractérisation de la boue séchée obtenue.

**Section 4 :** Elle sera consacrée à l'application du charbon actif à base de feuilles d'artichaut à l'adsorption du colorant Rouge de Nylosane (colorant appartenant à la famille des azoïques). L'étude sera axée sur l'aspect cinétique de l'adsorption tout en mettant l'accent sur la théorie de Langmuir, Freundlich pour établir les isothermes d'adsorption.

**Section 5 :** finalement, cette section sera consacrée à la comparaison de performances de différents procédés de traitement appliqués dans cette étude.

*Partie A*

# Synthèse

---

# Bibliographique

*Chapitre I : Fenton*

*Chapitre II : Electrocoagulation*

*Chapitre III : Adsorption*

## I.1. Introduction

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [1], qui pourront par la suite subir un traitement biologique [2], ou de les minéraliser totalement [3].

De nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique [4]).

## I.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes.

Parmi ces technologies, on note les POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ce sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [5]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques [6,7] ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux [6,8] ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [6] ;
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux [6,9] ;
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [2] ;

- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [10] ;
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (*in situ*) d'entités appelées les radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont :

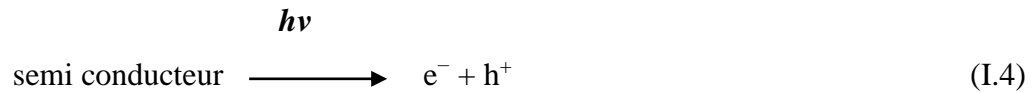
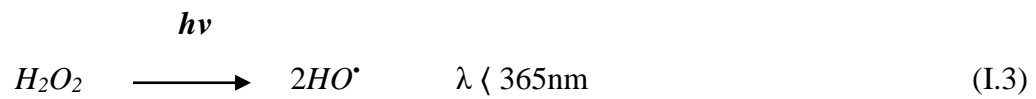
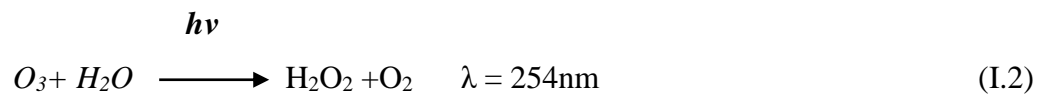
- Le radical hydroxyle  $HO\bullet$  : le plus réactif ;
- L'ion radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  : assez réactif ;
- L'ion ozonide  $O_3^{\bullet-}$  : peu réactif ;
- Le radical hydroperoxyde  $HO_2\bullet$  : inerte ;
- Le radical  $HO_3\bullet$  : inerte [5].

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) [11]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [12, 13], qui est non sélectif, très réactif, très oxydant [14] et permet d'oxyder voire minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelques heures [15]. Il réagit généralement au moins un million de fois plus vite que l' $O_3$  et l' $H_2O_2$  [11]. D'une manière générale on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

- ✓ **Activation chimique** : pour les procédés impliquant le couple  $O_3 / H_2O_2$



- ✓ **Activation photochimique** : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants  $O_3$  et/ou  $H_2O_2$ , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



✓ **Activation catalytique** : dans ce cas, on cite les procédés Fenton ( $H_2O_2$ /sel de fer), le procédé d'ozonation catalytique, et les procédés catalytiques à base d'hypochlorite [11].

### I.3. Les radicaux hydroxyles

Les POA ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Compte tenu que ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée, ils doivent être produits de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques. Ces espèces sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement, à d'autres agents couramment utilisés. Leur potentiel d'oxydoréduction (à  $T=25^\circ\text{C}$ ) est égal à 2,8V/ENH (ENH : électrode normale d'hydrogène [15]). Ils sont classés en deuxième position après le fluor et ils sont plus puissants que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore. Contrairement aux oxydants puissants comme  $XeF$  et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalométhane cancérogènes avec les matières organiques, les radicaux  $HO^\bullet$  répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ❖ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ❖ Ne pas être toxique ;
- ❖ Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- ❖ Être le plus rentable possible ;

- ❖ Être relativement simple à manipuler.

Les radicaux HO• ont un temps de demi-vie estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [3,5]. La mesure de leur concentration est très difficile parce qu'ils réagissent très rapidement [16]. A l'état d'équilibre la concentration des HO• est entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$  M [9]. Leur vitesse de réaction avec les composés organiques est souvent inférieure à la milliseconde [17].

#### I.4. Détermination des constantes cinétiques

La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO• sur les composés organiques (S) est décrite comme suivant :



L'expression cinétique s'écrit :

$$v = -d[\text{S}] / dt = k_S \times [\text{S}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.8})$$

avec : [S] = concentration en composé organique.

En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit :

$$v = k_{S(\text{app})} \times [\text{S}] \quad \text{avec:} \quad k_{S(\text{app})} = k_S \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.9})$$

Une méthode de détermination des constantes cinétiques consiste en mise en place de la cinétique compétitive. Le composé S pour lequel on souhaite déterminer la constante cinétique avec les HO• est oxydé en présence d'un composé de référence M dont la constante de vitesse absolue est connue :

$$-d[\text{M}] / dt = k_M \times [\text{M}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.10})$$

$$= k_{M(\text{app})} \times [\text{M}] \quad \text{avec} \quad k_{M(\text{app})} = k_M \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.11})$$

L'intégration des équations (I.9) et (I.11) donne :

$$\ln[S]/[S]_0 = -k_{S(\text{app})} \times t \quad (\text{I.12})$$

$$\ln[M]/[M]_0 = -k_{M(\text{app})} \times t \quad (\text{I.13})$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln[S]/[S]_0 = k_S / k_M \times \ln[M]/[M]_0 \quad (\text{I.14})$$

### I.5. Réactions parasites

Les réactions des radicaux HO• avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ( $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [18]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO• et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et /ou les réactifs eux-mêmes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

**Tableau I.1.** Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO• par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	k (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
$\text{HO}^\bullet + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3^\bullet$	$8,5 \times 10^6$	Buxton <i>et al.</i> , 1988 [19]
$\text{HO}^\bullet + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{2\bullet}$	$3,9 \times 10^8$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
$\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=10,33)	Smith et Martell, 1976[20]
$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=6,35)	Smith et Martell, 1976[20]

$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{PO}_4^- \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HO}^-$	$2 \times 10^4$	Maruthamuthu et Neta, 1978[21]
$\text{HO}^\bullet + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2-}$	$1 \times 10^7$	Black et Hayon, 1970[22]
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	<b>Buxton <i>et al.</i>, 1988[19]</b>
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	<b>Stuglik et Zagorski, 1981[23]</b>
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$	Stahelin <i>et al.</i> , 1984 [24]
$\text{HO}^\bullet + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]

Plusieurs données bibliographiques confirment que le procédé FENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation. En outre, il est caractérisé par la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques.

## I.6. Procédé Fenton

### I.6.1. Introduction

Fenton décrivit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [25]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [25-28]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [29] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [30] :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

1. Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (I.15) réagissent très rapidement ;
2. Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
3. Les produits finaux ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques [31, 25, 26, 32]. Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

Dans le cas de la présence excessive de peroxyde d'hydrogène, la réaction FENTON se déroule seulement dans laps des premières secondes ou minutes. Après ce temps court, l'oxydation devient du type de la réaction « FENTON-like ». Jusqu'à présent, la plupart des applications pratiques ont utilisé un excès de peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, les réactions « FENTON-like » sont les plus fréquentes.

## **I.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)**

### **I.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité [33], et une source potentielle de radicaux  $HO\cdot$  [34].

Il est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO en prédigestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants, teintures..., ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement existant (floculation/ précipitation, flottation...), et plus c'est une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre  $OH\cdot$ . En oxydation forte, il réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium) [34].

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant non polluant, s'il n'est pas consommé rapidement au cours de l'oxydation, il se décompose en donnant uniquement le H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. C'est pour cela son utilisation est conforme aux règlements d'environnement stricts.

L'eau oxygénée compte parmi les oxydants les plus intéressants, parce qu'elle est active même à température ambiante et donne le O<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O comme produits finaux.

Certains polluants sont oxydés en composés biodégradables par le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène formé à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contribue à l'augmentation de la biodégradabilité.

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents [35], contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires [36]. Son activation peut se faire selon les voies suivantes :

- **Activation par hypochlorite** : consiste à la production de l'oxygène singulier [1].
- **Activation par catalyseur métallique** : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques [4]. De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe a une importance particulière [1].
- **Activation par O<sub>3</sub> et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (O<sub>3</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.

### I.6.2.b. Les catalyseurs

Le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions

nettement plus basses. Ceci permet de réduire davantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible [37].

Non seulement le fer est un élément important et omniprésent dans la nature, il est employé fréquemment dans le traitement des eaux. Depuis des années, le fer a été utilisé comme coagulant, adsorbant et catalyseur dans le traitement des eaux. Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène [38].

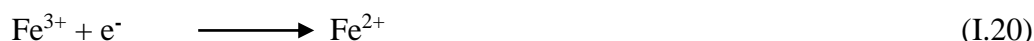
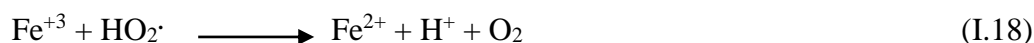
Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Fe(III) ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du carbone organique total (COT) [39]. En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines [40], ou sous forme de Fe-Al12-PIILC [41, 42], Fe-Ce-Al supporté sur l'argile [43], Fe/ZSM5 [44] et ferroxalate [16].

### I.6.3. Mécanismes d'oxydation

Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles 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, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en solution aqueuse acide (la réaction FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ , selon le mécanisme suivant [32-45] :



Le Fe(III) formé dans la réaction (I.16) peut régénérer  $\text{Fe}^{2+}$  de différentes manières [46] :



Le  $\text{Fe}^{2+}$  régénéré réagit avec le peroxyde d'hydrogène, engendrant une génération catalytique des radicaux hydroxyles.

#### I.6.4. Applications

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seul ou combiné à d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/réactif Fenton : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides [47], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire [47, 48] ;
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [2] ;
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [45, 46], pharmaceutique (comme un prétraitement) [49], teinture [50], les colorants [51], des huileries d'olive [52,53], pétrolière [54] et cosmétique [55] ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [56] et traitement des saumures [57,58] ;
- Traitement des eaux usées de traitement de surface [59] ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [60] ;
- La dégradation de bisphénols [61] ;
- Traitement des lixiviats de décharge [62] ;
- Oxydation du phénol [63] ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (Flotron, 2004) ;
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [15].

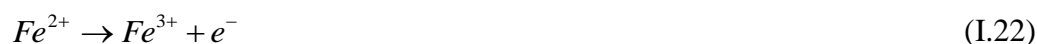
## I.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

### I.6.5.1. Choix du pH

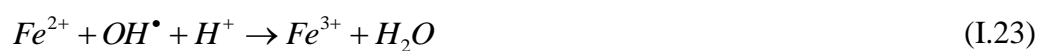
L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [31]. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous dont la constante de vitesse est relativement élevée ( $k_{OH\cdot, H^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [64].



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de  $10^7$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation en radicaux par la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 [65-69]. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. Par exemple, une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Fenton photo-assistée a montré qu'à pH 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [65]. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_3$ . Ce

précipité étant très stable ( $K_s = 10^{-38}$ ), la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

### I.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [69]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

### I.6.5.3. Choix de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [52].

### I.6.6. Mécanisme de décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2$ par $\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}$ en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par les espèces  $\text{Fe}(\text{II})$  et/ou  $\text{Fe}(\text{III})$  en solution aqueuse, acide et homogène ( $\text{pH} < 4$ ) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [70-74].

Le tableau (I.2) dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer <sup>II</sup> et le fer <sup>III</sup> peuvent être découpées en quatre types [3] :

- 1) L'hydrolyse de  $\text{Fe}(\text{III})$  (Eq. (I.25) à (I.30)) ;
- 2) L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  inclut la formation des complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -hydroperoxique :  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ , en équilibre acido-basique à  $\text{pH} \leq 3$  ( $k=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Eq. (I.33) à (I.35)) et leur

décomposition moléculaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et radicaux hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$  (Eq. (I.36) à (I.38)).  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$  se forme à partir de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$  (réaction (I.34)) qui est l'espèce dominante à  $\text{pH} > 2,3$  (Eq.(I.25)) ;

- 3) Les étapes de propagation de chaîne. Selon Gozzo , l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. (I.31)) passerait par la formation d'un complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ou  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  qui se décomposerait en milieu acide en  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$  puis  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$  (Eq. (I.32)). Dans les réactions (I.39) à (I.43), le fer oscille entre les formes  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par réaction avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction (I.44) et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. (I.45)) ;
- 4) Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq.(I.46) à (I.50)).

**Tableau I.2.** Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ .

N°	Réaction	Constante de réaction	Référence
<b>Hydrolyse Fe(III)</b>			
I.25	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pKa =2,3)	Milburn et Vosburgh,1955 Smith et Martell, 1976
I.26	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}^+$	$7,62 \times 10^{-7} \text{ M}^2$	Milburn et Vosburgh,1955
I.27	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	pKa= 3,6	Smith et Martell, 1976
I.28	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+$	pKa = 7,9	Smith et Martell, 1976
I.29	$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$	$0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$	Knight et Silva, 1975
I.30	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3 \text{H}^+$	$1 \times 10^{-12} \text{ M}$	Turner <i>et al.</i> , 1981

<b>Initiation</b>			
I.31	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	$53 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}^+$		
I.32	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{HO}$		Gozzo, 2001
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6] + \text{H}_2\text{O}$		
I.33	$\text{Fe}^{3+} + 3/2 \text{ H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 3,1 \times 10^{-3}$	Gallard <i>et al.</i> , 1999
I.34	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 2,0 \times 10^{-4}$	Gallard <i>et al.</i> , 1999
I.35	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$2,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.36	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	De Laat et Gallard, 1999
I.37	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.38			
<b>Propagation de chaîne (réaction des radicaux oxygénés)</b>			
I.39	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.40	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.41	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Rush et Bielski, 1985
I.42	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Rotschild et Allen, 1958
I.43	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^\bullet + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Rush et Bielski, 1985
	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.44	$\text{O}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_2^\bullet$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

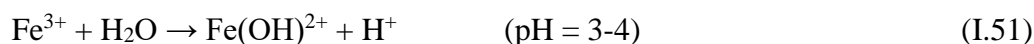
I.45		(pKa=4,8)	Bielski <i>et al.</i> , 1985
<b>Réaction de terminaison</b>			
I.46	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Kiwi <i>et al.</i> , 2000
I.47	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Bielski <i>et al.</i> , 1985
	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sehested <i>et al.</i> , 1968
I.48	$\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot \longrightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,01 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sehested <i>et al.</i> , 1968
I.49	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Sehested <i>et al.</i> , 1968
I.50			

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. (I.31)) est intéressante pour la production des radicaux  $\text{HO}\cdot$ , tandis que les réactions (I.39) - (I.41) et (I.43) consomment les radicaux  $\text{HO}\cdot$  et  $\text{HO}_2\cdot$ . Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'accumulent via les réactions (I.31), (I.33) – (I.34), (I.39) – (I.40) et (I.43), conduisant à leur précipitation sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions (I.36) - (I.38) et (I.41) - (I.42) notamment les réactions limitantes (I.36) - (I.37) et (I.41) dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

Dans le but d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux, de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton).

### I.7. Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton

Récemment, une forme modifiée du réactif FENTON a été développée, qui peut surmonter certaines contraintes rencontrées dans la réaction FENTON standard et améliorer les vitesses d'oxydation. Cette forme modifiée est basée sur l'addition de la lumière UV. Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [75-81]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle. Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région  $250 < \lambda < 400$  nm nettement mieux que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . La réduction photochimique de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en solution aqueuse permet de produire des  $\bullet\text{OH}$  supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  d'autre part :



La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car les diverses espèces de fer ferrique ne présentent pas la même photo-réactivité.

Par rapport au réactif de Fenton, l'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photoréduction du Fe(III) (Equation (I.52)) participent ensuite à la formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$  via la réaction de Fenton (Equation (I.53)). Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle. Comme pour le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  :



Le rendement quantique de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de  $\cdot\text{OH}$  par photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\phi = 1$ ) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de  $\text{Fe(III)}$  ( $\phi \approx 0,07$  à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de  $\text{Fe(III)}$  car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm ( $\text{Fe(III)} : \epsilon \approx 1500$  à  $3500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 : \epsilon \approx 18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ). Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de  $\cdot\text{OH}$  seront :

- Photoréduction directe du  $\text{Fe(III)}$  ;
- Photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse) ;
- Réaction de Fenton : réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les ions  $\text{Fe(II)}$  formés par photoréduction du  $\text{Fe(III)}$ .

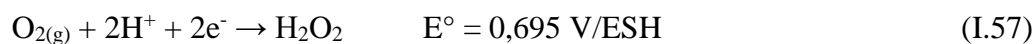
### I.8. Procédé électro-Fenton

Lorsque le réactif de Fenton est préparé par simple mélange du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation du substrat est difficile à contrôler, des réactions parasites se mettent en place, notamment la consommation des  $\cdot\text{OH}$  par les réactifs  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et la minéralisation risque d'être inachevée. De plus, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique (Eq. (I.36-52) et (I.55)) est très lente et incomplète. Or le peroxyde d'hydrogène est un oxydant instable dont l'activité décroît par auto-décomposition et dont le transport et le stockage sont dangereux. De plus la quantité de peroxyde d'hydrogène à ajouter n'est pas facilement estimable avant traitement. Pour accroître l'efficacité du procédé Fenton et limiter les apports de réactifs chimiques, plusieurs équipes de recherche ont suggéré de régénérer électrochimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique à la cathode (Eq. (I.56)) [82,83-86]. Qiang et al [87] ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  était de  $-0,1 \text{ V/ ECS}$ .





De même, le peroxyde d'hydrogène constituant le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement par réduction de l'oxygène à la cathode en milieu acide (Eq. (I.57)) [88-91].

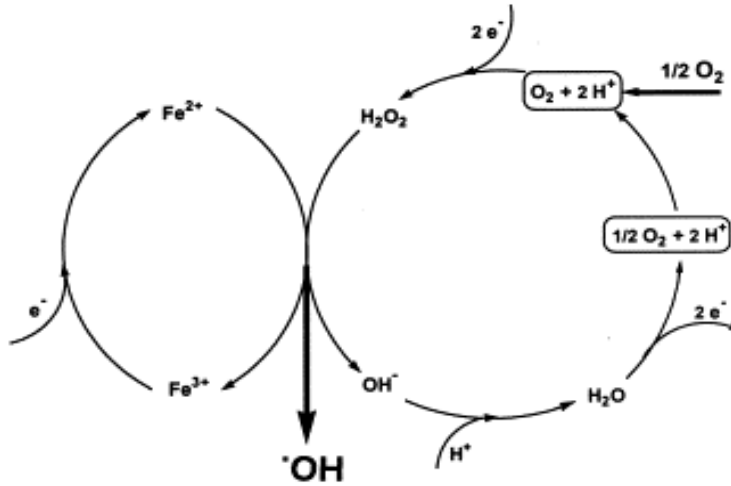


En absence de catalyseur,  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'accumule sous le passage d'un courant électrique et la quantité accumulée est proportionnelle au courant appliqué jusqu'à une concentration donnée [91]. En présence de fer(II),  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose en radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton [92, 87,93-95].

La formation du peroxyde d'hydrogène est une des étapes limitantes du procédé électro-Fenton à cause de la solubilité limitée du dioxygène en phase aqueuse approximativement  $8,32 \text{ mg L}^{-1}$  [96] et de son transfert de masse de la phase aqueuse jusqu'à la surface cathodique. La saturation de la solution en dioxygène est assurée par un bullage permanent dans la solution [97, 98,99], dans le cas d'une cathode 3D (feutre de carbone) ou par utilisation d'une cathode à diffusion d'oxygène en carbone-PTFE [90, 100,101] et par oxydation anodique de l'eau sur l'anode. Oturan et al [95] estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine (Eq. (I.58)).



Dans le procédé d'oxydation avancé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton (Eq. (I.25-46)) combinées aux réactions électrochimiques (Eq. (I.56) - (I.57)), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique [102,103] dont la schématisation a été proposée par Oturan et al [95] (Figure. (I.1)). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de contrôler plus précisément la dégradation des polluants organiques. De plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton, mais également par les radicaux  $\text{HO}_2^{\bullet}$  formés par oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'anode (réaction (I.59)) [104].



**Figure I.1.** Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [95].

## Références bibliographiques

- [1] Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457.
- [2] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784.
- [3] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ».Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004
- [4] Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(III)/Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [5] Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.
- [6] Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J.Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.
- [7] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35(4), 95-102.
- [8] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 166-175.
- [9] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research 36, 1034–1042.
- [10] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. Environmental Technology 22, 813-822.
- [11] Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.
- [12] Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of Hazardous Materials 139, 244-253.

- [13] Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B : environmental* 66, 58-63.
- [14] Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331.
- [15] Flotron V., 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [16] Hislop K.L., 1999. The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogen peroxide systems. Thèse de doctorat, université de Weston Ontario.
- [17] Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chromium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta* 70, 668-675.
- [18] HAAG W., YAO C.C.D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1005-1013.
- [19] BUXTON G.U., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>-•</sup>) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 2, 513-759.
- [20] SMITH R.M., MARTELL A.E. *Critical stability constants*; New York : Plenum Press, 1976.
- [21] MARUTHAMUTHU P., NETA P., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 710 –713.
- [22] BLACK E.D., HAYON E., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3199-3203.
- [23] STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 1981, 17, 229-233.
- [24] STAEHELIN J., BÜHLER R.E., HOIGNE J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO<sup>•</sup> and HO<sub>4</sub><sup>•</sup> as chain intermediate. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 24, 5999-6004.
- [25] DE HEREDIA J.B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J.R., PERES J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2001, 45, 85-90.

- [26] SPADARO J.T., ISABELLE L., RENGANATHAN V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Envir. Sci. Techn.*, 1994, 26, 1389-1383.
- [27] BANDARA J., MORRISON C., KIWI J., *et al.* Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 1996, 99, 57-66.
- [28] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., *et al.* The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 2001, 35, 5, 1338-1343.
- [29] HABER F., WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A.*, 1934, 134, 332-351.
- [30] KIWI J., LOPEZ A., NADTOCHENKO V. Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Env. Sci. Techn.*, 2000, 34, 2162-2168.
- [31] KUO W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 1992, 26, 7, 881-886.
- [32] LIN S.H., LO C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, 1997, 31, 8, 2050-2056.
- [33] Roques H, 1990. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, pp : 715-758.
- [34] Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.* 33 No 5, pp 1247-1251.
- [35] Beltrán F.J., Enciner J.M., Gonzalez J.F., 1997a. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2: Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research* 31, 2415-2428.
- [36] Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50.
- [37] Debellefontaine H., Striolo Ph., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J., 1992. Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés. *Revue des sciences de l'eau* 5, 555-572.
- [38] Koller E, 2001. Génie chimique. L'usine nouvelle, Dunod-Paris, pp : 38.

- [39] Kušić H., Koprivanac N., Lončarić Božić A., Selanec I., 2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B* 136, 632–644.
- [40] Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S., Lai J-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125.
- [41] Catrinescua C., Teodosiua C., Macoveanua M., Miehe-Brendleb J., Le Dred R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154–1160.
- [42] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 243-248.
- [43] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [44] Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today* 55, 61-69.
- [45] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [46] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [47] Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *Journal of Hazardous Materials B* 127, 111–119.

- [48] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard Mater.* 116, 95–102.
- [49] San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B101*, 315–322.
- [50] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [51] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [52] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem* 49, 1873-1880.
- [53] Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-8.
- [54] Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and  $Fe^{2+}$  from acidic waste liquor. *Desalination* 160, 123-130.
- [55] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [56] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685–700.
- [57] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, *J. Hazard. Mater* 96, 259–276.
- [58] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *J. Hazard. Mater* 96, 277–290.
- [59] Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere* 64, 1536-1540.

- [60] Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D., 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B : Environmental* 72, 26-36.
- [61] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.
- [62] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of hazardous materials B* 136, 618-623.
- [63] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [64] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378.
- [65] Kuo C.Y. et Lo S.L. (1999) « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, 38, 2041-2051.
- [66] Pignatello J.J. (1992) « Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- [67] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991a) « Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1419-1427.
- [68] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991b) « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777-782.
- [69] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.

- [70] HABER F., WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc.Roy. Soc. A.*, 1934, 134, 332-351.
- [71] BARB W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P., HARGRAVE K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 1949, 163, 692-694.
- [72] BARB, W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P., HARGRAVE K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction. *Trans Faraday Soc.*, 1951, 47,591-616.
- [73] WALLING C., WEIL T. Fenton's reagent revisited, *Int J. Chem Kinet.*, 1974, 6, 507-516.
- [74] DE LAAT J., GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 1999,33, 16, 2726-2732.
- [75] AIDA KESRAOUI-ABDESSALEM. « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée ».Thèse de doctorat . Universités Paris-Est et Tunis El Manar.2008.
- [76] Frank L.Y. Lam, Xijun Hu. A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. *Catal. Commun.*, 8 (2007) 2125–2129.
- [77] Ravichandran L, Selvam K, Swaminathan M. Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light. *J. Photochem. Photobiolo A: Chem.*, 188 (2007) 392–398.
- [78] Lucas M.S, Peres J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm.*, 71 (2006) 236–244.
- [79] Pignatello J.J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951.
- [80] Pignatello J.J, Liu D, Huston L.P. Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 1832-1839.

- [81] Rodriguez M, Timokhin V, Michl F, Contreras S, Gimenez J, Esplugas S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catal. Today.*, 76 (2002) 291-300.
- [82] Oturan M.A., Pinson J. Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948-13954.
- [83] Tzedakis T, Savall A, Clifton M.J. The electrochemical generation of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates, batch and continuous processes. *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 911-921.
- [84] Matsue T, Fujihira M, Osa T. Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radicals. *J. Electrochem. soc.*, 128:12 (1981) 2565-2569.
- [85] Fleszar B, Sobkowiak A. Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen. *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 1315-1318.
- [86] Hsiao Y.L, Nobe K. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 943.
- [87] Qiang Z, Chang J.H, C.P Huang. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Res.*, 37 (2003) 1308-1319.
- [88] Alvarez-Gallegos A, Plether D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2483-2492.
- [89] Brillas E, Calpe J.C, Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, 34: 8 (1999) 2253-2262.
- [90] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater. *Chemosphere*, 47 (2002) 241–248.

- [91] Otsuka K, Hosokawa K, Yamanaka I. One-step oxidation of benzene to phenol applying a fuel cell system. *Electrochim. Acta*, 34:10 (1989) 1485-1488.
- [92] Özcan A, Şahin Y, Koparal A.S, Oturan M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 718-727.
- [93] Sirés I, Arias C, Cabot P.L, Centellas F, Garrido J.A, Rodríguez R.M, Brillas E. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66 (2007) 1660-1669.
- [94] Do J.S, Chen C.P. In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 936-942.
- [95] Oturan M.A, Oturan N, Lahitte C, Trévin S. Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 96-102.
- [96] Manahan S.E. *Environmental chemistry*, 6e Ed, Lewis publisher, U.S.A, 1994.
- [97] Hammami S, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan M.A. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *J. Electroanal. Chem.*, 610 (2007) 75–84.
- [98] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation process. In: Hrubec J (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry (5) Part C, Quality and treatment of drinking water*, Part II, Berlin: Springer, 1998.
- [99] Kesraoui Abdessalem A, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan M.A. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Appl. Catal B: Environ.*, 78 (2008) 334–341.

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

[101] Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3030- 3035.

[102] Martinez R.C, Gonzalo E.R, Laespada E.F, San Roman F.J.S. San Roman, J. *Chromatogr. A.*, 869 (2000) 471.

[103] Oturan M.A, Pinson J. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated •OH radicals. *New J. Chem.*, 16 (1992) 705-710

[104] Brillas E, Bastida R.M, Losa E, Casado J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-Fed cathode. *J. Electrochem. Soc.* 142:6 (1995) 1733-1741.

## II.1. Introduction

Les méthodes conventionnelles, généralement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux polluées industrielles, sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [1,2]. Néanmoins, les traitements biologiques sont les plus utilisés.

La toxicité des colorants pose, habituellement, le problème de la croissance des bactéries, limitant ainsi l'efficacité de la décoloration [3]. Les méthodes physicochimiques sont généralement basées sur l'adsorption (par exemple, sur charbon actif, coagulation / floculation (en utilisant des sels ou des polymères inorganiques), oxydation chimique (chloration, ozonation...) et la photo dégradation (UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV / TiO<sub>2</sub>...)), [4, 5,6]. Cependant, ces méthodes de traitements consomment habituellement une quantité importante de produits chimiques, qui conduisent parfois à une pollution secondaire et à un volume important de solides récupérés [3, 7,8]. Il s'est récemment avéré que le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte ont permis un développement important des techniques électrochimiques dans le domaine du traitement des eaux [9].

Les effets de l'électrolyse sur les espèces en solution peuvent être directs ou indirects. Par effet direct certains polluants de faibles dimensions : ions ou petites molécules, les produits chimiques et colloïdaux en solution, les pollutions biologiques... peuvent être oxydés ou réduits aux électrodes. Dans certains cas, l'oxydation anodique (ou la réduction cathodique) est inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution sur les impuretés telles que les grosses molécules, les matières en suspension et les bactéries [10].

L'analyse bibliographique prouve que la technique d'électrocoagulation offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité, la sélectivité, pour un faible coût [8,11], en particulier lorsque l'électrocoagulation est comparée au traitement biologique.

## II.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation (EC)

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster [12] qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina [13] se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques.

Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes, Holden [14] s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek [15] propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. Back et al [3] emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, Strokach en URSS, évoque divers « électrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik [16] réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques [12].

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparus plus simples et moins coûteux. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants.

Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi – conducteurs...).

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution.

### II.3. Principe du procédé

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre. En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

Au cours du traitement, plusieurs processus électrochimiques, physicochimiques et chimiques peuvent être observés [9] :

- 1) L'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique) ;

2) La réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode ;

3) Les interactions chimiques entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (ou  $\text{Al}^{3+}$ ) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles ;

4) La flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) générées à la cathode ;

5) L'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium), lesquels possèdent une forte capacité d'adsorption [17].

### II.3.1. Phénomène chimique

Malgré la divergence dans l'introduction du coagulant, les mêmes phénomènes chimiques que ceux décrits en coagulation conduisent à l'élimination des matières organiques. Ainsi Mollah et al [18] décrivent le procédé d'électrocoagulation en des étapes successives, conduisant à la déstabilisation des colloïdes auxquelles s'ajoute une étape de floculation :

- Formation du coagulant par dissolution électrochimique de l'anode ;
- Déstabilisation des colloïdes en diminuant leurs charges suivant les mécanismes de compression de la double couche via les ions générés ;
- Neutralisation de la charge restante par les monomères d'aluminium (ou de fer) de manière à réduire la répulsion électrostatique inter-particules et favoriser les forces d'attraction ;
- Adsorption des colloïdes neutralisés sur les hydroxydes d'aluminium ou de fer ( $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ) qui conduit à la formation de « floccs » ;
- Floculation des floccs formés pour favoriser leur regroupement.

Lorsque le fer est utilisé comme anode, il y a production d'hydroxyde de fer,  $\text{Fe(OH)}_n$  où  $n=2$  ou  $3$ . Deux mécanismes pour la production d'hydroxyde de fer ont été proposés [19] :

### Mécanisme 1

Anode :



Cathode:

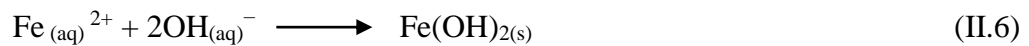
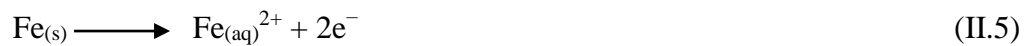


Réaction globale :

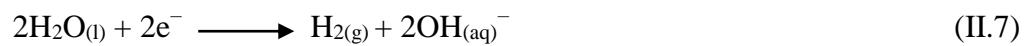


### Mécanisme 2

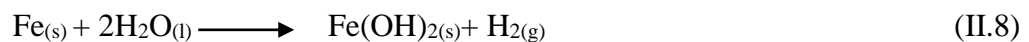
Anode:



Cathode:



Réaction globale :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas du fer, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [20].

On peut distinguer :

- ❖ Les mono complexes tels que  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{2+}$ .
- ❖ Les poly complexes tels que  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ , et  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ .
- ❖ Les espèces amorphes et très peu solubles telles que  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

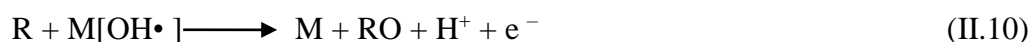
Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.

### II.3.2. Phénomène électrolytique

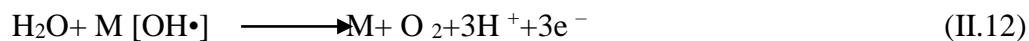
De manière générale, l'action des processus électrochimiques sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

#### II.3.2.a. Oxydation directe

L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés et peuvent assurer leur minéralisation totale (équation (II.11)). La matière colorante oxydée RO obtenue peut être davantage oxydée par les radicaux hydroxyles qui sont continuellement fournis au milieu [21, 22].



L'accumulation des radicaux hydroxyles peut conduire à l'oxydation totale des polluants organiques (équation (II.11)) ou à la formation de composés plus simples, non toxiques et biodégradables. En revanche, des réactions anodiques compétitives (réactions parasites) peuvent se dérouler et limiter la formation de ces radicaux libres, telle que la réaction de formation de l'oxygène moléculaire. (équation (II.12)) [22].

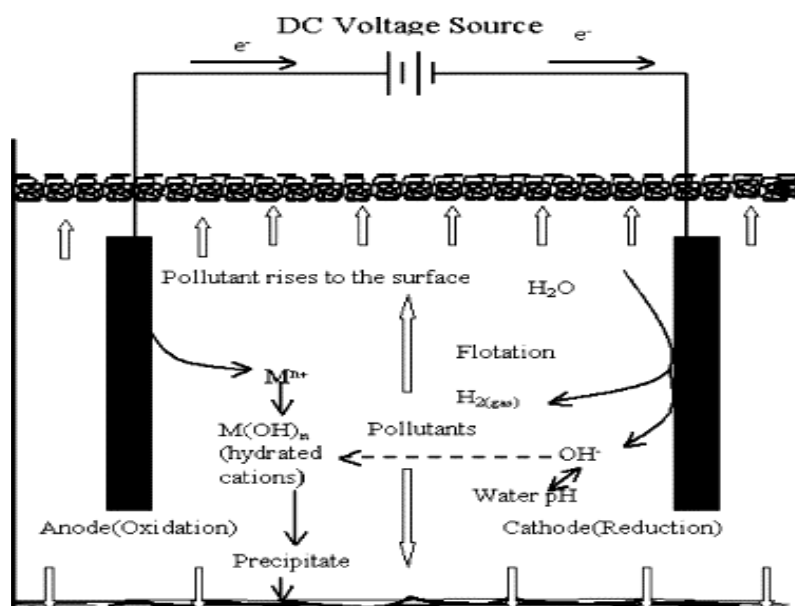


Equation (II.12) peut être minimisée en utilisant des électrodes appropriées (électrodes à potentiel élevé). Graphite, les métaux nobles, Pt, PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/Pt et Ti/IrO<sub>2</sub> sont souvent utilisés comme anode [22].

### II.3.2.b. Oxydation indirecte

L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agents déstabilisants qui provoquent la neutralisation de charge pour la réduction des polluants. Une anode sacrificielle de Fe ou Al fournit en continu au milieu les ions Fe<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup>. La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte par des espèces oxydantes générées après la réaction aux électrodes de constituants de la solution [23].

Murphy et al [24] montrent, en effet que suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite de radicaux tels que OH· qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du CO<sub>2</sub>. Cette oxydation apparaît être indépendante de la densité de courant, mais dépend plutôt de la quantité de charge fournie [25]. Ces mêmes auteurs précisent qu'en milieu basique, la déprotonation des fonctions acides de la matière organique facilite l'attaque par les radicaux OH· et favorise ainsi la formation de CO<sub>2</sub>.



**Figure II.1.** Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation.

#### II.4. Loi principale régissant l'électrocoagulation : la seconde loi de Faraday

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis [16,26, 27]. Ottewill & Walsh [28] expriment la seconde loi de Faraday, relative à une électrode, comme :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} \quad (\text{II.13})$$

- $m_{\text{théorique}}$  : masse théoriquement dissoute en g.

- $M$  : masse molaire de l'ion considéré en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- $n$  : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

- $I$  : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A.

- $t$  : durée d'électrolyse en s.

- $F$  : constante de Faraday =  $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique ( $R_{\text{anode}}$ ) :

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentalement dissoute(g)}}{\text{masse théoriquement donnée par la loi de Faraday(g)}} \times 100 \quad (\text{II.14})$$

Selon de nombreux auteurs tels que Kharlamova & Gorokhova [29], Groterud & Smoczynski [30] et Prétorius et al [26], le rendement anodique est de 100% pour des électrodes en fer. Pour l'aluminium, Lewandowski [31] avance qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement doit être supérieur à 100%. Przhergorlinskii et al [32] et Chen et al [33,34] appuient cette hypothèse en annonçant que la masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday. Picard et al [35] confirment ce rendement d'environ 120% et l'attribuent à la production d'ions  $\text{Al}^+$ .

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday.

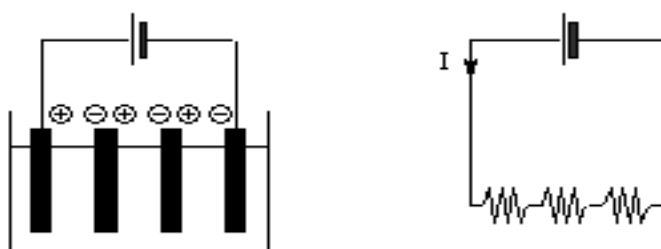
$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentalement formée(g)}}{\text{masse théoriquement donnée par la loi de Faraday(g)}} \times 100 \quad (\text{II.15})$$

Si toutefois les électrodes (anode et cathode) sont le siège de plusieurs réactions électrochimiques en même temps, Bannoud, Coeuret & Storck et Catonné [21] attirent plus particulièrement l'attention sur la notion de rendement Faradique (RF) qui se définit comme la quantité d'électricité nécessaire pour produire nP moles d'un produit P rapportée à la quantité d'électricité effectivement consommée pendant l'électrolyse. Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à 1 à l'anode et à la cathode.

Rochaix [36] exprime simplement ce rendement RF comme :

$$\begin{aligned} \text{RF} &= \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } nP \text{ moles de produit } P}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \\ &= \frac{I_{\text{théorique}} \times t}{I_{\text{consommée}} \times t} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

La loi de Faraday, comme elle a été précédemment définie, s'applique à toutes les réactions électrochimiques, cependant la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion. Selon Pretorius et al [26] et Papp [37], il existe plusieurs modes de connexion : monopolaire série, monopolaire parallèle, bipolaire série. La figure (II.2) représente le mode de connexion « bipolaire série » où seules les électrodes d'extrémité sont connectées au générateur de courant alors que les électrodes intermédiaires s'autopolarisent.



**Figure II.2.** Schéma de connexion électrique du mode bipolaire série.

Suivant ce mode, pour  $p$  électrodes, le système sous tension est constitué de  $(p-1)$  anodes. Brett & Brett [38] et Rajeswhar & Ibanez [39] estiment que le mode série est plus judicieux et conseillent le mode bipolaire ne nécessitant que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Selon Papp [37], la distribution de courant est alors meilleure, il existe un gain de tension et l'intensité de courant nécessaire est moindre puisque le même courant passe dans toutes les cellules.

Dans ces conditions, la masse de métal dissous (en  $\text{g.h}^{-1}$ ) s'exprime donc de la façon suivante :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I.t}{F} (P-1) \quad (\text{II.17})$$

Dans le cas d'électrodes en aluminium et avec un rendement faradique anodique et cathodique unitaire, on obtient :

- Masse d'aluminium dissous ( $\text{g.h}^{-1}$ ) =  $0,3355 \times I \times (p - 1)$  (II.18)

- Masse de  $\text{H}_2$  formé ( $\text{g.h}^{-1}$ ) =  $0,0373 \times I \times (p - 1)$  (II.19)

Si les expériences s'effectuent dans un réacteur continu, dont le débit est  $Q_e$  en  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ , on peut alors définir la concentration (c) en métal en  $\text{g.m}^{-3}$  :

$$C = \frac{m_{\text{théorique}}}{Q_e}$$

$$= \frac{0,3355 \times I \times (p-1)}{Q_e} \quad (\text{II.20})$$

De ce fait, il est possible tout comme en coagulation d'introduire une dose choisie de coagulant en fixant l'intensité, le nombre de plaques et le débit.

## II.5. Les colloïdes

### II.5.1. Définition

Les colloïdes sont des particules organiques ou minérales dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et un micromètre environ. Dans les effluents liquides, ils sont notamment, responsables de la couleur et de la turbidité de l'eau de surface.

### II.5.2. Classement et formation des colloïdes :

Il existe deux types de particules colloïdales hydrophiles ou hydrophobes :

- 1) Les particules hydrophiles déshydratées se dispersent spontanément dans l'eau et sont entourées de molécules d'eau qui empêchent le contact entre ces particules.
- 2) Les particules hydrophobes ne sont pas entourées de molécules d'eau : leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée, on peut la faciliter à l'aide de moyens chimiques (stabilisant) ou physiques (agitation).

Peu de particules sont exclusivement hydrophobes ou hydrophiles. On retrouve plutôt des particules hydratées à différents degrés. Des substances chimiques permettent d'améliorer la stabilité des colloïdes, elles fournissent des ions qui seront adsorbés par les particules en suspension. Pour obtenir une solution de colloïdes **hydrophiles**, on peut utiliser comme particules insolubles :

- Des macromolécules (polymères).
- Des molécules formées d'une partie non polaire et d'une partie polaire compatible avec l'eau et pouvant être anioniques, cationiques ou non ioniques.
- Des particules très fines d'argile, de silice, d'hydroxydes de fer ou d'autres produits minéraux.

Parmi les exemples de solutions colloïdales **hydrophobes**, on trouve :

- Les émulsions d'huile dans l'eau : L'ajout d'un stabilisateur permet d'éviter la formation par coalescence d'une interphase huile-eau.
- Des suspensions d'hydroxyde de fer, ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) et d'oxyde de fer, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), formées par, l'hydrolyse d'un sel de fer. Selon certaines conditions de pH et de température, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{OH}^-$  jouent le rôle de stabilisateur.

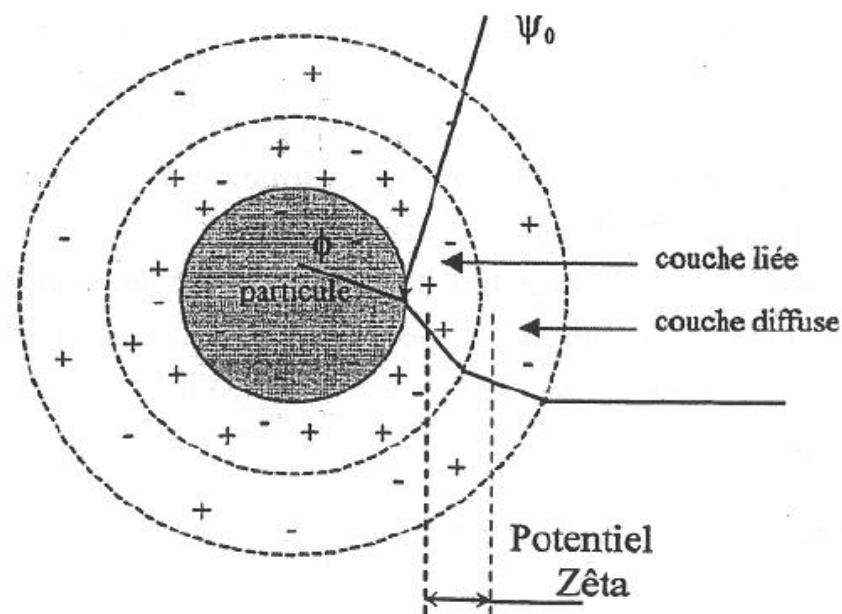
- La suspension d'halogénure d'argent, obtenue en mélangeant du nitrate d'argent et un halogénure alcalin. La stabilisation est assurée par un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  ou d'halogénure.

Plusieurs méthodes permettent de préparer des solutions **colloïdales** :

- Les méthodes de dispersion basées sur la fragmentation et le broyage des particules permettent d'obtenir des éléments de petites tailles.
- Les méthodes de condensation reposent sur la précipitation des particules non solubles de petites dimensions.

### II.5.3. Propriétés électrostatiques : la charge de surface

La plupart des particules colloïdales portent des charges électriques surfaciques. Cela est dû à la dissociation des molécules à la surface et à l'adsorption préférentielle des ions présents dans le milieu. Ces charges électriques jouent un rôle très important dans la stabilisation des dispersions et dans la caractérisation des particules. Généralement, dans l'eau, les surfaces des particules colloïdales sont chargées négativement. Ces charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, qui s'adsorbent sur la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs.



**Figure II.3.** Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale.

Les ions qui adhèrent fortement à la particule forment la couche liée, et ceux qui ne sont pas liés constituent la couche diffuse.

### **II.5.3.1. La couche liée, ou couche de Stern**

Elle a une épaisseur de quelques angströms. La charge de cette couche est proportionnelle à la surface des particules et à la conductivité du milieu. Elle influe sur l'épaisseur de la couche diffuse par son effet d'attraction électrostatique. D'après Caprio et al [40], cette couche a des effets minimes sur les comportements électrocinétiques des particules. Elle ne produit pas directement des effets de répulsion, mais intervient dans des effets plus complexes de la couche diffuse.

### **II.5.3.2. La couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman :**

Les limites de la couche diffuse ne sont pas bien définies. L'épaisseur de cette couche varie entre 10 Å et une fraction de micromètres et possède, entre autre, une distribution inégale des charges électriques libres [41]. La couche diffuse joue un rôle très important dans les phénomènes de stabilisation des émulsions colloïdales.

En effet, lorsque deux particules se rapprochent, leurs couches diffuses interagissent et créent des forces de répulsions qui maintiennent les deux particules éloignées et rendent la suspension stable. Elle intervient également dans les phénomènes électrocinétiques, électroosmotiques et dans la conductivité électrique.

Ces deux couches forment une sorte de condensateur électrique qui maintient une charge  $Q$  reliée directement aux ions sur la surface et au voisinage de la particule. Il existe deux types d'ions libres dans une solution ionique, qui conduisent à la distribution inégale des charges dans la double couche :

1. Les ions déterminant le potentiel électrique au voisinage de la surface des particules, tel que les ions argent dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  et les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  pour solution de  $\text{NaCl}$ .
2. Les ions spécifiquement adsorbés dans la double couche, tels que les ions iodures dans une solution de  $\text{AgI}$  et les ions d'aluminium et de fer.

## Références bibliographiques

- [1] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Methods of decoloration of textilewastewaters, *Dyes Pigments*, 37, 335–356 (1998).
- [2] A.J. Greaves, D.A.S. Phillips, J.A. Taylor, Correlation between the bioelimination of anionic dyes by an activated sewage sludge with molecular structure. Part 1: Literature review, 115,363–365 (1999).
- [3] Mounir BENNAJAH. « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift ». Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [4] B. Zielinska, J. Grzechuska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO<sub>2</sub> Tytanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-Degussa P25, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157, 65–70 (2003).
- [5] M.V.B. Zanoni, J. Sene, M.A. Anderson, Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157, 55–63 (2003).
- [6] M. Pérez, F. Torrades, X. Doménech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.*, 36, 2703–2710 (2002).
- [7] T.H. Kim, C. Park, E.-B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination*, 150,165–175 (2002).
- [8] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol*, 37, 117–125 (2004).
- [9] Marc-André Bureau. « Stabilisation et traitement électrochimique des boues d'épuration municipales et industrielles ». Université du Québec. Novembre 2004
- [10] F. Persin et M. Rumeau, le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *tribune de l'eau*, 42, 539, 45-56 (1989).
- [11] M.Y.A. Mollah, S.R. Pathak, P.K. Patil, M. Vayuvegula, T.S. Agrawal, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, D.L. Cocke, Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flowcell using sacrificial iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 109, 165–171 (2004).

- [12] T. Picard, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges (2000).
- [13] Bollina, Possibilities of the electric coagulator for water treatment. *Water and Sewage*, 3, 21-25, (1947).
- [14] W. S. Holden , Electrolytic dosing of chemicals. *Proceedings of the society of Water Treatment and Examination*, 5, 120-128 (1956).
- [15] S. E. Sadek, An electrochemical methode for removal of phosphates from wastewaters. *Federal Water Quality Administration of United States, Dept of interior, rapport PB- 217*, 27 (1970).
- [16] E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum and EE.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water. *Wat. Res.*, 18, 1355-1360 (1984).
- [17] Cenkin V.E. et A.N. Belevstev (1935), Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent Wat. Treatment J.* 25(7), 243-247.
- [18] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. & Cocke D.L. (2001). Electrocoagulation (EC) – Science and applications. *J. Hazard. Mater.*, 84(1), 29-41.
- [19] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.*,129, 116–122 (2006).
- [20] Wei-Lung Chou , Chih-Ta Wang , Kai-Yu Huang. Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation. *Desalination* 251 (2010) 12–19.
- [21] Jérôme LABANOWSKI. « Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation ». Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges. 2004.
- [22] Lan Huong Tran. « Destruction par voie électrochimique d'hydrocarbures aromatiques polycyclique contenus dans des matrices fortement contaminées ». Thèse de doctorat. Université du Québec. 2009.

- [23] Chiang L-C., Chang J-E. & Wen T-C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Wat. Res.*, 29(2), 671-678.
- [24] Murphy O.J., Hitchens D.G., Kaba L. & Verostko C.E. (1992). Direct electrochemical oxidation of organic for wastewater treatment. *Wat. Res.*, 26(4), 443-451.
- [25] Ribordy P., Pulgarin C., Kiwi J. & Peringer P. (1997). Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial of industrial wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35(4), 293-302.
- [26] Prétorius W.A., Johannes W.G. & Lempert G.G. (1991). Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement. *Water Sa*, 17(2), 133-138.
- [27] Rubach S. & Saur I.F. (1997). Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtr. Sep.*,34(8), 877-882.
- [28] Ottewill G.A. & Walsh F.C. (1995). Faraday's laws revisited. In: *Education in chemistry*. 158-162.
- [29] Kharlamova T.A. & Gorokhova L.T. (1982). Water treatment and demineralisation technology :The use of electrocoagulation for the purification of phenol-containing effluents. *Sov. Jour. Water Chem. Technol.*, 4(2), 157-158.
- [30] Groterud O. & Smoczynski L. (1986). Phosphorus removal from water by means of elctrolysis. *Wat.Res.*, 20(5), 667-669.
- [31] Lewandowski R. (1977). L'elcoflot ou électro-coagulo-flottation (Procédé Epap-lewan). *La tribune Cébédeau*, 24(407), 351-363.
- [32] Przhergorlinskii V.I., Ivanishvili A.I. & Grebenyuk V.D. (1987). Dissolution of aluminium electrodes in the electrocoagulation treatment of water. *Sov. J. Water. Chem. Technol.*, 9(2), 181-182.
- [33] Chen X., Chen G. & Yue P.L. (2000a). Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater restaurant wastewater. *J. Environ. Eng-ASCE*, 126(9), 858-863.
- [34] Chen X., Chen G. & Yue P.L. (2000b). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 19, 65-76.

[35] Picard T., Cathalifaud-Feuillade G., Mazet M. & Vandensteendam C. (2000). Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Envir. Monit.*, 2 77-80.

[36] Rochaix C. (1996). In : *Electrochimie : Thermodynamique - Cinétique*. Nathan (Ed), 239p.

[37] Papp R. (1994). *Réacteurs électrochimiques : cellules d'électrolyse*. Technique de l'ingénieur, J4800,1-20.

[38] Brett C.M.A. & Brett A.M.O. (1993). I: *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford Science publications, 427 p.

[39] Rajeswhar K. & Ibanez J. (1997). In: *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press., 776 p.

[40] V. Caprio, R. Andreozzi, A. Insola, R. Marotta and R. Sanchirico, Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. *Water Res.* 34, 620-628, (2000)

[41] H. C. Hamaker, *Rec. Trav. Chim., Pays Bas* 56 : 727 (1973).

### III.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [1]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

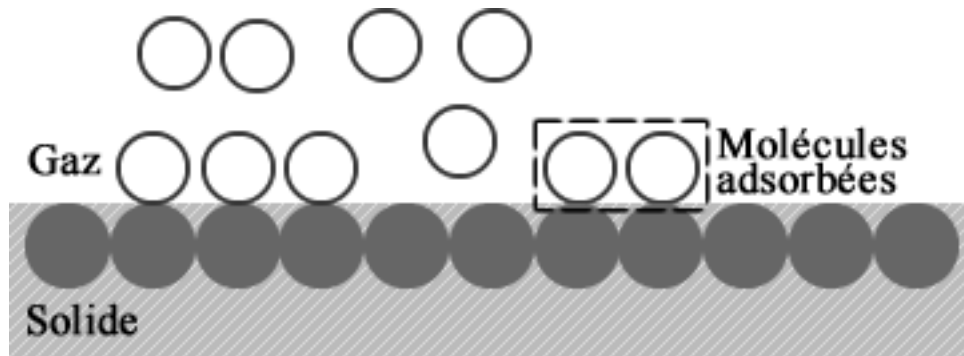
### III.2. Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [2].

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [3]. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme « Surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO...$ ).



**Figure III.1.** Principe du phénomène de l'adsorption.

### III.3. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique [2].

### III.3.1. Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

#### III.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Par exemple, la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



**Figure III.2.** Charbon actif en poudre.

#### III.3.1.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée, il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [4]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.



**Figure III.3.** Charbon actif granulé.

### III.4. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

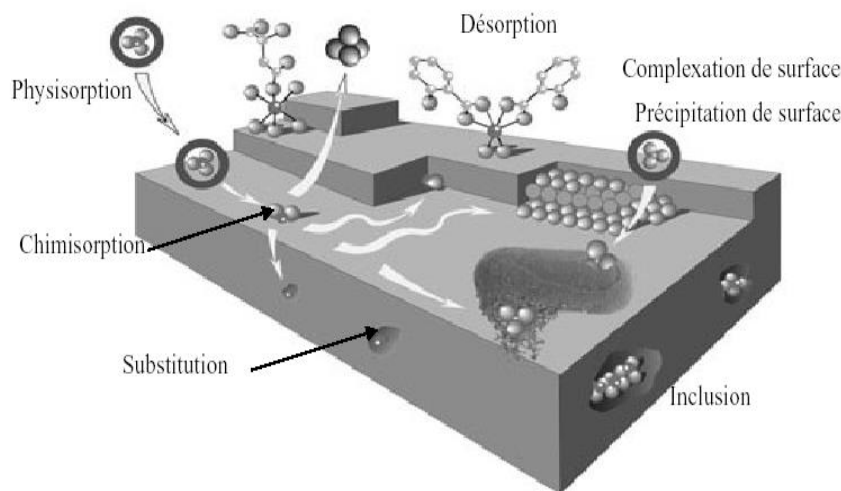
- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

#### III.4.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au

phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure (III.4)), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [2].

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.



**Figure III.4.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [5].

### III.4.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible [6], elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

### **III.5. Facteurs influençant l'adsorption**

#### **III.5.1. Concentration**

Pour de faibles concentrations de produit a dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

#### **III.5.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

#### **III.5.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [6, 7].

### III.5.4. La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

### III.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

**Coefficient de distribution :** Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [8 ,9] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (\text{III.1})$$

- $K_d$  : coefficient de distribution (L/g).
- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- $V$  : volume de l'adsorbat (ml).

**-m :** masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (III.2)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (III.3)$$

**-\Delta H:** Enthalpie (KJ/mole).

**-\Delta S :** Entropie (KJ/mole).

**-\Delta G :** Energie libre (KJ/mole).

**-R :** constante des gaz parfaits (J/mole. K).

**-T :** température (K).

Le tracé de la droite  $Ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 50$  KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

### III.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [10,11].

### III.7.1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [12,13]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### III.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [14] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{III.4})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t, on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{III.5})$$

-**k** : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $heure^{-1}$ ).

-**t** : Temps de contact ( $heure$ ).

-**q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption ( $mg / g$ ) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

- **q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée ( $mg / g$ ) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1 / 2.303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$ .

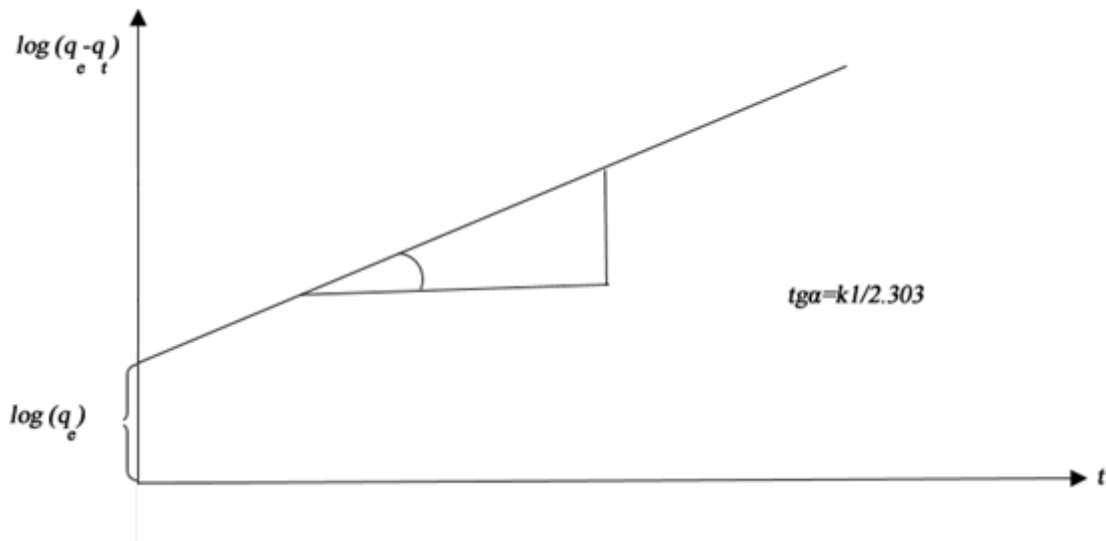


Figure III.5. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

### III.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [15, 16] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (\text{III.6})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{III.7})$$

**-k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

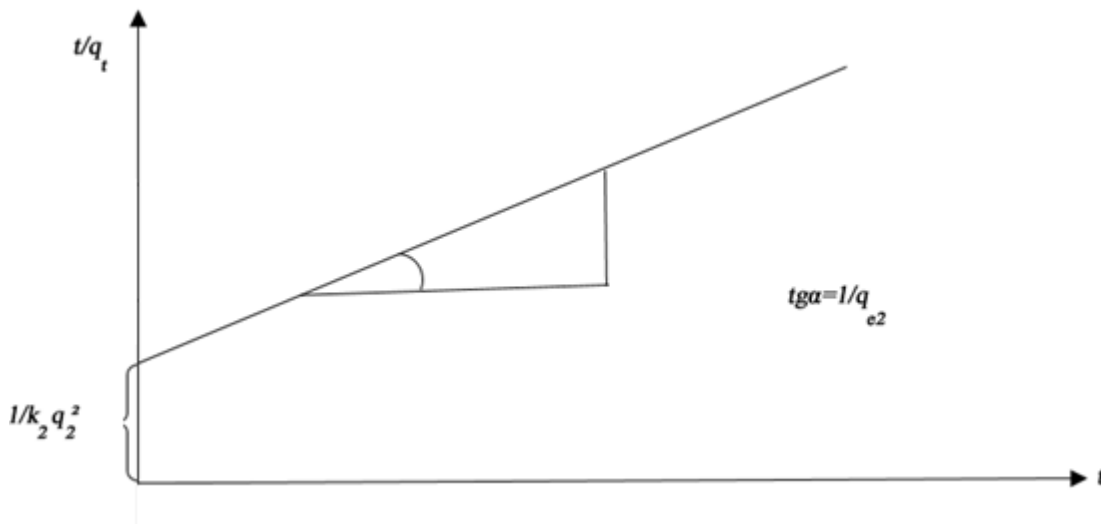
**-q<sub>e2</sub>** : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g).

**-q<sub>t</sub>** : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t.

**-h** : qui correspond à k<sub>2</sub>q<sub>e</sub><sup>2</sup>, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 q_{e2}^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $q_{e2}$ ).

$k_2$  et  $q_{e2}$  sont déduits de la droite  $\frac{t}{q_t} = f(t)$



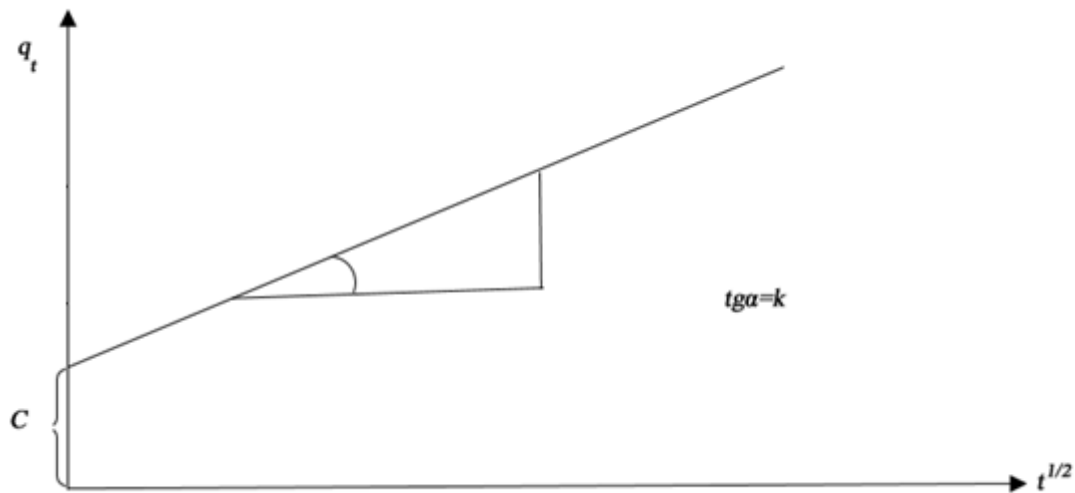
**Figure III.6.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

### III.7.1.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [17] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{III.8})$$

$k_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )



**Figure III.7.** Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.

### III.8. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

#### III.8.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

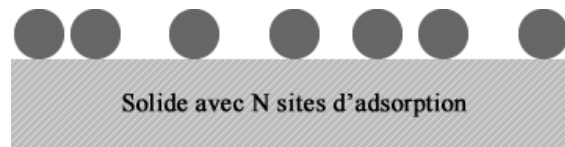
$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{III.9})$$

- $C_{eq}$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

- $q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

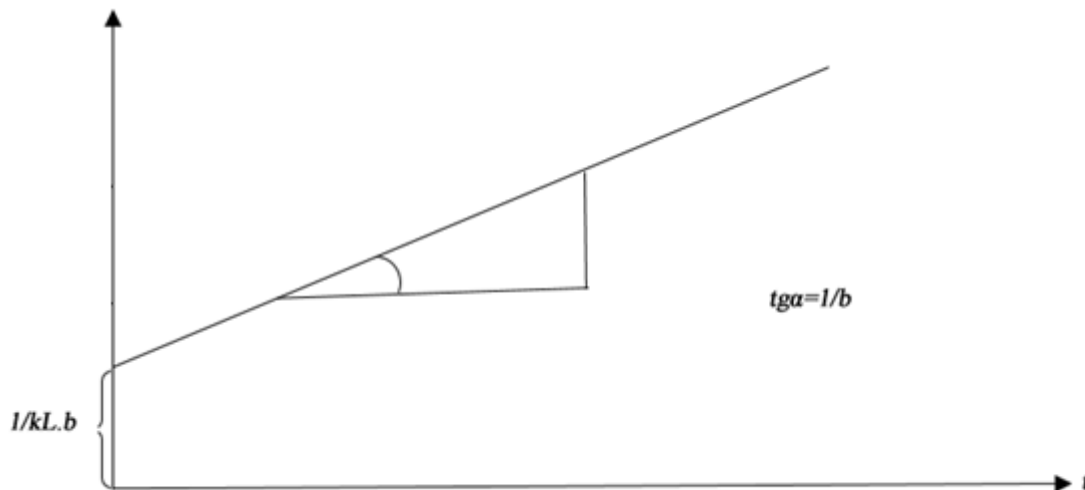
- $K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (l/mg).

- $b$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).



**Figure III.8.** Modèle d'adsorption en monocouche [18].

La représentation graphique de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$  est donc une droite d'ordonnée à l'origine  $1/k_L b$ , et de coefficient angulaire  $1/b$ .  $b$  est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $K_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.



**Figure III.9.** Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

### III.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (III.10).

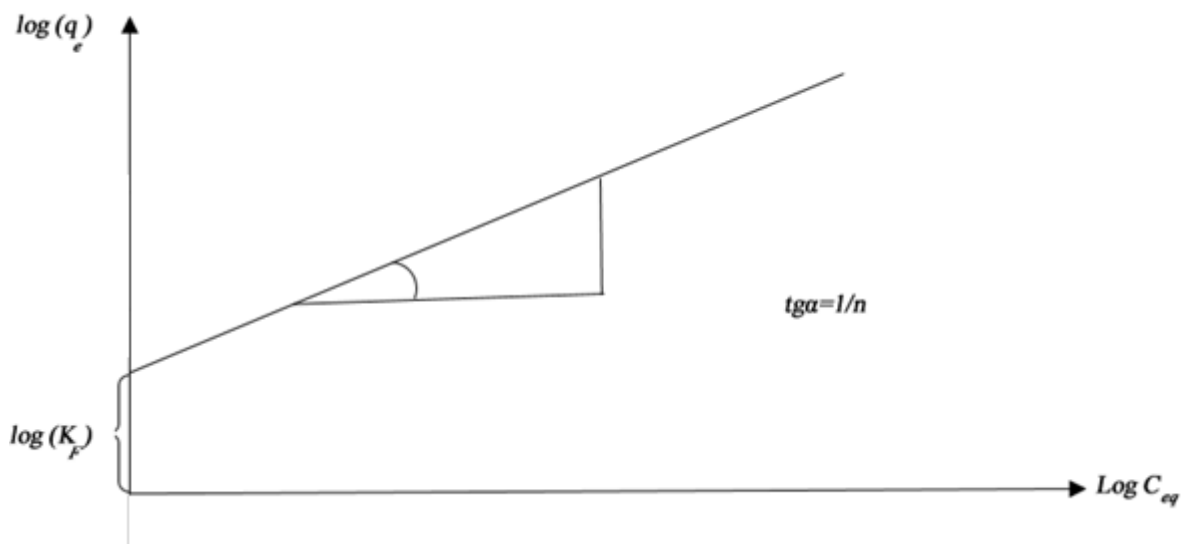
La constante  $K_F$  est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [19]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_{eq}$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .  $K_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{III.10})$$

- $q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.
- $K_F$  : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.
- $n$  : constantes  $n$ , a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de  $\log (q_e)$  en fonction de  $\log (C_{eq})$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log (k_F)$ .



**Figure III.10.** Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

## Références bibliographiques

- [1] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [2] BELAYACHI Hanane. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans la solution simple et binaire ». Thèse de Magister, Département de génie de procédés, Faculté des sciences et de la technologie, Algérie ,2009.
- [3] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730.
- [4] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007.
- [5] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. (2002).
- [6] Slejko, F.L.1985. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [7] Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [8] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222
- [9] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [10] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [11] Acemioglu, J. Colloid Interface Scie.274 (2004) 371-379.
- [12] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.

- [13] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [14] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-124.
- [15] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [16] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng* (1963).
- [17] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sc.* 274 (2004) 371-379.
- [18] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, 2002.
- [19] Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. *Industrial Engineering and Chemistry Research*; 11, 445. (1972).

*Partie B*

# Expérimentation & Résultats

*Chapitre IV : Partie expérimentale*

## IV.1. Introduction

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Cette eau a généralement une couleur intense, un pH élevé, une quantité importante des particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène. L'industrie textile utilise environ 10 000 types de colorants, la majorité est constituée de substances toxiques qui présentent des dangers évidents (eutrophisation, sous oxygénation, couleur, turbidité, odeur) et d'autres à long terme (la persistance, bioaccumulation, cancer, sous-produits de chloration). 15 % de ces colorants utilisés sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des ruisseaux, rivières, fleuves et mers. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale, pour des raisons environnementales et légales.

Le traitement d'eaux résiduaires est un véritable défi pour les chercheurs. D'une part, l'eau usée contient des polluants de genres très différents, et d'autre part, il existe une multitude de traitements possibles selon la qualité de l'eau traitée. Les paramètres des procédés de traitement et les aspects économiques de certains processus sont mieux adaptés que d'autres.

Le traitement biologique qui présente un faible coût, ne donne pas toujours des résultats satisfaisants, notamment lorsqu'il est appliqué au traitement des eaux industrielles. Ceci est dû au fait que beaucoup de substances organiques produites par les industries sont inhibitrices, toxiques ou résistantes au traitement biologique.

De ce fait, dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) qui est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries de textile algériennes et en particulier la SOITEX de Tlemcen par différents procédés de traitement et faire la comparaison de leurs performances.

Les procédés appliqués dans cette étude sont :

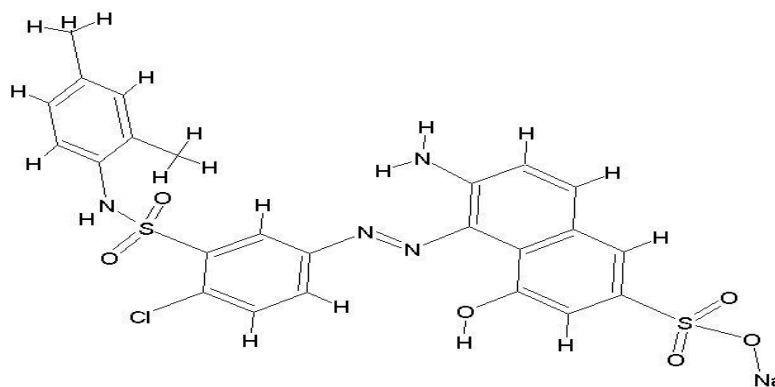
- Procédés d'oxydation avancées : Fenton ;
- Procédé électrochimique : Electrocoagulation ;
- Procédé de fixation : Adsorption.

## IV.2. La molécule à traiter : Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la DL<sub>50</sub> pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la CL<sub>50</sub> pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

**Tableau IV.1.** Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

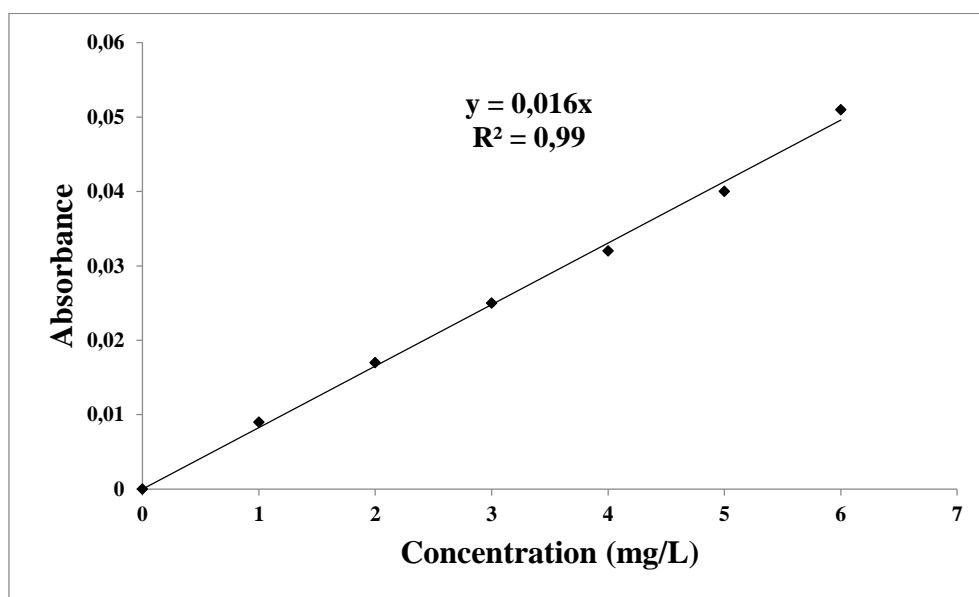
Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Na
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å <sup>03</sup>
Concentration en colorant	35-40%
$\lambda_{\max}$	500 (nm)
pK <sub>a1</sub> , pK <sub>a2</sub>	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)



**Figure IV.1.** Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

### IV.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant RN par spectrophotométrie à  $\lambda=500\text{nm}$  se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.



**Figure IV.2.** Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné  $A = 0.016 C$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.99$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

### IV.3. Matériels et méthodes d'analyse

#### IV.3.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre (HI pH-211, HANNA Instruments, Woonsocket, Rhode Island, USA). Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de (HNO<sub>3</sub>/ HCl) ou une solution de NaOH (0.1N).

#### IV.3.2. Contrôle de la conductivité

La conductivité de la solution du colorant a été contrôlée par l'ajout de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui est un sel présentant une conductivité et une solubilité élevées. Il joue aussi le rôle d'un électrolyte support.

#### IV.3.3. Mesure de l'absorbance

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS (Optizen 2120). L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

### IV.3.4. Mesure de la DCO

La DCO est la quantité nécessaire à la dégradation par voie chimique des matières organiques et minérales oxydables contenues dans l'échantillon considéré et s'exprime en milligrammes d'oxygène par litre de solution.

#### IV.3.4.1. Utilisation d'un DCO-mètre « HACH »

La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée en utilisant un DCO-mètre de type **HACH**.

Le protocole de mesure de la DCO est le suivant :

1. Homogénéiser l'échantillon pendant 30 secondes.
2. Allumer le réacteur du DCO, et le préchauffer à 150 °C.
3. Placer l'écran de sécurité devant le Réacteur.
4. Retirer le bouchon d'un des réactifs de DCO de la gamme appropriée de :
  - 0 – 150 mg/l                      gamme basse.
  - 0 – 1500mg/l                      gamme haute.
  - 0 – 15000mg/l                      gamme plus haute.
5. Tenir le tube incliné à 45° et pipeter 02 ml d'échantillon dans le tube. (0.2 ml d'échantillon pour la gamme de 0 –15000mg/l)
6. Fermer hermétiquement le bouchon du tube, rincer le tube DCO à l'eau distillée, et l'essuyer soigneusement avec un papier absorbant.
7. Retourner le tube plusieurs fois, pour mélanger le contenu (le tube devient très chaud lors du mélange).
8. Placer le tube de DCO dans le Réacteur préchauffé à 150°C.
9. Préparer un blanc en répétant les étapes 3 à 6 en remplaçant l'échantillon par l'eau distillée.
10. Chauffer le tube pendant deux (02) heures.
11. Eteindre le Réacteur, et attendre environ 20 minutes pour le refroidissement du tube.
12. Retourner chaque tube plusieurs fois pendant qu'il est encore chaud.

13. Laisser refroidir à la température ambiante.
14. Passer à la mesure colorimétrie au spectrophotomètre, en procédant comme suit :
15. Entrer le numéro de programme mémorisé pour la DCO, gamme basse.
16. Presser : 430 et sur la touche **ENTER**.
17. L'affichage indique : Régler à 420 nm.
18. Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique 420 nm.
19. Lorsque la longueur d'onde correcte est affichée, l'affichage indique brièvement :

**BLANC** puis : **mg/l DCO GB**.

20. Placer l'adaptateur DCO dans le puits de mesure avec le repère vers la droite.
21. Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
22. Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo Hach dirigé vers l'opérateur et fermer le capot.
23. Presser : **ZERO**, l'affichage indique : Réglage zéro, puis : **0.0 mg/l DCO GB**.
24. Essuyer l'extérieur du tube d'échantillon avec un tissu propre.
25. Placer le tube dans l'adaptateur avec le logo Hach dirigé vers l'opérateur, et fermer le capot.
26. Presser : **READ**, l'affichage indique : **Lecture**, puis le résultat en **mg/l de DCO**.

\* **NB** : Pour la gamme haute et plus haute, presser sur programme **435** à la longueur d'onde **620 nm**. Et répéter la procédure d'analyse comme pour la gamme basse.

#### IV.3.4.2. Utilisation de la méthode « open reflux »

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique.

La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisé pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle le 'blanc'.

Un essai à blanc sera réalisé où l'eau à analyser sera remplacé par de l'eau distillée.

##### IV.3.4.2.1. Préparation des solutions :

- *Solution de digestion :*

Dissoudre 80g de sulfate de mercure  $\text{HgSO}_4$  dans 800ml d'eau, ajouter avec précaution 200ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , laisser refroidir et ajouter 11.767g de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, transférer la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter en volume.

- *Réactif acide*

Ajouter 1 g de sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  à 40 ml d'eau distillée, ensuite verser 960 ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et laisser reposer pendant 24 heures.

- *Solution de dosage*

Solution titrée de Sulfate de fer II et d'ammonium hexahydraté  $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$  de concentration 0.12 M : dissoudre 47 g de ce dernier dans l'eau distillé, ajouter 20 ml d'acide sulfurique, refroidir et diluer à 1000 ml.

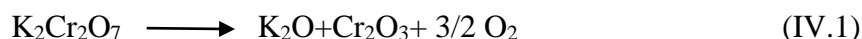
##### IV.3.4.2.2. Protocole d'analyse

5 ml de la solution de bichromate de potassium (0.24N) sont additionnés à 10 ml de l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide

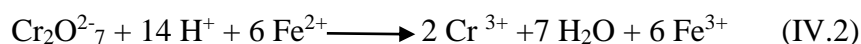
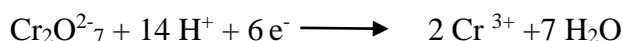
sulfurique/sulfate d'argent en refroidissement avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant de type thermoreactor modèle FB 15004 à une température de 150°C. Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

#### IV.3.4.2.3. Equation mises en jeu :

Réaction (IV.1) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (VI.2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui n'ont pas réagi lors de la réaction (VI.1) par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  :



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert au rouge violacé.

#### IV.3.4.2.4. Résultats et interprétation :

Pour l'essai à blanc, on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml. La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{IV.3})$$

Où :

$V_2$  : Volume en ml de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

$V_1$  : Volume en ml de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

$V_0$  : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml).

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

### IV.3.5. Mesure de la concentration de fer ferreux

La concentration de fer ferreux est déterminée par la méthode 1,10 phénanthroline.

#### IV.3.5.1. Principe de la méthode

L'indicateur 1,10 phénanthroline dans le réactif du fer ferreux réagit avec le fer ferreux présent dans l'échantillon pour former une coloration orange proportionnelle à la concentration du fer. Le fer ferrique ne réagit pas.

#### IV.3.5.2. Technique de mesure

1. Entrer le numéro de programme mémorisé pour le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Presser : **225 ENTER**

L'affichage indique : **Régler nm à 510**

2. Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : **510**

Lorsque la longueur d'onde correcte est affichée, l'affichage indique brièvement :

**Blanc** puis : **mg/l  $\text{Fe}^{2+}$**

3. Remplir une cuvette avec 25 ml d'échantillon.

**Note :** Analyser les échantillons aussi tôt que possible pour éviter l'oxydation de fer ferreux en fer ferrique, qui n'est pas déterminé.

4. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif de fer ferreux dans la cuvette (l'échantillon préparé). Agiter pour mélanger.

**Note :** En présence de fer ferreux, une coloration orange se développe.

5. Presser : **SHIFT TIMER**

Une période de réaction de 3 minutes commence.

6. Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique : **mg/l  $\text{Fe}^{2+}$**

Remplir une autre cuvette (le blanc) avec 25 ml d'échantillon.

7. Placer le blanc dans le puits de mesure. Fermer le capot.

8. Presser : **ZERO**

L'affichage indique : **Réglage zéro** puis : **0,00 mg/l Fe<sup>2+</sup>**

9. Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure. Fermer le capot.

10. Presser : **READ**

L'affichage indique : **Lecture** puis le résultat en mg/l de Fe<sup>2+</sup> s'affiche.

Les étapes précédentes sont successivement représentées sur la figure IV.3.

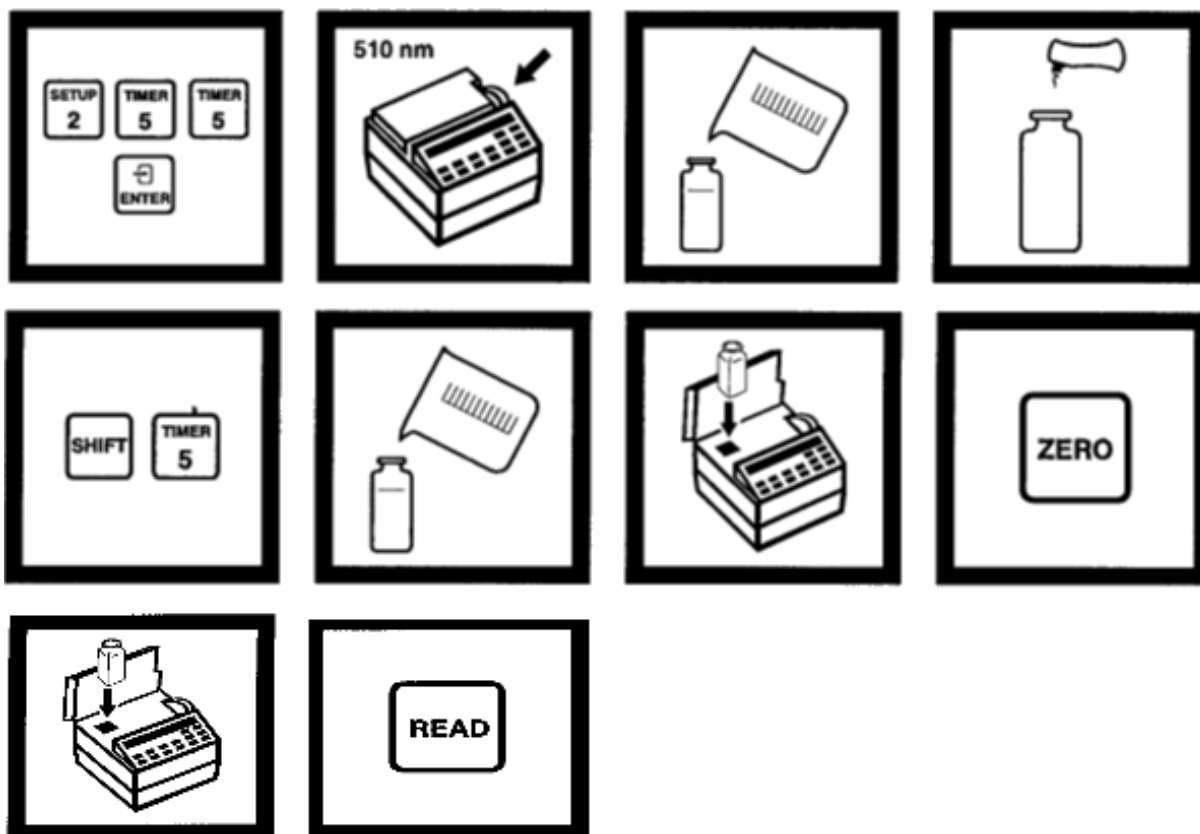


Figure IV.3. Technique de mesure de la concentration du fer ferreux.

## IV.4. Traitement du colorant RN par le procédé Fenton

### IV.4.1. Introduction

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles  $HO\cdot$  en milieu acide et en conditions ambiantes [1,2] suivant la réaction (IV.4) (réaction de Fenton) :



Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [3,4] et les colorants [5].

Dans cette partie, on a étudié la dégradation du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le procédé Fenton dans le but de :

- Etudier l'effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant par les radicaux hydroxyles produits par la réaction Fenton dans la solution ;
- Déterminer la cinétique de dégradation et les constantes de vitesse apparentes du colorant étudié.

### IV.4.2. Procédures opératoires

Pour chaque expérience, une solution aqueuse synthétique du colorant RN de 100  $\mu$ M, a été préparée.

Dans toutes les expériences réalisées dans cette partie d'étude, le niveau initial de pH a été fixé à une valeur de 3, par l'addition d'une quantité appropriée de solution d'acide nitrique. La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : dans un bécher, on introduit un volume de la solution mère du colorant RN (selon les concentrations exigées par l'expérience), on ajuste le pH, puis une quantité de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , ensuite un volume de  $H_2O_2$

concentré, celle-ci est agitée sous une température de réaction constante en utilisant un bain thermostaté. Les échantillons prélevés en fonction du temps de traitement doivent être analysés immédiatement car la réaction continue après le prélèvement, donc la mesure de l'absorbance doit terminer dans une minute, idem pour la mesure de la DCO et les autres analyses [6].

### IV.4.3. Résultats et discussion

#### IV.4.3.1. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$

##### IV.4.3.1.1 Suivi de la décoloration

Il est cité dans la littérature que le rapport  $Fe^{2+} / H_2O_2$  est un facteur clé pour améliorer le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux  $HO\bullet$  et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale [7].

Il a été confirmé que le rapport optimal est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux  $HO\bullet$  [7].

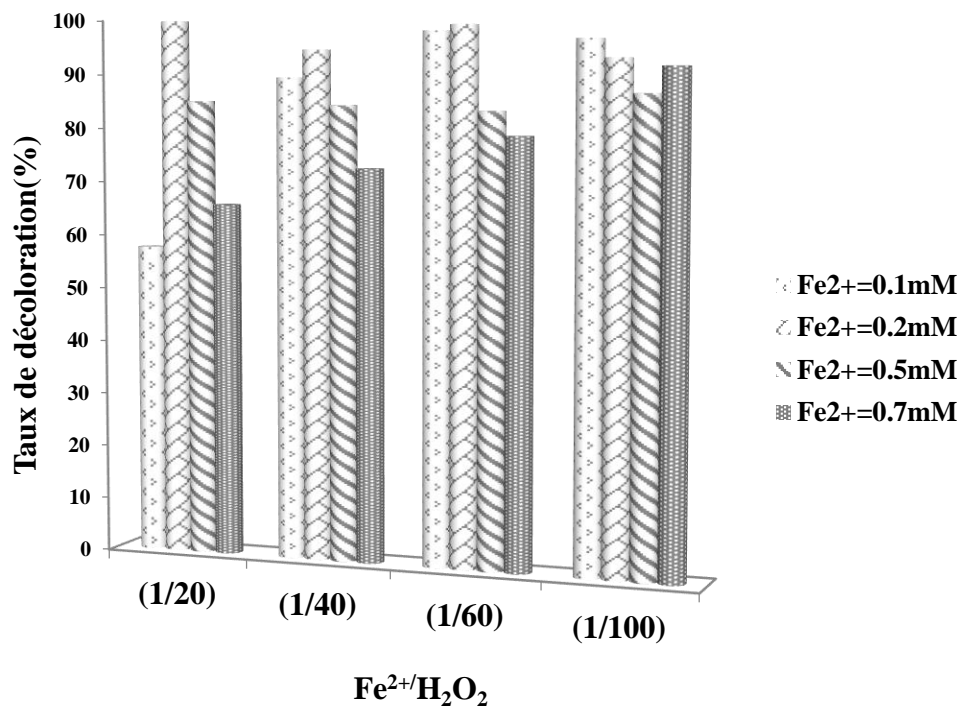
Dans cette partie d'étude, on a effectué une série d'expériences, en variant le rapport molaire  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$  de 1/20, 1/40, 1/60 et 1/100 pour des concentrations initiales de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0,1 ; 0,2 ; 0,5 et 0,7 mM afin de déterminer les conditions optimales pour la dégradation d'une solution aqueuse contenant initialement 100  $\mu M$  du colorant RN par le procédé Fenton.

Au cours de la réaction et pendant les 24 heures de traitement, des prélèvements ont été effectués pour le suivi de l'opération de la dégradation du RN.

$$\text{Le taux de décoloration } R(\%) = \frac{Abs_0 - Abst}{Abs_0} \times 100 \quad (IV.5)$$

**Tableau IV.2.** Influence de la concentration en réactifs sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton.

$[\text{Fe}^{2+}]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	Taux de décoloration
0,1	2	1/20	57,72
	4	1/40	89,47
	6	1/60	97,77
	10	1/100	96,14
0,2	4	1/20	<b>100</b>
	8	1/40	94,51
	12	1/60	98,81
	20	1/100	92,72
0,5	10	1/20	85,16
	20	1/40	84,42
	30	1/60	83,38
	50	1/100	86,5
0,7	14	1/20	65,88
	28	1/40	72,85
	42	1/60	78,93
	70	1/100	91,25



**Figure IV.4.** Effet du rapport molaire  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3,  $[RN]=100\mu M$ ,  $T=301 K$ ,  $t=24 h$ .

La figure (IV.4) montre que la décoloration la plus rapide est obtenue pour le rapport  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1/20$  ( $[H_2O_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[Fe^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Un rapport supérieur ou inférieur à cette valeur ne semble pas aller en faveur d'une diminution du temps de traitement ou d'une augmentation du pourcentage de la décoloration.

D'après ces résultats, on peut dire que :

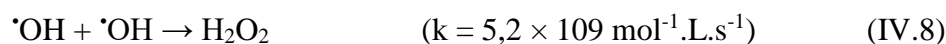
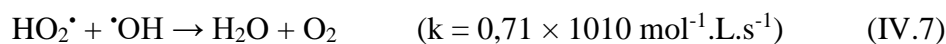
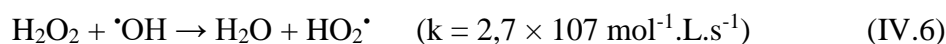
Une oxydation du substrat optimale peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles par les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux, est limitée. Ceci implique que, ni le peroxyde d'hydrogène, ni l'ion ferreux ne doivent être surdosés afin que la quantité maximale de radicaux hydroxyles soit disponible pour, par la suite, oxyder les polluants organiques. D'autre part, le rapport  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$  doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions  $Fe^{2+}$  par rapport au peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions et de plus, le fer(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités. Par contre, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport aux ions ferreux, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible du fer ferreux [2]. Tang et Huang [8] ont montré que le rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène

et l'ion ferreux pouvait théoriquement être exprimé comme ci-dessous, indifféremment du substrat oxydé :

$$\left( \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \right)_{opt} = \frac{k_{Fe^{2+},OH\cdot}}{k_{H_2O_2,OH\cdot}}$$

Pour une valeur de  $k_{Fe^{2+},OH\cdot}$  de  $4,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $k_{H_2O_2,OH\cdot}$  comprise entre 2 et  $3,8 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , le rapport  $H_2O_2$  sur ions ferreux optimal devrait varier entre 11 et 21,5.

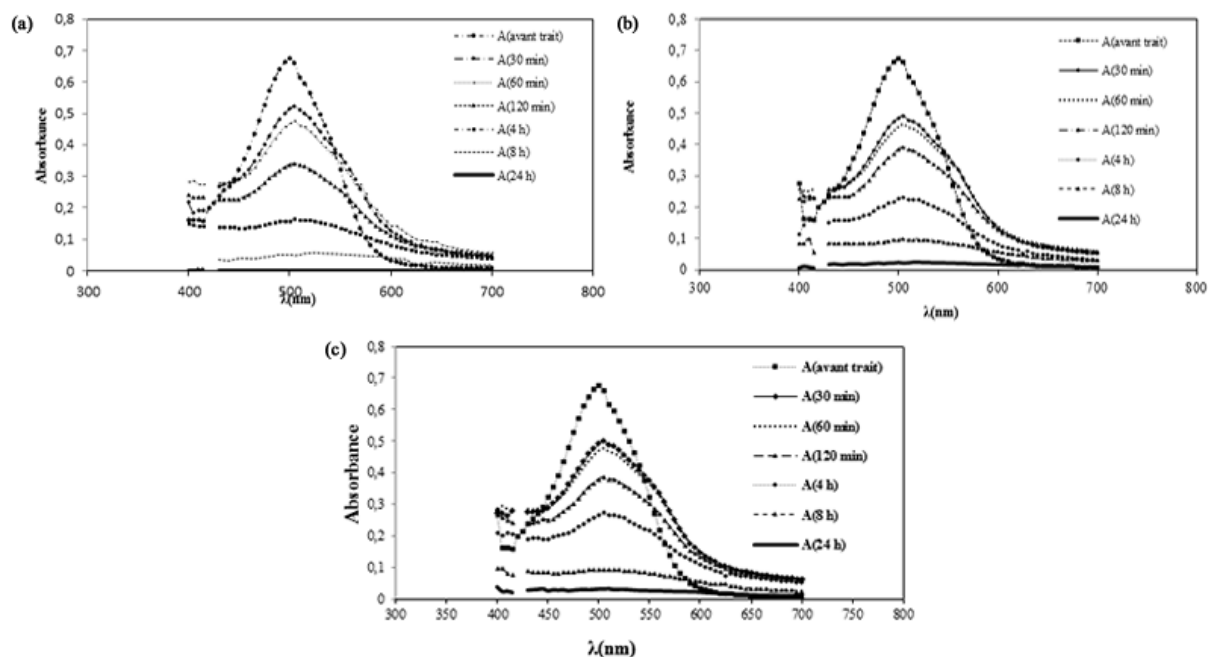
Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrats organiques. Toutefois, si l'excès de peroxyde d'hydrogène devient trop important, celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles et favorise leur recombinaison, selon les réactions suivantes :



#### IV.4.3.1.2. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration

Les solutions du RN ont été soumises à un traitement par procédé Fenton et des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps jusqu'à 24 heures. Chaque échantillon traité subit une analyse par spectrophotométrie visible, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 700 nm.

Parmi les 16 expériences étudiées, on a représenté sur la figure suivante celles qui ont données les meilleurs taux de décolorations. Les autres spectres sont représentés dans l'annexe B.



**Figure IV.5.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :  $[RN]=100\mu M$ ,  $Fe^{2+}=0.2Mm$ ,  $T=301 K$ ,  $pH=3$ . (a)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/20$  ; (b)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/40$  ; (c)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/60$ .

Les spectres de la figure (IV.5) de la solution de RN présentent une importante bande dans le visible, située à 500 nm relative à la liaison azoïque. Après traitement par procédé Fenton, cette bande tend à diminuer en fonction du temps de traitement jusqu'à disparaître en 24 h ce qui prouve que la liaison azoïque est détruite [9].

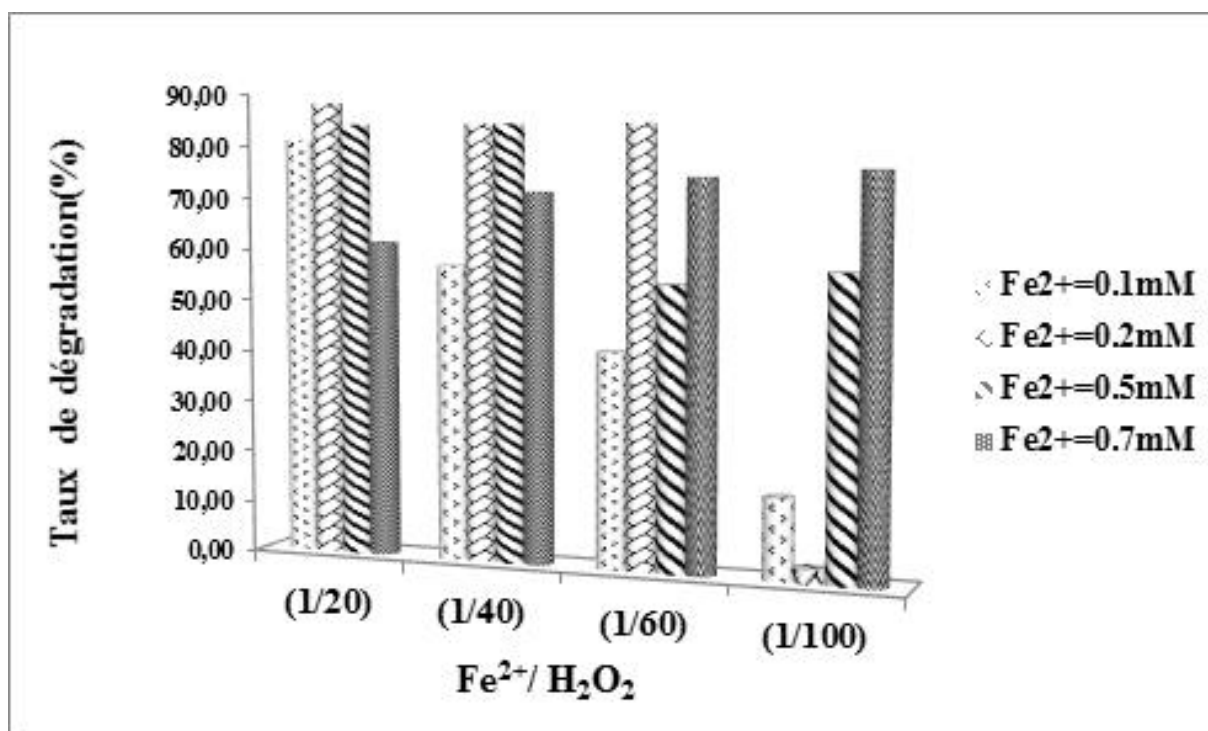
#### IV.4.3.1.3. Etude de la dégradation

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydable présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisé pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau [10]. Suite au traitement par procédé Fenton, nous avons obtenu les DCO après 24h de traitement pour différentes concentrations initiales du rapport molaire  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ .

$$\text{Le taux de dégradation } R(\%) = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \times 100 \quad (IV.9)$$

**Tableau IV.3.** Influence de la concentration en réactifs sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.

$[\text{Fe}^{2+}]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	Taux de dégradation
0,1	2	1/20	81,43
	4	1/40	57,14
	6	1/60	41,43
	10	1/100	15,71
0,2	4	1/20	<b>88,57</b>
	8	1/40	84,29
	12	1/60	84,29
	20	1/100	2,86
0,5	10	1/20	84,29
	20	1/40	85,71
	30	1/60	54,29
	50	1/100	57,14
0,7	14	1/20	61,43
	28	1/40	71,43
	42	1/60	74,29
	70	1/100	75,71



**Figure IV.6.** Effet du rapport  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales :  $pH=3$ ,  $[RN]=100 \mu M$ ,  $T=301 K$ ,  $t=24 h$ .

La figure (IV.6) montre que le meilleur taux de dégradation du colorant RN est obtenu pour :  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1/20$  ( $[H_2O_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[Fe^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par la décoloration.

De nombreux travaux ont été publiés concernant l'effet du rapport molaire  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  et la concentration du fer ferreux pour que le traitement par la réaction Fenton soit plus efficace. A titre d'exemple, une étude faite sur la minéralisation de trois colorants [11] a donné comme résultats :

- Pour RY3 (Rective Yellow3):  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1/40$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,5mM$  ;
- Pour RB2 (Rective Blue2):  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1/100$ ,  $[Fe^{2+}] = 2,0mM$  ;
- Pour RV2 (Rective Violet2) :  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1/20$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,2mM$ .

On peut conclure que le rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  a différentes influences sur la minéralisation et cela dépend de la structure chimique ainsi que de la taille des molécules de différents types de colorants [11].

Le fer ferreux et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne réagissent pas seulement pour générer les radicaux hydroxyles selon la réaction (IV.4), mais ils peuvent jouer le rôle de scavenger et consommer les  $\text{OH}^\cdot$  (Réactions IV.6, 7, 8 et 10). De ce fait il faut optimiser le rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ . Aussi, il a pu être précisé que le changement de l'optimal du rapport molaire dépend de la structure chimique du colorant et dépend également de la concentration de l'ion ferreux ce qui n'est pas souvent souligné dans la littérature [11].

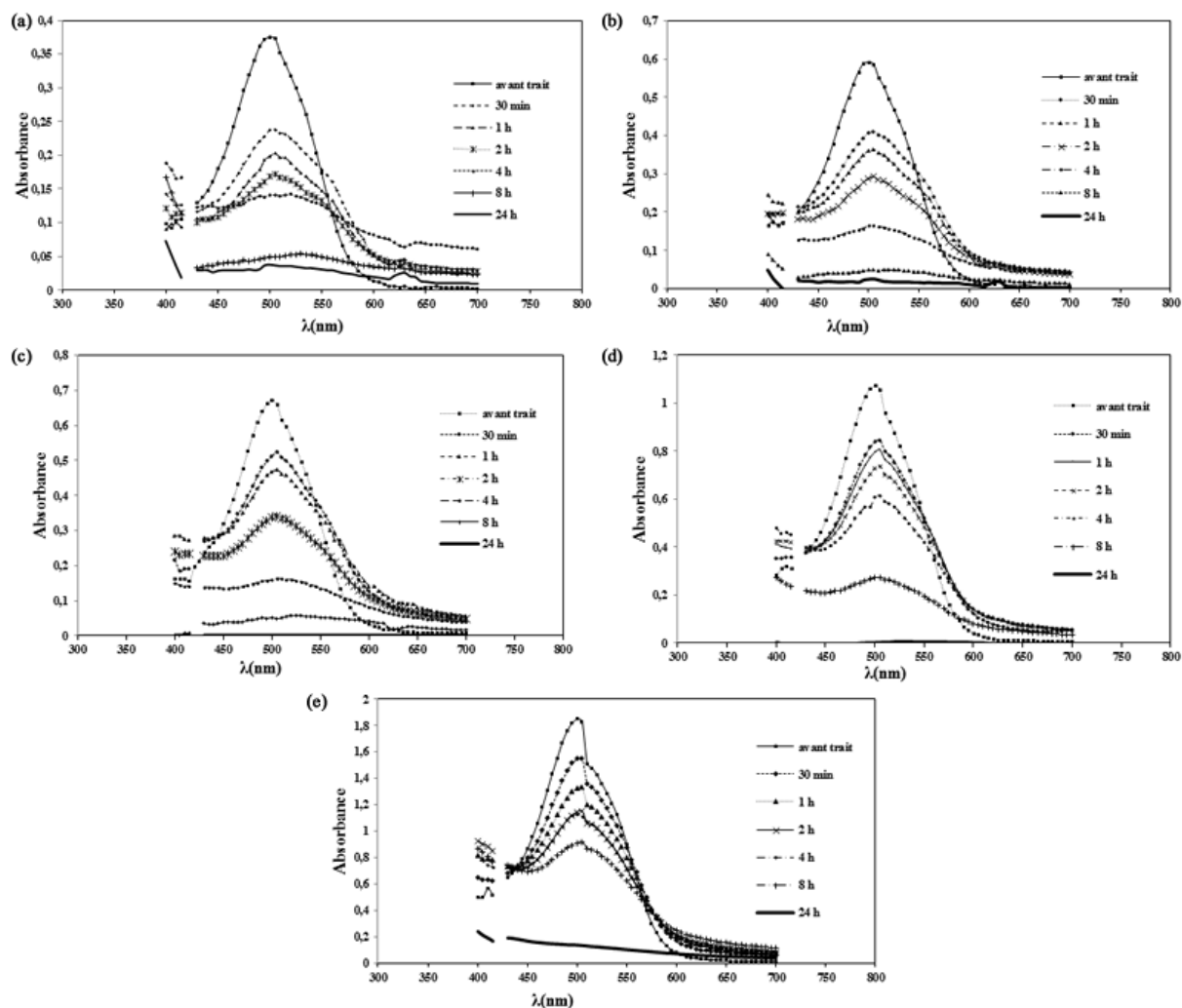


#### IV.4.3.2. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison qu'on a étudié l'influence de ce paramètre sur le procédé Fenton.

##### IV.4.3.2.1. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration

Des solutions du colorants RN ont été traitées par le réactif Fenton pendant 24 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les spectres visibles des échantillons en fonction du temps grâce à un balayage entre 400 et 700 nm, ils sont représentés sur la figure (IV.7).



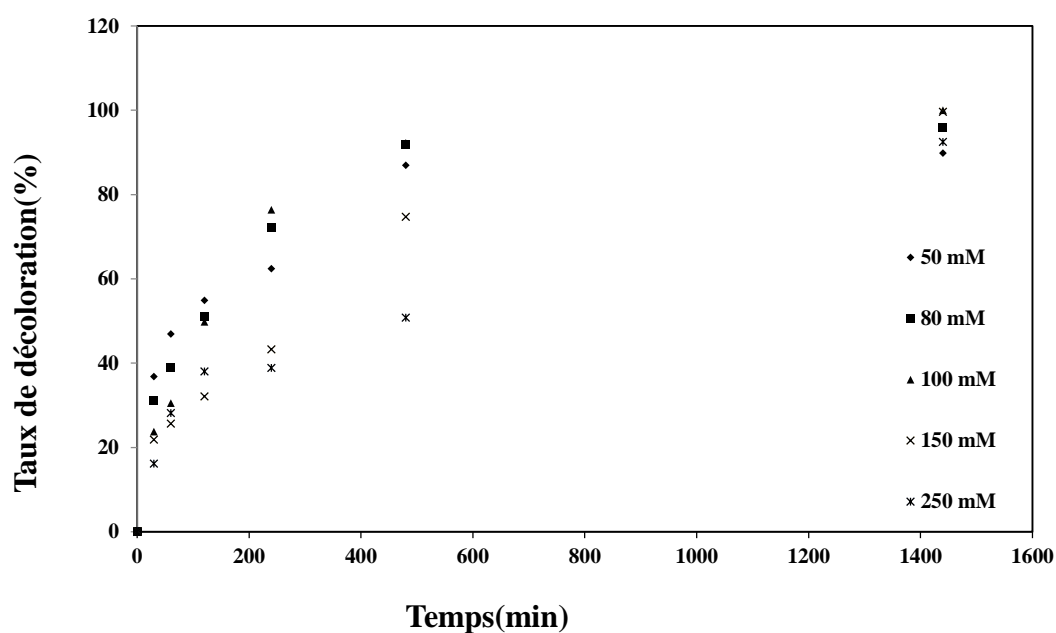
**Figure IV.7.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=0.2 \text{ mM}$ ,  $T=301 \text{ K}$ ,  $\text{pH}=3$ . (a)  $[\text{RN}]=50\mu\text{M}$  ; (b)  $[\text{RN}]=80\mu\text{M}$  ; (c)  $[\text{RN}]=100\mu\text{M}$  ; (d)  $[\text{RN}]=150\mu\text{M}$  ; (e)  $[\text{RN}]=250\mu\text{M}$ .

Pour les cinq concentrations initiales du colorant RN, on remarque presque la même évolution dans les spectres Visibles. Après traitement par le réactif Fenton, la bande de 500 nm tend à diminuer en fonction du temps de traitement jusqu'à disparaître en 24 heures pour  $[\text{RN}]=100\mu\text{M}$ . La diminution de cette bande caractéristique du groupement chromophore indique sa destruction.

#### IV.4.3.2.2. Suivi de la décoloration

A partir des spectres visibles précédents, on a relevé les absorbances à 500 nm et calculé les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations initiales du colorant RN.

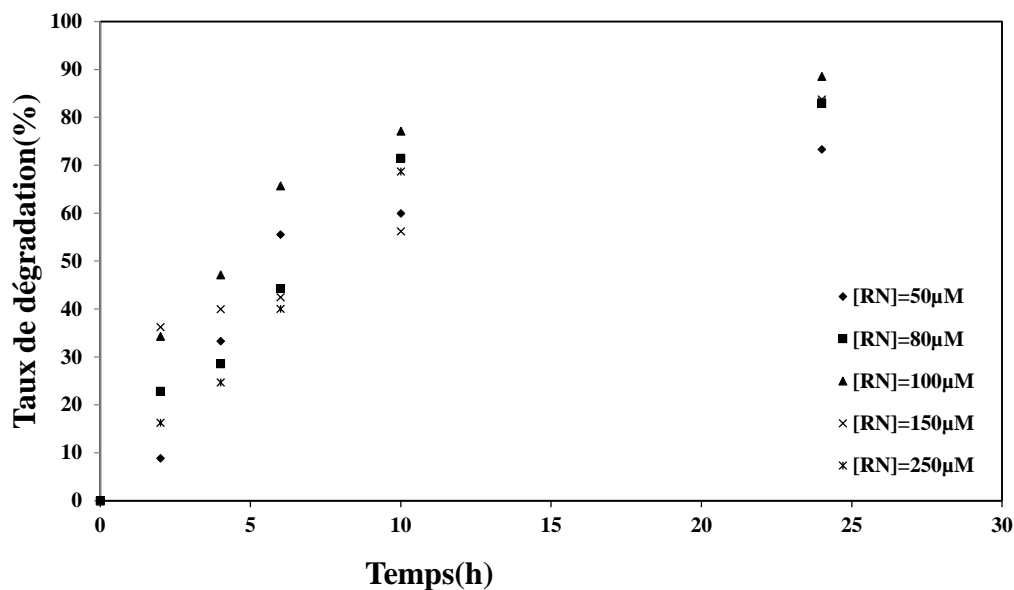
Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure (IV.8).



**Figure IV.8.** Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ Mm}$ ,  $T = 301 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

#### IV.4.3.2.3. Suivi de la dégradation par la DCO

La dégradation est appréciée par la mesure de la demande chimique en oxygène. Les échantillons sont prélevés au cours du traitement à différents intervalles de temps et analysés directement en utilisant le DCO-mètre « HACH ».



**Figure IV.9.** Effet de la concentration du colorant RN sur le taux de dégradation en fonction du temps de traitement. Conditions expérimentales : pH=3, T=301 K,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{Mm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$ .

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation, suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO augmente puis diminue avec la concentration du colorant RN.

L'augmentation de la concentration du colorant RN de 50 à 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  augmente le taux de décoloration de 89,87 à 100% et le taux d'abattement de la DCO de 73,33 à 88,57 % après 24 h de traitement. Cette amélioration du taux de décoloration du colorant RN avec la concentration initiale peut être expliquée en se basant sur les hypothèses suivantes :

1- la concentration élevée a soulevé la probabilité des molécules du colorant de concurrencer les ions ferriques ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et d'autres espèces d'être attaquées par les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  ;

2- la forte concentration à ce pH favorise l'agrégation des molécules du colorant ce qui permet leur réduction.

Jin et al sont arrivés à des résultats similaires lors de l'étude de l'élimination d'Aniline par le procédé Fenton et l'EF : ils ont trouvé que plus la concentration d'Aniline est élevée plus

le taux de dégradation atteint son maximum. Ceci est dû, d'après ces auteurs, au pouvoir de l'aniline de concurrencer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de consommer les radicaux hydroxyles.

L'augmentation de la concentration du colorant RN de 100 à 250  $\mu\text{ mol L}^{-1}$  diminue légèrement le taux de décoloration de 100 à 92,53% et le taux d'abattement de la DCO de 88,57 à 83,26 % après 24 h de traitement. En atteignant un certain seuil de concentration du colorant, l'augmentation de la concentration de ce dernier augmente le nombre de molécules du colorant dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation.

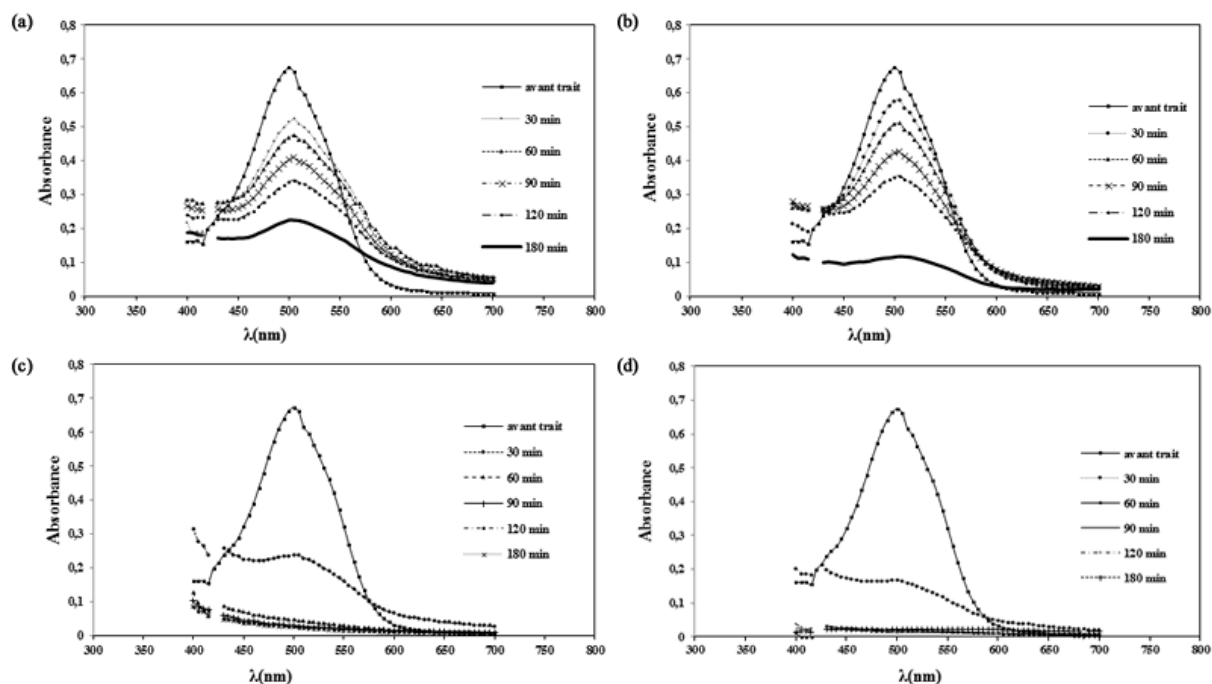
#### **IV.4.3.3. Effet de la température**

Gogate et Pandit [12] conviennent que l'oxydation pour  $\text{H}_2\text{O}_2$  est accélérée par l'augmentation de la température, mais ils recommandent une température maximum de réaction de 40 °C, parce que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est très rapidement dégradé au-dessus de cette température. Réciproquement, Chen et autres [13] ont vérifié que l'utilisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans des procédés d'oxydation est efficace jusqu'à 100°C.

De ce fait, il a été intéressant d'étudier l'effet de la température sur la dégradation du colorant RN pour la dose du catalyseur, le rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  et la concentration initiale du colorant RN optimaux.

##### **IV.4.3.3.1. Etude spectrophotométrique Visible de la décoloration**

Des solutions du colorant RN ont été traitées par le procédé Fenton durant un temps de 3 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les spectres visibles des échantillons en fonction du temps représentés sur la figure (IV.10).



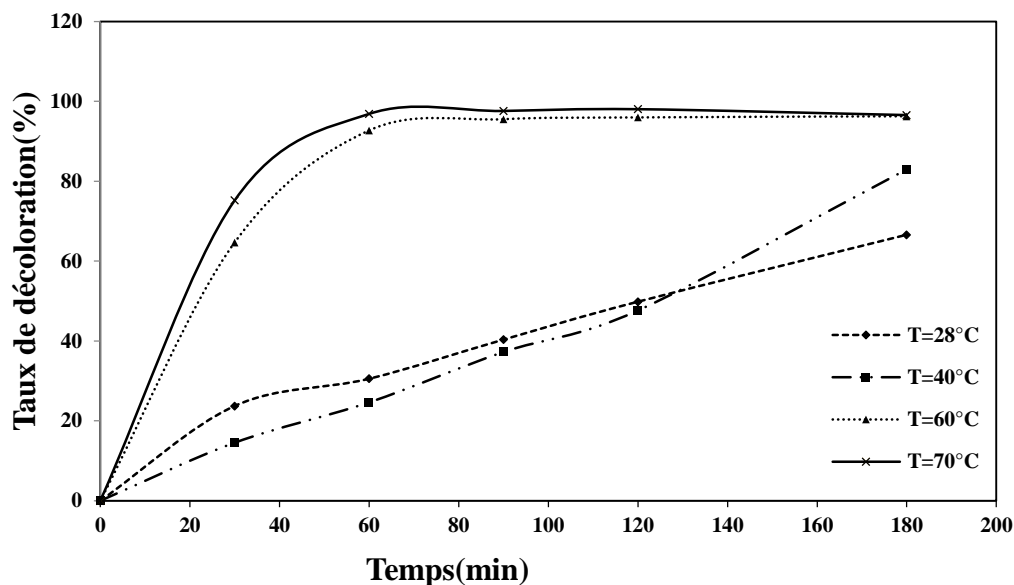
**Figure IV.10.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :  $[RN]=100\mu M$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/20$ ,  $[Fe^{2+}]=0.2Mm$ ,  $pH=3$ . (a)  $T=301 K$  ; (b)  $T=313 K$  ; (c)  $T=333 K$  ; (d)  $T=343 K$ .

Pour les quatre spectres représentant chacun une température, on remarque que pour les températures 301 et 313 K, la bande caractéristique de la fonction azoïque à 500 nm diminue en fonction du temps progressivement. Par contre pour les températures hautes, elle tend à disparaître en 1 heure. Il est à signaler que la décoloration est accélérée en augmentant la température sans dépassé un certain seuil.

#### IV.4.3.3.2. Suivi de la décoloration

A partir des spectres visibles précédents, on a relevé les absorbances à 500 nm et calculé les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes températures.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure (IV.11).

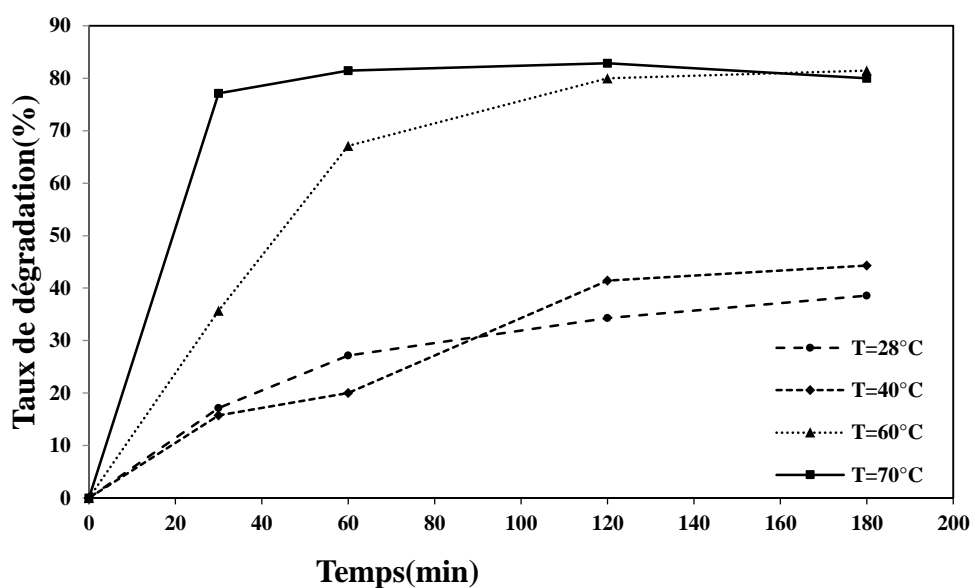


**Figure IV.11.** Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps.

Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{Mm}$ ,  $[\text{RN}] = 100\mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

#### IV.4.3.3.3. Suivi de la dégradation par la DCO

La demande chimique en oxygène permet la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la totalité de la matière oxydable (organique et minérale), elle reflète son degré de minéralisation [14].



**Figure IV.12.** Effet de la température sur la dégradation du colorant RN en fonction du temps.

Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{Mm}$ ,  $[\text{RN}] = 100\mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

Les résultats obtenus montrent que :

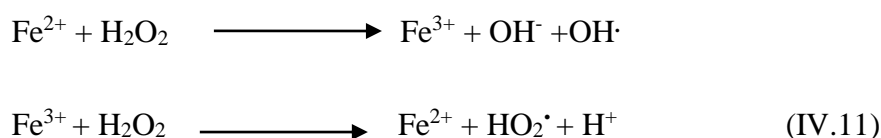
Plus la température augmente, plus la cinétique de dégradation (suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO) est rapide et l'efficacité du traitement est importante.

Cela peut être expliqué par l'augmentation de la constante cinétique (loi d'Arrhenius). En effet la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux est accélérée ainsi que la régénération des radicaux hydroxyles qui dégradent le colorant RN [6].

Barb et al [15] et Hardwick [16] ont démontré que l'augmentation de la température accélérât la vitesse de réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Toutefois, selon Do et Yeh [17], un accroissement de température favorise l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ .

Comme on l'a déjà mentionné auparavant (chapitre I) dans le cas où  $\text{H}_2\text{O}_2$  est en excès, la décomposition de ce dernier se fait en deux phases distinctes : la première est caractérisée par la réaction (IV.4) et la deuxième par la réaction (IV.11) qui est très lente.

A des températures élevées, ces deux réactions sont accélérées suivant la loi d'Arrhenius. Par conséquent, les  $\text{Fe}^{2+}$  régénérés rapidement à partir de  $\text{Fe}^{3+}$ , à cause de la température élevée vont réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en excès pour produire les radicaux hydroxyles empêchant ainsi les réactions parasites qui consomment les  $\text{HO}\cdot$



#### IV.4.3.4. Cinétique de dégradation du colorant RN

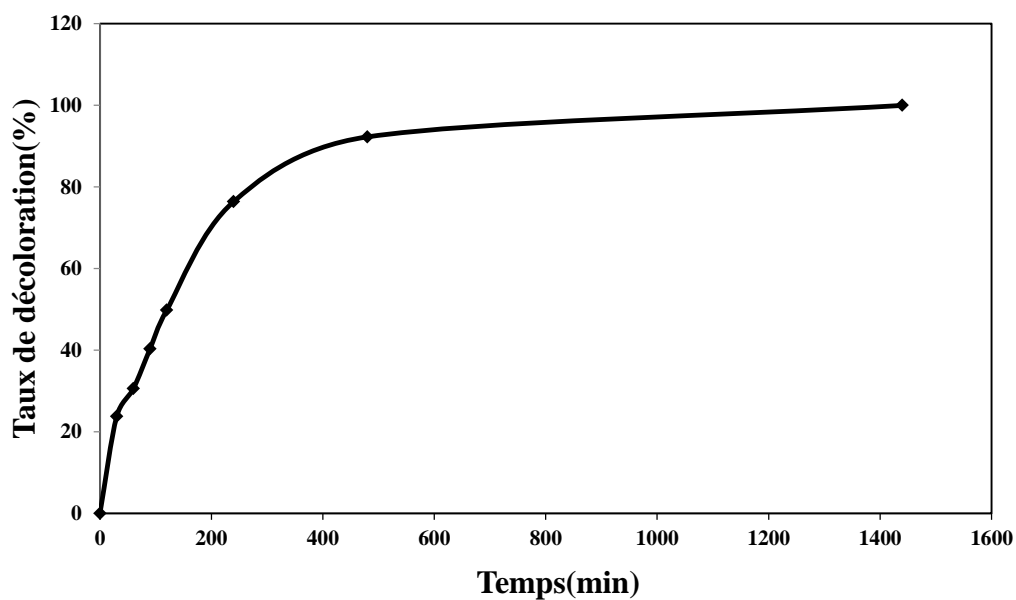
Les colorants azoïques sont peu solubles en milieu aqueux. La détermination de la constante cinétique absolue de ce type de composé par la méthode de la cinétique compétitive, déjà utilisée sur les colorants triphénylméthanes, est difficilement envisageable [10].

Par conséquent, on a choisi de présenter les constantes cinétiques apparentes en considérant une cinétique de pseudo-premier ordre pour le colorant RN.

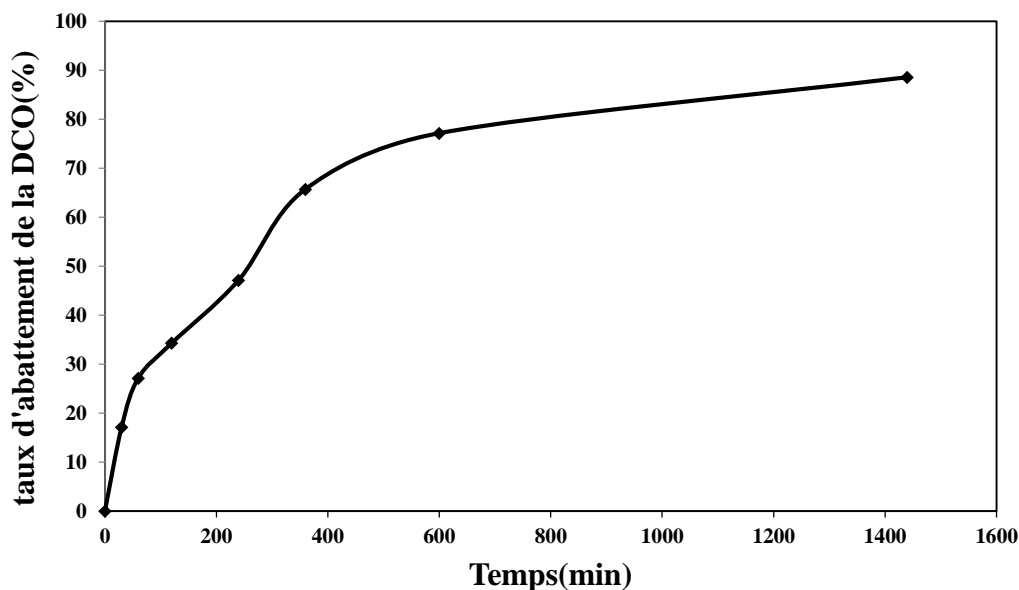
Compte tenu des conditions optimales déterminées précédemment, on a retenu les conditions opératoires suivantes :

pH	3
[Fe <sup>2+</sup> ](mM)	0,2
[Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1/20
Température (K)	301
[RN] (μM)	100

Les mesures de l'absorbance à  $\lambda_{\max}$  et de la DCO du colorant RN en fonction du temps ont donné les résultats représentés sur les figures (IV.13) et (IV.14), respectivement.



**Figure IV.13.** Evolution de la cinétique de décoloration du colorant RN par procédé Fenton.



**Figure IV.14.** Evolution de la cinétique de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.

D'après ces figures, on remarque que pour le système Fenton la cinétique d'oxydation se divise en deux étapes :

1-La première est rapide caractérisée par la formation des radicaux hydroxyles  $HO\bullet$ , qui sont très réactifs vis-à-vis des composés existants dans le colorant.

2-La deuxième étape, sa cinétique est lente, ce qui correspond à la dégradation des intermédiaires radicalaires plus réfractaires à l'oxydation.

Cette constatation est confirmée par Israilides et al [18] lors de l'oxydation des margines par la méthode électrochimique. Balcioglu et al [19] ont trouvé aussi, en oxydation de deux colorants commerciaux, que la disparition de la DCO est rapide en premier temps (quelques min), et après ce temps elle se ralentit et devient presque constante. La même chose a été observée lors de l'oxydation de différents composés aromatiques polynucléaires par le réactif de Fenton, tel que la réaction se termine après 5 à 10 min de traitement [20].

On peut voir aussi sur ces figures que le taux de dégradation suivi par la mesure de l'absorbance et de la DCO du colorant en fonction du temps suit une croissance exponentielle, ce qui laisse présager que la vitesse de disparition du colorant par oxydation, suit la loi cinétique donnée par l'équation (IV.12).

$$\frac{-d[\text{colorant}]}{dt} = k_{\text{abs}} [\text{colorant}] [\text{HO} \bullet] \quad (\text{IV.12})$$

Selon les théories déjà développées dans le chapitre I, la concentration en HO• prend une valeur stationnaire pendant l'étude. Ainsi l'équation peut être simplifiée par :

$$\frac{-d[\text{colorant}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{colorant}] \quad (\text{IV.13})$$

Où :  $k_{\text{app}}$  est la constante cinétique apparente d'oxydation du colorant par les radicaux HO•.

$$k_{\text{app}} = k_{\text{abs}} \times [\text{HO} \bullet].$$

Par intégration, l'équation (IV.13) devient :

$$\ln \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]} = k_{\text{app}} \times t \quad (\text{IV.14})$$

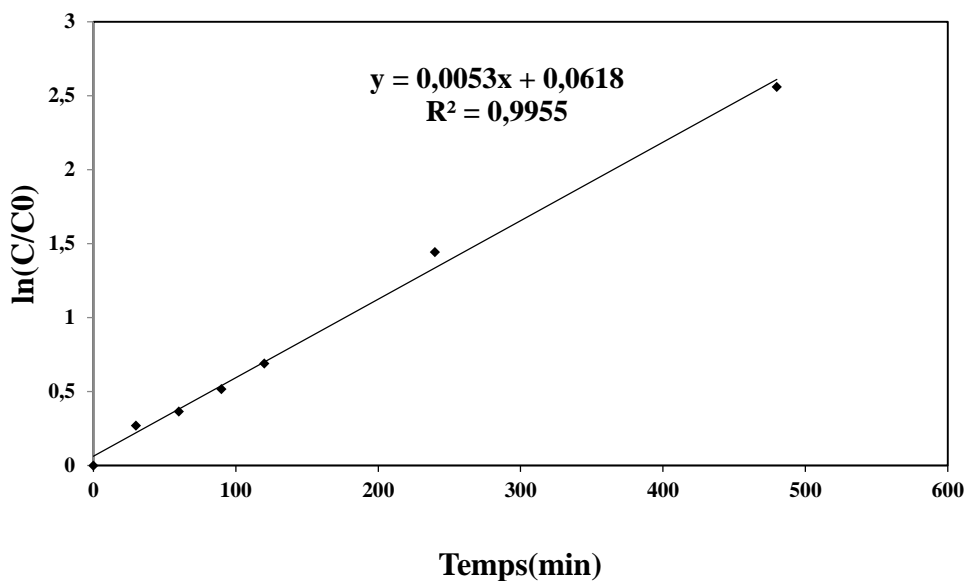
Soit :  $[\text{colorant}]_t = [\text{colorant}]_0 e^{-k_{\text{app}}t}$

Où :  $[\text{colorant}]_0$  est la concentration initiale en colorant RN ;

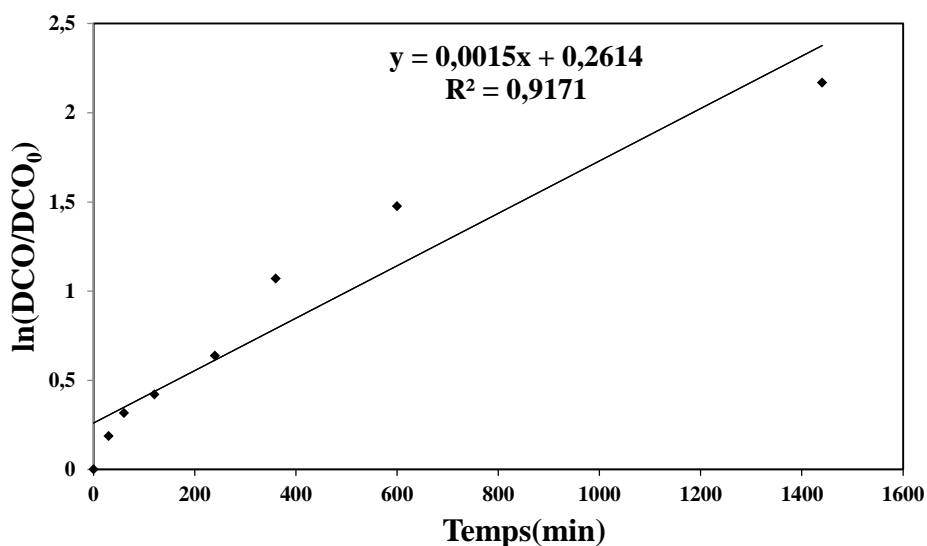
$[\text{colorant}]_t$  est la concentration à un temps donné t.

#### IV.4.3.4.1. Détermination des constantes cinétiques apparentes

La cinétique de la décoloration et de la dégradation du colorant RN a été déterminée pour une cinétique de pseudo-premier ordre selon l'équation (IV.14).



**Figure IV.15.** Cinétique de décoloration du colorant RN.



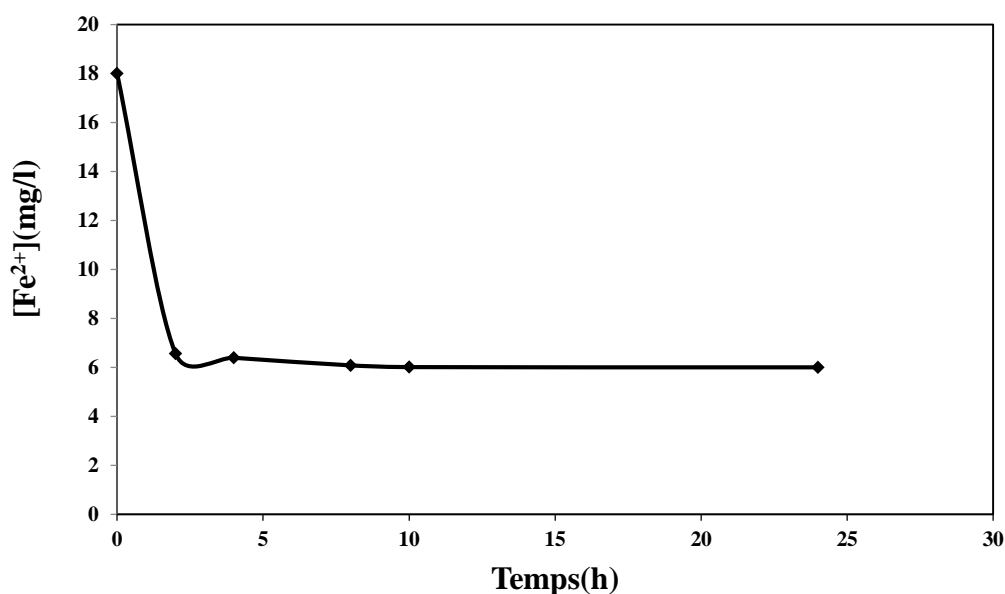
**Figure IV.16.** Cinétique de dégradation du colorant RN.

Il ressort de cette étude que :

- La réaction entre les radicaux hydroxyles et le colorant RN suit bien une cinétique de pseudo-premier ordre établie à l'équation (IV.14).
- Les constantes cinétiques apparentes de pseudo-premier ordre sont égales à  $0,0053 \text{ min}^{-1}$  pour la décoloration et  $0,0015 \text{ min}^{-1}$  pour la dégradation.

#### IV.4.3.5. Etude cinétique sur la disparition de $\text{Fe}^{2+}$ au cours du traitement par le procédé Fenton

Le procédé Fenton s'appuie sur la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  (agent oxydant) et  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyseur) pour former les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . Donc on a choisi de suivre la consommation du  $\text{Fe}^{2+}$  durant les 24 h du traitement.



**Figure IV.17.** Cinétique de disparition du  $\text{Fe}^{2+}$  par le procédé Fenton. Conditions expérimentales :  $[\text{RN}] = 100 \mu\text{M}$  ;  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{mM}$  ;  $T = 301 \text{K}$  ;  $\text{pH} = 3$ .

D'après cette figure, on remarque que la disparition du  $\text{Fe}^{2+}$  passe en deux étapes :

- La première est rapide, au cours de laquelle tout le fer ferreux initial a été consommé par la réaction.
- La deuxième est stationnaire, car cette étape est beaucoup plus lente que la première, elle concerne la régénération du fer ferreux par action de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le fer ferrique produit.

#### IV.4.4. Conclusion

Les résultats de ce travail ont clairement démontré que l'application du procédé Fenton au traitement du colorant RN a démontré son efficacité. L'efficacité d'élimination du colorant dépend de ces différents paramètres : La concentration des réactifs – rapport  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ , la concentration du colorant et de la température. Pour une concentration initiale du colorant de

100  $\mu\text{M}$ , 100 % de la couleur a été éliminée pour les conditions expérimentales suivantes : 24 heures de temps de traitement, pH initial de 3, rapport  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  de 1/20, et la température de 301 K. Les températures élevées diminuent le temps de traitement jusqu'à une heure. La réaction entre les radicaux hydroxyles et le colorant RN suit bien une cinétique de pseudo-premier ordre. Le dispositif expérimental du procédé Fenton est simple et le traitement d'une eau polluée par le colorant RN n'est pas coûteux.

## IV.5. Traitement du colorant RN par le procédé électrocoagulation(EC)

### IV.5.1. Introduction

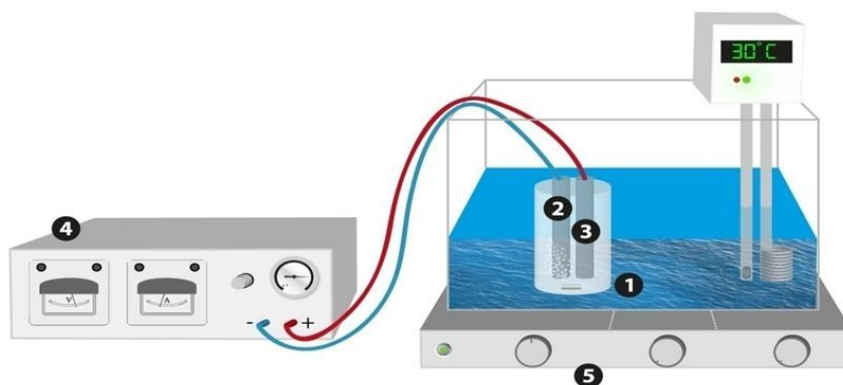
L'électrocoagulation (EC) est considérée parmi les procédés électrochimiques les plus efficaces, elle est destinée pour une large gamme de polluants organiques et métaux lourds contenus dans les eaux de surface, les eaux souterraines et, en particulier, les effluents industriels.

L'objectif de cette étude est de :

1. Etudier l'effet des paramètres expérimentaux sur l'élimination du colorant par électrocoagulation ;
2. Caractériser les boues obtenues après traitement par électrocoagulation par l'analyse thermogravimétrique et par FTIR.

### IV.5.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de l'électrocoagulation est représenté sur la Figure IV.18. Un bac en plexiglas (45 cm × 20 cm × 15 cm), un thermostat pour contrôler la température en permanence et un bécher de 300 ml avec un volume effectif de 200 ml ont été utilisés. Deux électrodes identiques en aluminium, avec les dimensions suivantes ont été utilisées comme anode et cathode : longueur (L) = 4 cm, largeur (l) = 1.3 cm, et épaisseur (e) = 0.1 cm. Ces deux électrodes ont été immergées dans la solution pour obtenir une surface active de 7.27 cm<sup>2</sup> et une distance inter-électrode de 2.5 cm. Les électrodes sont connectées à une alimentation en courant continu stabilisé (PE 00 1540, 0-3 A, 0-40 V).



**Figure IV.18.** Dispositif expérimental.

Où : 1- cellule électrochimique, 2- cathode (Aluminium), 3- anode (Aluminium), 4- alimentation en CC, 5- agitateur magnétique.

### IV.5.3. Démarche expérimentale

La solution à traiter (200 ml) a été préparée en dissolvant une quantité appropriée du colorant dans une eau distillée pour obtenir une concentration initiale de 200  $\mu\text{M}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été ajoutée dans la solution comme un électrolyte pour augmenter sa conductivité et faciliter le traitement par électrocoagulation.

La solution préparée a été placée dans la cellule électrochimique et agitée avec un agitateur magnétique (SB 161-3 Stuart, Stone, Staffordshire, UK) pour assurer un mélange homogène. Les expériences ont été effectuées dans des conditions galvanostatiques. Avant chaque expérience, le pH de la solution a été ajusté à la valeur désirée du pH en utilisant HCl (1 N) et NaOH (0.1 N). Les valeurs de pH ont été mesurées en utilisant (HI pH-211, HANNA Instruments, Woonsocket, Rhode Island, USA) pH-mètre.

Il est important de noter que, entre deux essais, les électrodes ont été rincées à l'eau distillée, frottées avec un papier à verre, émergées dans une solution de HCl diluée et rincées à l'eau distillée pour éliminer les résidus organiques et inorganiques déposés sur les électrodes.

Après mise en marche de l'électrolyse, des prélèvements ont été réalisés à raison de 5 ml à différents intervalles de temps à l'aide d'une pipette pendant toute la durée de l'essai et immédiatement filtrés à travers un papier filtre ordinaire et puis analysés [21-23]. Les analyses ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Jenway 7305 spectrophotomètre, Staffordshire, UK) afin de déterminer le taux d'élimination de la couleur. La demande chimique en oxygène (DCO) en utilisant la méthode de "open reflux" selon la procédure standard [24] a également été utilisé pour déterminer la quantité de substances chimiquement oxydables dans la solution de colorant.

Le taux d'élimination de la couleur et l'abattement de la DCO sont déterminés en utilisant les équations (IV.15) et (IV.16), respectivement.

$$Y_{Col}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.15})$$

$$Y_{DCO}(\%) = \frac{DCO_0 - DCO}{DCO_0} \cdot 100, \quad (\text{IV.16})$$

Où  $A_0$  et  $A$  sont les valeurs de l'absorbance avant et après électrocoagulation, respectivement [25]. Le même indice "0" a été utilisé pour distinguer les valeurs initiales et finales de la  $DCO$ .

La consommation d'énergie électrique spécifique par kg de colorant éliminé (kWh/kg) a été estimée en utilisant l'équation (IV.17).

$$E_{colorant} = \frac{U \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V \cdot C_0 \cdot Y_{Col}}, \quad (IV.17)$$

Où  $C_0$  (kg/m<sup>3</sup>) est la concentration initiale du colorant,  $I$  (A) intensité du courant,  $U$  (V) la tension électrique,  $t$  (h) le temps d'électrolyse, et  $V$  (m<sup>3</sup>) le volume du liquide.

#### IV.5.4. Résultats et discussion

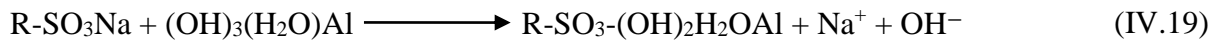
##### IV.5.4.1. Effet du pH

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [26, 27]. L'influence du pH initial sur l'élimination du colorant RN est illustrée sur la figure (IV.19). Le maximum de décoloration (98.58%) a été observé à pH 2.5 après 8 min d'électrolyse. Cette valeur de pH est en bonne accord avec celle rapportée ailleurs (une gamme de pH de 2 à 3) [28, 29, 25], tandis que dans ce travail, la plus faible efficacité du traitement a été observée à pH 9.

Au cours du processus d'électrocoagulation, le pH augmente [30, 31, 32]. L'augmentation du pH est attribuée à l'augmentation de la concentration des ions hydroxydes OH<sup>-</sup> dans la solution à traiter pendant l'électrocoagulation qui sont produit suite à la réduction de l'eau au niveau de la cathode [33, 34], comme le montre l'équation (IV.18) :



En outre, le colorant et l'hydroxyde d'aluminium peuvent former des complexes formant ainsi une bonde ionique [35,36]. Ce processus cause aussi l'augmentation du pH comme suit :



D'après Kobya et al [28], La diminution de pH en fonction du temps pour les pH basique ( $\text{pH} \geq 9$ ) est dû à la consommation des ions  $\text{OH}^-$  par l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  en produisant les ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

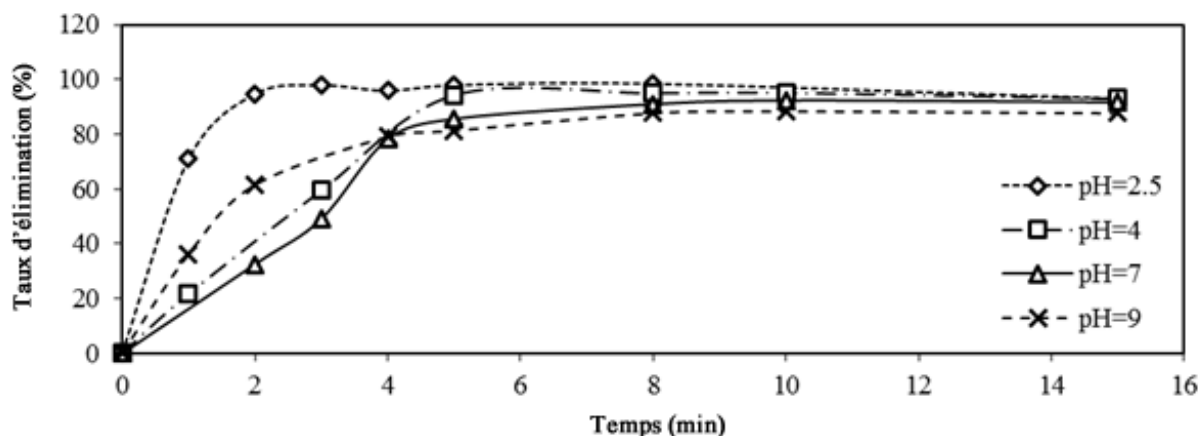
Le cation d'Aluminium dissous électrochimiquement à l'anode s'hydrolyse pour former des espèces monomères ou polymères selon la réaction suivante [37] :



Les espèces d'aluminium dominantes peuvent varier en fonction du pH de la solution.  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  sont dominantes à pH 2-3. A pH dans l'intervalle 4-9, diverses espèces polymères telles que  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  sont formées et conduisent à la précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  [28].

L'explication possible de ces observations, c'est que le taux d'élimination du colorant RN diminue graduellement avec l'augmentation du pH. La large gamme de pH optimal initial rapporté dans la littérature montre que l'élimination du colorant par EC peut être le résultat de plusieurs mécanismes complexes [38].

Une explication alternative pourrait être que, à pH 2.5, la production de  $\text{Al}^{3+}$  est suffisante pour éliminer le colorant entraînant une importante efficacité d'élimination. Effectivement, les floccs formés à partir de l'EC peuvent présenter une bonne affinité avec les différentes formes des ions d'aluminium [39]. En outre, Il est bien connu que l'adsorption peut dépendre fortement du pH selon la structure chimique de l'espèce adsorbée.

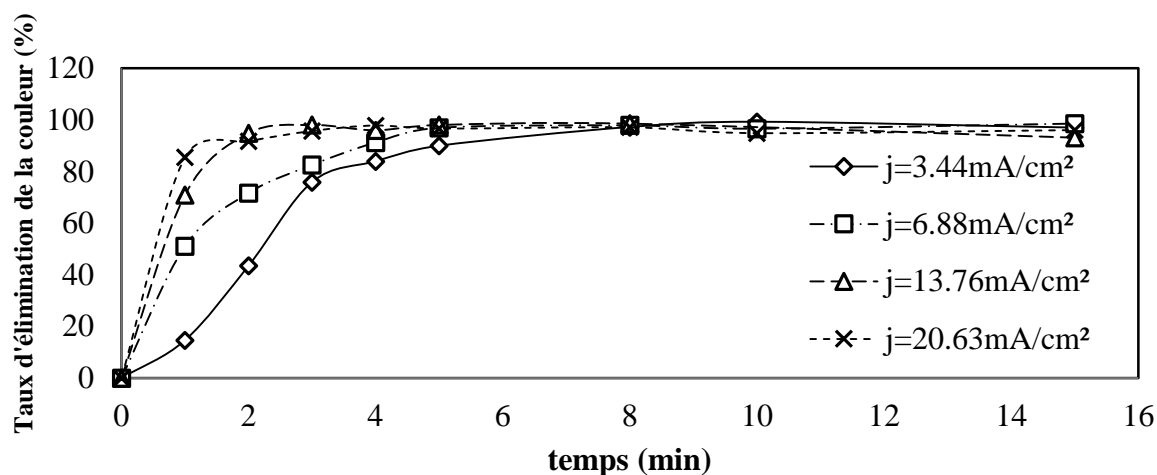


**Figure IV.19.** Influence du pH sur l'élimination du colorant en fonction du temps.  $[RN] = 200 \mu\text{M}$ ,  $j = 13.76 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ g/L}$ , vitesse d'agitation = 275 tpm,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

#### IV.5.4.2. Influence de la densité de courant

La densité de courant est un paramètre critique en électrocoagulation. L'effet de la densité de courant sur l'élimination du RN a été étudié en variant les densités de courant de  $3.44 \text{ mA/cm}^2$  à  $20.63 \text{ mA/cm}^2$ . La figure (IV.20) montre l'influence de la densité de courant sur l'efficacité d'élimination du RN.

Lorsque la densité de courant augmente de  $3.44 \text{ mA/cm}^2$  à  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ , le taux d'élimination du RN augmente de 97.24% à 98.58 %, mais quand ça dépasse  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ , l'efficacité d'élimination du colorant devient presque constante. Cela peut être expliqué par le fait que la quantité d'ions d'aluminium qui passe dans la solution augmente avec la densité de courant en raison de la forte dissolution des électrodes selon la loi de Faraday. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant et la neutralisation de leurs charges, réduisant la répulsion électrostatique entre les particules au point où l'attraction de van der Waals prédomine et facilite l'agglomération. Les floccs d'hydroxyde d'aluminium formés adsorbent les ions du colorant et les éliminent de la solution [22,25,40]. Par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue avec la densité de courant. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation [41].



**Figure IV.20.** Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination du RN en fonction du temps.  $[RN]=200\mu M$ ,  $pH=2.5$ ,  $[Na_2SO_4]=0,5g/L$ , vitesse d'agitation=275 tpm,  $d=2.5cm$ ,  $T=303K$ .

Le fait de travailler à des densités de courant élevées, peut engendrer d'autres réactions secondaires au voisinage de l'anode. Par exemple, l'oxydation directe du polluant et la formation d'oxygène peuvent se produire. La production d'oxygène au voisinage de l'anode indiquée dans la réaction suivante (équation (IV.21)) joue un rôle négatif dans l'efficacité de l'électrocoagulation [41]. Dans le tableau (IV.4), quelques valeurs de taux d'élimination en fonction de la densité de courant sont mentionnées.

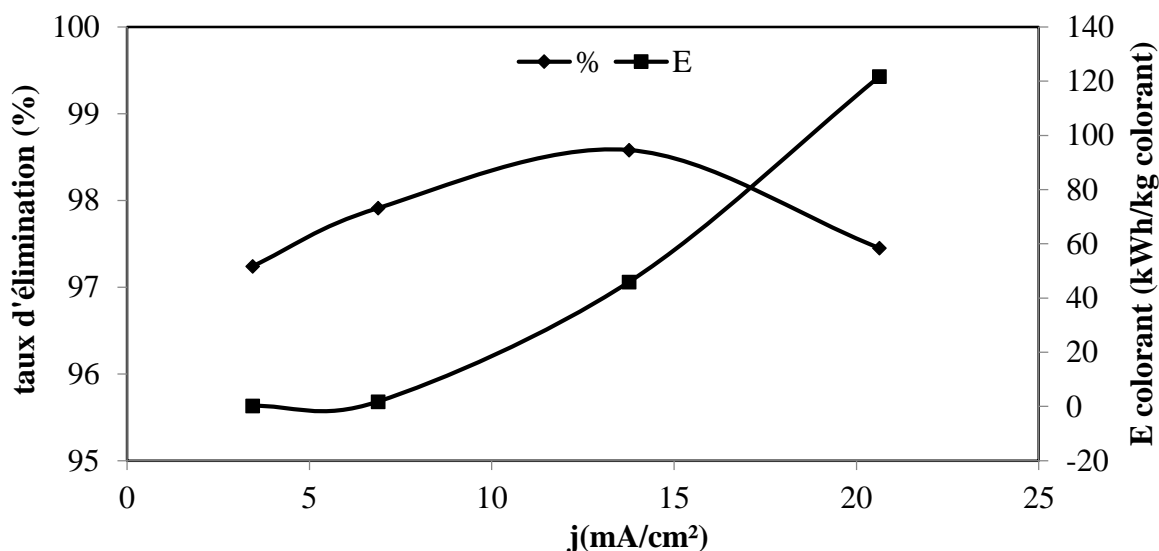


**Tableau IV.4.** Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination du colorant.

$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Taux d'élimination (%)
3.44	97.24±0.13
6.88	97.91±0.11
13.76	98.58±0.07
20.63	97.45±0.12

À partir de la figure (IV.20) et le tableau (IV.4), on remarque que, au-delà d'une densité de courant de  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ , le taux d'élimination du colorant diminue de 98.58% à 97.45%. Une densité de courant élevée provoque aussi une réduction de l'efficacité de la cathode par le dépôt d'un film d'oxyde [42]. Cela conduit à une consommation énergétique très importante par l'effet de joule et à une augmentation du coût de traitement [43, 44]. D'autre part, la pente est positive et égale à +0.26, quand la densité du courant vari de 3.44 à  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ . Donc, la valeur  $13.76 \text{ mA/cm}^2$  a été choisi comme la densité de courant appropriée pour les expériences suivantes.

La figure (IV.21) montre que la consommation énergétique augmente avec la densité du courant. Ces observations sont en bon accord avec les données déjà rapportées dans la littérature pour les eaux usées issues des industries de textile [30, 38, 45]. Par conséquent, la densité du courant électrique est un paramètre important pour la réduction de l'apport d'énergie.

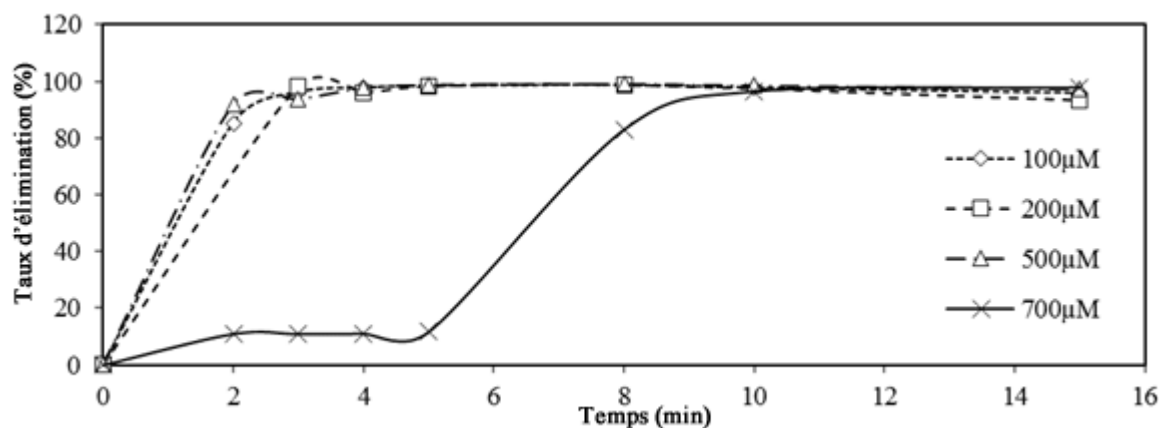


**Figure IV.21.** Influence de la densité du courant sur le taux d'élimination du RN et la consommation énergétique spécifique.  $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 2.5$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ g/L}$ , vitesse d'agitation = 275 tpm,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $t = 8 \text{ min}$ .

#### IV.5.4.3. Influence de la concentration du colorant

La figure (IV.22) montre l'influence de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination du colorant. À l'exception de la concentration initiale du colorant de  $700 \mu\text{M}$ , le taux d'élimination du colorant augmente en fonction du temps avant d'atteindre un plateau. À des concentrations initiales élevées ( $700 \mu\text{M}$ ), le taux d'élimination du colorant ne change pas en fonction du temps. Ces observations corroborent les données déjà rapportées

dans la littérature [36]. Ce comportement a été expliqué par la loi de Faraday [28,43,25]. Effectivement, pour la densité du courant et le temps d'électrolyse donnés, la quantité d'ions d'aluminium dissout à l'anode est constante pour toutes les concentrations du colorant. Un nombre constant de complexes d'hydroxyde d'aluminium est ainsi formé dans la solution. Par conséquent, les floes produits sont insuffisants pour adsorber le nombre important de molécules du colorant.



**Figure IV.22.** Influence de la concentration du colorant sur le taux d'élimination du colorant en fonction du temps. pH=2.5,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{g/L}$ ,  $j = 13.76 \text{ mA/cm}^2$ , vitesse d'agitation=275 tpm,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

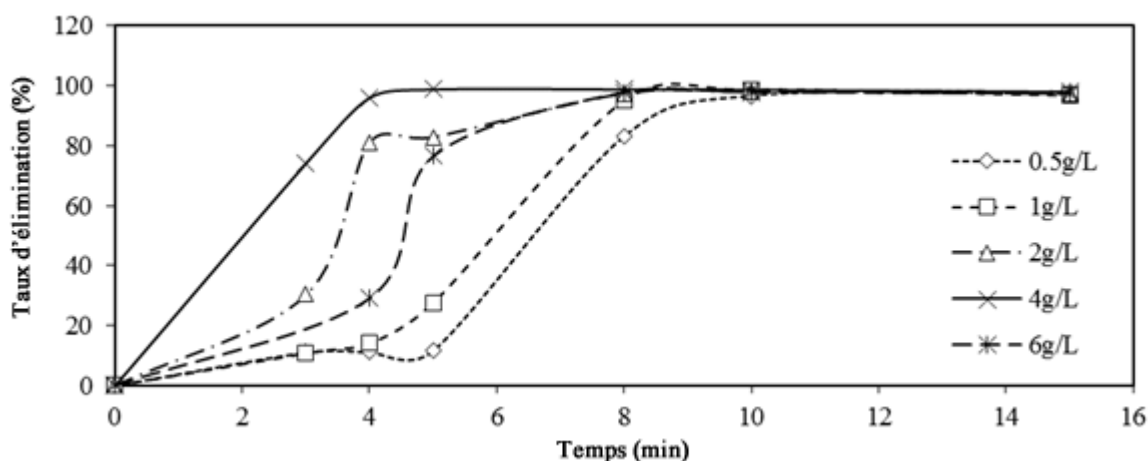
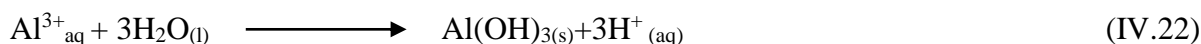
#### IV.5.4.4. Influence de la conductivité

Des concentrations de sulfate de sodium ont été variées pour étudier l'impact de la conductivité de la solution sur l'efficacité de l'électrocoagulation. D'après plusieurs auteurs [46, 37], l'augmentation de la conductivité est connue pour réduire la tension  $U$  entre les électrodes à une densité de courant constante. Cela est attribué à la diminution de la résistance de l'eau polluée. Ainsi, la consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait diminuer.

La conductivité de la solution dépend du nombre des ions présents. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte conduit à une augmentation du nombre des ions. Finalement la solution devient plus conductrice, ce qui provoque une augmentation de la densité du courant dans le milieu. Cela conduira à un taux d'élimination plus élevé [40, 47]. Afin de déterminer l'effet de la conductivité sur la décoloration, différentes quantités de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont été additionnées à la solution à traiter comme électrolyte pour ajuster la conductivité. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.23) On remarque que le taux d'élimination du colorant

RN augmente avec la concentration de sulfate de sodium. Au-delà de 4g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le taux d'élimination diminue légèrement. La diminution de la décoloration peut être attribuée à un changement dans la force ionique dû au changement de la conductivité du milieu [28]. La force ionique affecte la cinétique et l'équilibre des réactions entre l'échange des espèces durant l'EC.

Les réactions typiques qui se produisent durant l'EC sont données dans les équations (IV.22) et (IV.23).

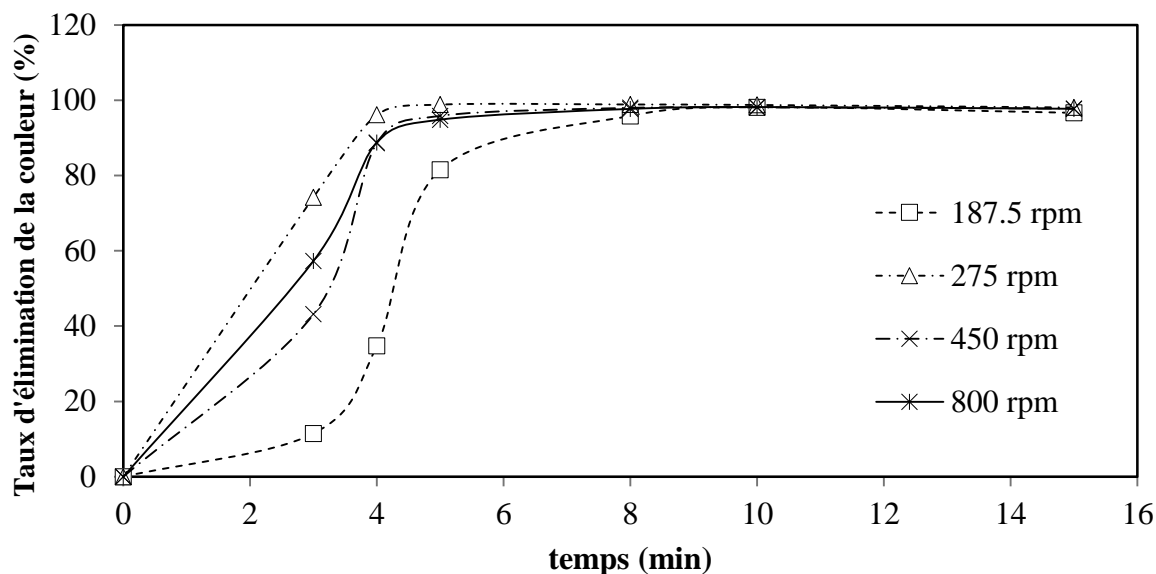


**Figure IV.23.** Influence de la concentration de l'électrolyte sur l'élimination du colorant en fonction du temps.  $[\text{RN}] = 700 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 2.5$ ,  $j = 13.76 \text{ mA/cm}^2$ , vitesse d'agitation = 275 tpm,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

#### IV.5.4.5. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation de la solution augmente le contact entre les floccs et leur agglomération. En revanche, une agitation intense peut provoquer la destruction des floccs. Donc, le control de la vitesse d'agitation est important. L'influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du colorant est montrée sur la figure (IV.24). Le taux d'élimination du colorant le plus élevé a été atteint en utilisant une vitesse d'agitation de 275 tpm. Cela signifie que la vitesse d'agitation appliquée a été suffisante pour effectuer l'agglomération des floccs et l'amélioration

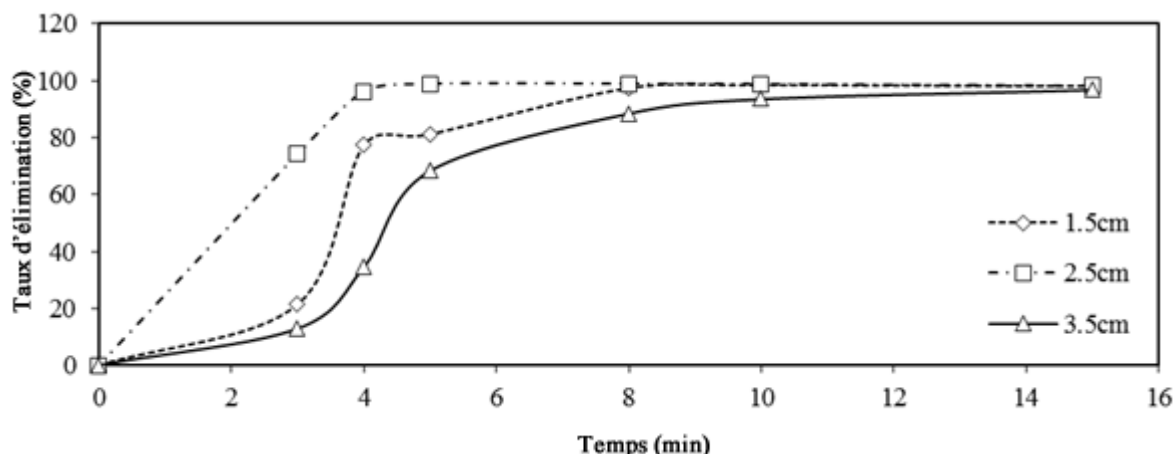
du contact de ces derniers avec les molécules du RN. Il peut être observé qu'une vitesse supérieure à 275 tpm n'a pas été nécessaire [24, 48].



**Figure IV.24.** Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du RN en fonction du temps.  $[RN]=700\mu M$ ,  $pH=2.5$ ,  $j=13.76mA/cm^2$ ,  $[Na_2SO_4]=4g/L$ ,  $d=2.5cm$ ,  $T=303K$ .

#### IV.5.4.6. Influence de la distance inter-électrode

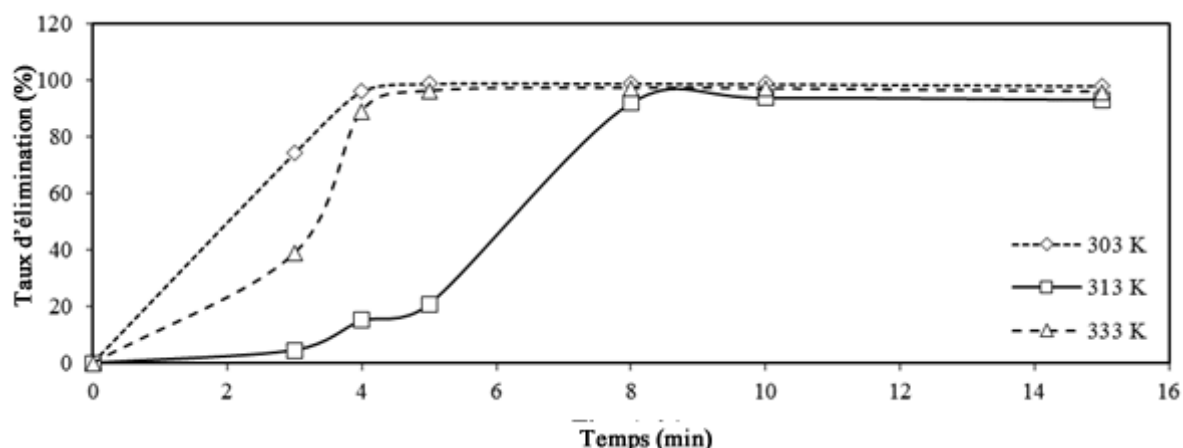
L'influence de la distance inter-électrode a été étudiée pour déterminer l'influence de l'écart inter-électrode sur l'efficacité d'élimination du colorant. Le champ électrostatique qui dépend de la distance inter-électrode diminue avec la distance inter-électrode. À des faibles champs électrostatiques, le déplacement des ions formés devient lent durant l'électrolyse ce qui facilite leur floculation. Cela rend la liaison entre les molécules du RN et les hydroxydes d'aluminium plus efficace [47]. Mais il ne faut pas dépasser une certaine distance pour éviter la diminution de la génération des floes. D'après la figure (IV.25), à une distance inter-électrode de 2.5 cm, le taux d'élimination du RN atteint son maximum (98.91% après 8 min de traitement). Donc, 2.5 cm de distance inter-électrode a été maintenue pour mettre en œuvre le procédé d'EC.



**Figure IV.25.** Influence de la distance inter électrode sur l'élimination du RN en fonction du temps.  $[RN]=700\mu M$ ,  $pH=2.5$ ,  $j=13.76mA/cm^2$ ,  $[Na_2SO_4]=4g/L$ , vitesse d'agitation=275 tpm,  $T=303 K$ .

#### IV.5.4.7. Effet de la température

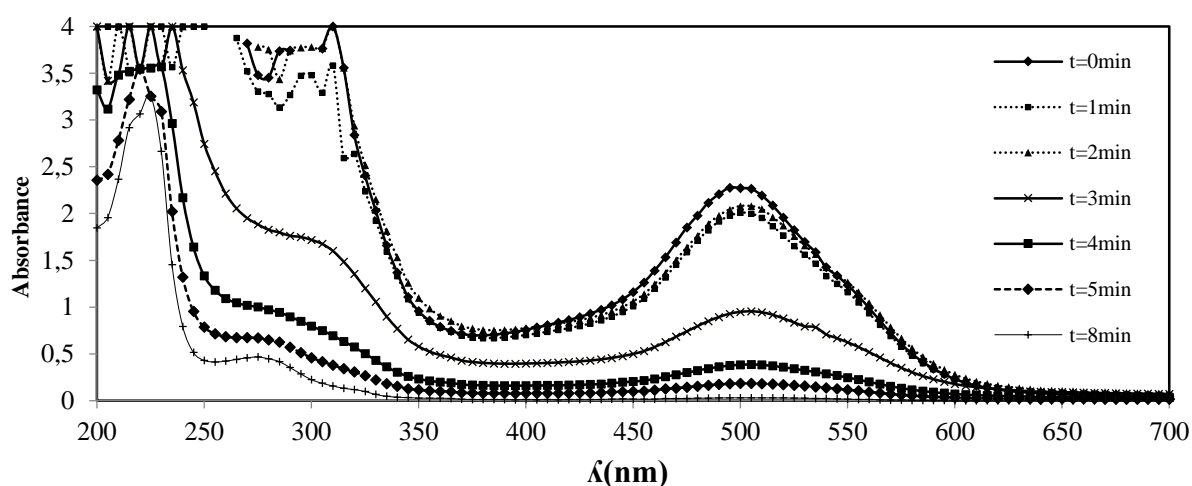
L'effet de la température sur l'efficacité de l'électrocoagulation a été rarement entamé [40]. Dans ce travail, l'influence de la température sur le taux d'élimination du colorant RN par EC a été aussi étudiée. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.26). Le taux d'élimination diminue avec la température de 303 à 313 K. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [40, 32, 49]. A des températures élevées, le mouvement des ions produits augmente considérablement et par conséquent, les ions ont de faible probabilité pour s'agglomérer et produire les floccs d'hydroxydes d'aluminium. Les températures élevées causent aussi la formation des floccs indésirables et/ou l'augmentation de la solubilité des précipités [40]. Toutefois, à 333 K, le taux d'élimination a été plus élevé qu'à 313 K, donc, l'effet de la température n'a pas été concluant. Cela a été aussi observé par Wei-Lung Chou et Phalakornkule et al. [33, 40].



**Figure IV.26.** Influence de la température sur le taux d'élimination du RN en fonction du temps.  $[RN]=700\mu M$ ,  $pH=2.5$ ,  $j=13.76mA/cm^2$ ,  $[Na_2SO_4]=4g/L$ , vitesse d'agitation= $275\text{ tpm}$ ,  $e=2.5\text{ cm}$ .

#### IV.5.4.8. Le spectre UV-Visible du colorant RN

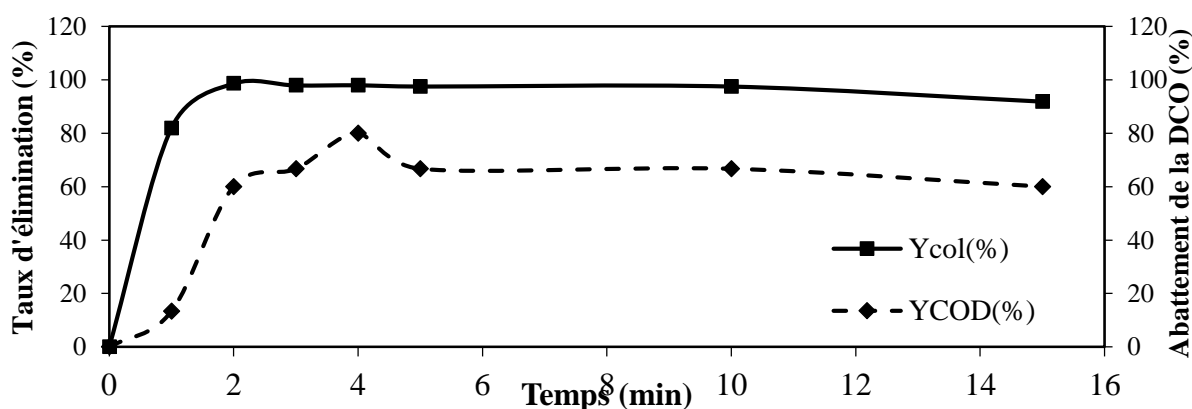
Les spectres d'absorption UV-Visible du colorant RN ont été étudiés à différents temps de l'EC. Les spectres de la solution de RN présentent une importante bande dans le visible, située à 500 nm relative à la liaison azoïque et des bandes d'absorption dans la région UV attribuées à la présence des cycles aromatiques. La bande à 310 nm est peut-être attribuée aux cycles de naphthalène. La bande à 230 nm correspond aux cycles de benzène [50]. Après traitement par le procédé EC, la bande à 500 nm qui caractérise le groupement chromophore tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Cette bande disparaît en 8 min de traitement ce qui prouve que le colorant RN est presque éliminé.



**Figure IV.27.** Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de l'EC.  $[RN]=500\mu M$ ,  $pH=2.5$ ,  $j=13.76\text{ mA/cm}^2$ ,  $[Na_2SO_4]=4g/L$ , vitesse d'agitation= $275\text{ tpm}$ ,  $e=2.5\text{ cm}$ ,  $T=303\text{ K}$ .

#### IV.5.4.9. Comparaison entre la DCO et la décoloration

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydable présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Le taux d'élimination du colorant (équation (IV.15)) et l'abattement de la DCO (équation (IV.16)) sont représentés sur la figure (IV.28). Il est attendu que dans le procédé EC, le taux d'élimination du colorant et l'abattement de la DCO suivrait la même tendance. Mais, cela n'a pas été observé dans notre cas. Comme le montre la figure (IV.28), l'abattement de la DCO est inférieur aux taux de décoloration du colorant RN. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [33]. Cela peut être un signe de l'oxydation électrochimique d'une fraction du colorant en parallèle avec son enlèvement (décoloration) durant le procédé EC. L'oxydation électrochimique peut casser la liaison azoïque du colorant avec aucun effet sur la dégradation des cycles aromatiques [24]. Ce qui signifie qu'une fraction du polluant ou quelques sous-produits d'électrocoagulation restent dans l'eau après l'électrocoagulation. Pour une concentration du colorant de 200  $\mu\text{M}$ , correspond une concentration du colorant de 80  $\mu\text{M}$  (57.6 mg/L) qui peut être prise comme la concentration admissible d'effluent. La concentration admissible maximale en terme de DCO comme indication de qualité pour les colorants organiques textiles déversés dans le réseau des eaux usées urbaines est 500 mg/L, et 125 mg/L pour leur rejet direct dans les masses d'eau [51].

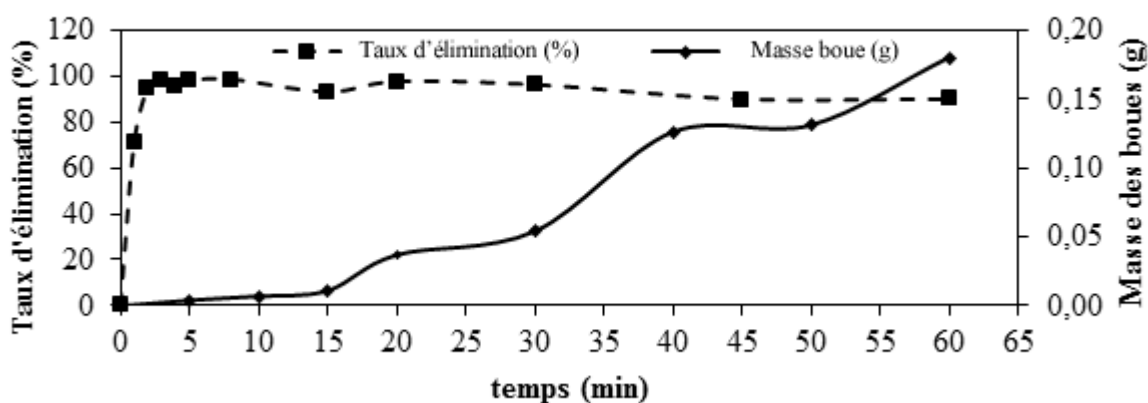


**Figure IV.28.** La variation du taux d'élimination du colorant RN et l'abattement de la DCO en fonction du temps.  $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 2.5$ ,  $j = 13.76 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ g/L}$ , vitesse d'agitation = 275 tpm,  $e = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

#### IV.5.4.10. Evolution de la masse des boues

Dans le but de minimiser la consommation d'énergie et la production des boues, des expériences ont été effectuées pour évaluer les différents temps de traitement (5, 10, 15, 20, 30,

40, 50 et 60 min). La concentration initiale du colorant et la densité de courant de ces essais étaient  $200 \mu\text{M}$  et  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ , respectivement. La figure (IV.29) montre le taux d'élimination du colorant et la quantité des boues produite en fonction du temps de traitement. Le taux d'élimination du colorant augmente rapidement pendant les premières minutes de traitement. Seule une légère augmentation du taux d'élimination du colorant a été observée avant d'atteindre un plateau. L'augmentation de la masse de boues était différente. La quantité de boues augmente avec le temps de traitement même quand le colorant était presque complètement éliminé. Effectivement, comme le courant passe à travers les électrodes, la production de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  contribue à la formation des boues. Ce procédé a besoin d'une optimisation du temps de traitement pour réduire la masse des boues.



**Figure IV.29.** Variation du taux d'élimination du colorant RN et la masse des boues en fonction du temps.  $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 2.5$ ,  $j = 13.76 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ g/L}$ , vitesse d'agitation = 275 tpm,  $e = 2.5 \text{ cm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

#### IV.5.4.11. Coût de traitement

L'estimation du coût de traitement par le procédé EC consiste principalement du coût de la consommation d'énergie (électricité), de matériel (électrodes) et d'autres coûts comme la main d'œuvre et l'enfouissement des boues [52]. Dans le présent document, le coût de la consommation d'énergie et d'électrodes ont été pris en considération pour l'estimation du coût de traitement.

Le coût de traitement de 200 ml d'une eau polluée par le colorant RN, en appliquant les conditions optimales trouvées dans ce travail a été calculé comme suit [52] : Premièrement, la consommation d'énergie a été estimée en appliquant l'équation (IV.24).

$$P = \text{Watt} = V \times A \quad (\text{IV.24})$$

Où  $V$  est le voltage appliqué et  $A$  est l'intensité de courant appliquée. En remplaçant  $V$  par 8 et  $A$  par 0.1, l'équation (IV.25) a été obtenue :

$$\text{Watt} = 8V \times 0.1A = 0.8 \text{ W} \quad (\text{IV.25})$$

Le temps de traitement a été mis en 8 min, donc la consommation d'énergie est (équation (IV.26)) :

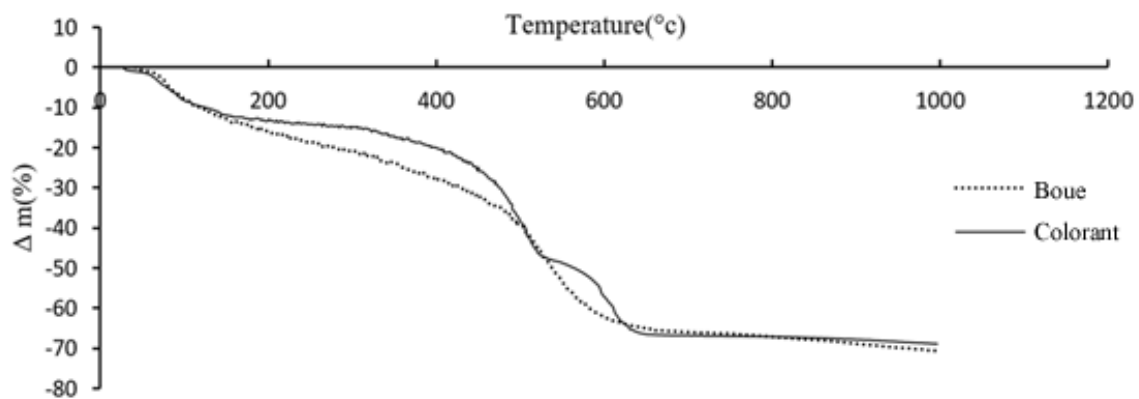
$$E = P \times t = (0.8W \times 8h) / (60 \times 1000) = 1.06 \times 10^{-4} \text{ kWh} \quad (\text{IV.26})$$

Le coût moyen de 1KWh est 0.15 USD. Le coût des électrodes en aluminium est 1.5 USD/kg. Le coût total de traitement du colorant RN a été estimé à : 0.113 USD/m<sup>3</sup>.

#### IV.5.4.12. Caractérisation des boues formées

##### IV.5.4.12.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La Figure (IV.30) montre l'évolution de la perte de masse du colorant RN et de la boue séchée produite après 10 minutes de traitement par EC en fonction de la température. Les mesures ont été faites de 25 à 1000°C avec une vitesse de balayage de 4 °C/min.



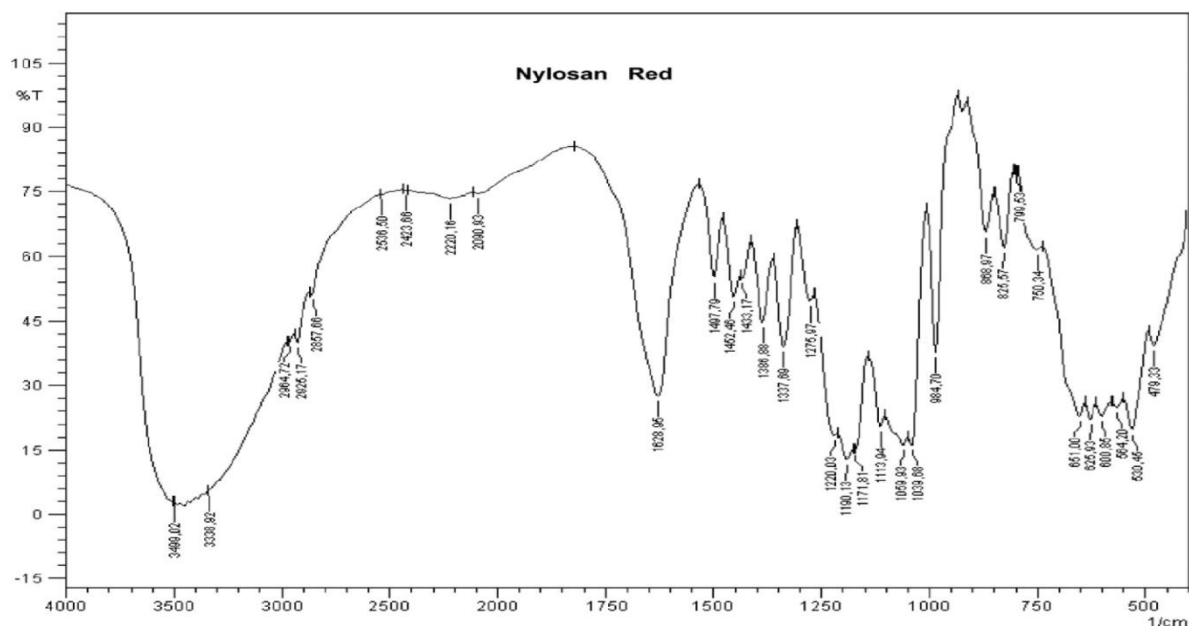
**Figure IV.30.** Thermogramme d'ATG du colorant RN et de la boue séchée.

A 620°C, 70% de perte de masse observée durant le traitement thermique peut être principalement due à une fraction de colorant dans la boue après l'électrocoagulation du RN ou à la perte d'eau due à la conversion de l'hydroxyde en oxyde. Cette importante perte de masse de la boue confirme l'efficacité d'élimination ainsi que les valeurs de la réduction de la DCO obtenues.

IV.5.4.12.2. Caractérisation FT-IR

Le spectre FT-IR du colorant RN et de la boue séchée obtenue par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium sont représentés sur la figure (IV.31).

(a)



(b)

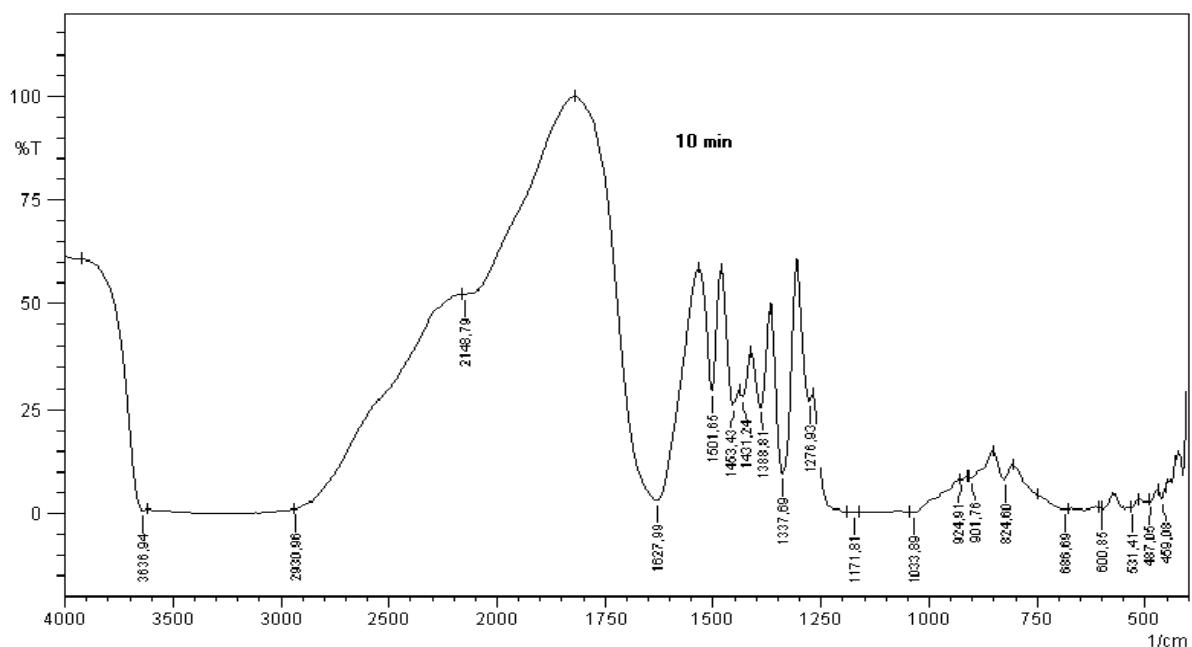


Figure IV.31. Spectre FT-IR de : (a) colorant RN, (b) la boue séchée obtenue par EC en utilisant des électrodes en Al.

On peut observer que le spectre (a) montre des groupements  $\text{NH}_2$  et des groupements hydroxyles caractéristiques du mouvement des vibrations à  $3338\text{-}3499\text{ cm}^{-1}$  tandis que le spectre (b) présente un pic chevauchant avec un large mouvement d'élongation à  $2930\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ , également caractéristique du mouvement d'élongation aliphatique en C-H et du mouvement d'élongation hydroxyle à partir de groupements basique hydroxyde / oxyhydroxyde d'aluminium. Les deux spectres montrent des pics relativement similaires caractérisant le colorant RN. Les pics autour de  $1172$  et  $1338\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux groupements sulfonamide ( $\text{R-SO}_2\text{-NR}'\text{R}''$ ), tandis que le pic autour de  $1628\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mouvement d'élongation de la double liaison carbone-carbone.

#### IV.5.5. Conclusion

Les résultats de ce travail ont clairement démontré que le procédé d'EC peut être une technique viable pour traiter une solution contenant le colorant RN. L'efficacité d'élimination du colorant dépend de ces différents paramètres : pH initial, la densité de courant, la concentration du colorant, la concentration de l'électrolyte dans la solution, la distance inter-électrode, la vitesse d'agitation de la solution et la température. Pour une concentration initiale du colorant de  $200\text{ }\mu\text{M}$ , plus de 98% de la couleur a été éliminée pour les conditions expérimentales suivantes : 8 minutes de temps d'électrolyse, pH initial de 2.5, densité de courant de  $13.76\text{ mA/cm}^2$ , la concentration d'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de  $4\text{ g/L}$ , la distance inter-électrode de  $2.5\text{ cm}$ , la vitesse d'agitation de  $275\text{ tpm}$ , et la température de  $303\text{ K}$ . Les valeurs de l'abattement de la DCO et l'analyse thermogravimétrique de la boue séchée obtenue après 10 min de traitement ont montré l'efficacité de traitement par le procédé EC. Le dispositif expérimental de l'EC est simple et le traitement d'une eau polluée par le colorant RN n'est pas coûteux.

## IV.6. Traitement du colorant RN par Adsorption

### IV.6.1. Introduction

Dans cette partie, nous avons choisi de traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par un charbon actif issu de la valorisation d'un déchet végétal local en l'occurrence les feuilles d'artichaut activées chimiquement par  $H_3PO_4$ .

L'objectif de cette étude est de :

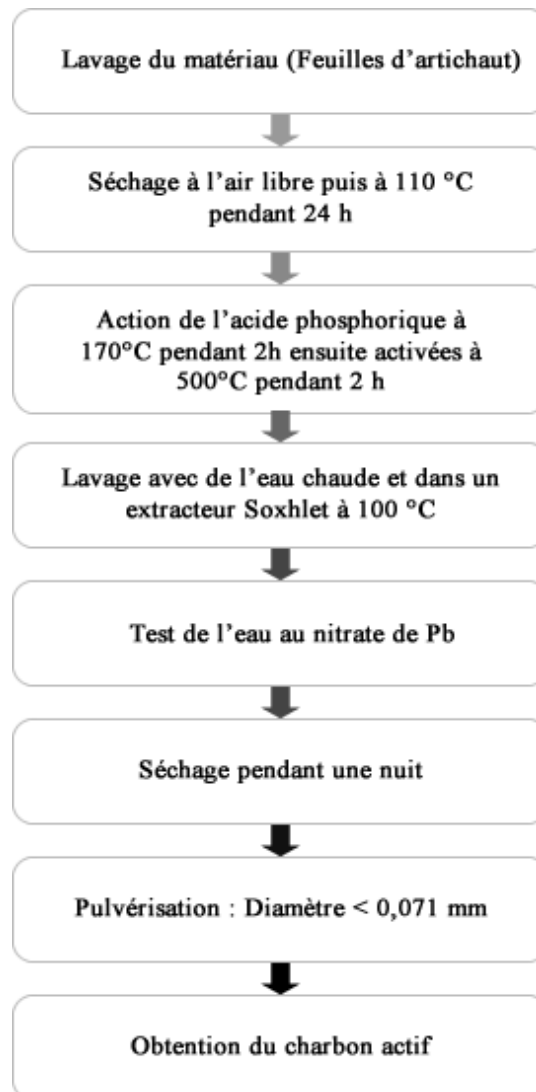
- Caractériser le charbon actif ;
- Déterminer les paramètres optimaux qui assurent une meilleure adsorption ;
- Déterminer l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.

### IV.6.2. Préparation du support adsorbant

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les feuilles d'artichaut sont lavées avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau distillée, après elles sont séchées à l'air libre puis dans l'étuve à  $110^\circ C$  pendant 24 h, elles sont par la suite broyées et tamisées pour obtenir une taille de particule inférieure à  $71\mu M$ .

Les feuilles d'artichaut subissent ensuite une activation chimique par une quantité de masse de la solution aqueuse de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . Le matériau est imprégné pendant 2 heures à une température de  $170^\circ C$ . Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Le rapport d'imprégnation est égal à 200 %, il est défini comme le rapport de la masse de  $H_3PO_4$  (g) sur la masse du précurseur (g de feuilles d'artichaut séchées). Après filtration et séchage, le matériau imprégné est activé à  $500^\circ C$  pendant 2 heures. L'acide phosphorique résiduel a été éliminé du charbon activé par lavage avec de l'eau distillée chaude et ensuite dans un extracteur Soxhlet à  $100^\circ C$  jusqu'à ce qu'aucun ion phosphate ne soit détecté dans l'eau par le test de nitrate de plomb et atteindre un pH proche de l'eau distillée. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à  $110^\circ C$  pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie  $< 0,071$  mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé

chimiquement est prêt à l'emploi. La figure (IV.32) montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.



**Figure IV.32.** Organigramme d'activation subie par les feuilles d'artichaut

### IV.6.3. Techniques de caractérisation

#### IV.6.3.1. Indice d'iode

##### IV.6.3.1.1. Définition

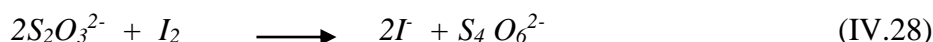
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [53].

### IV.6.3.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



### IV.6.3.1.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

### IV.6.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode du charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le

boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{IV.29})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{IV.30})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{IV.31})$$

### IV.6.3.2. Indice de Bleu de Méthylène

#### IV.6.3.2.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [54]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å<sup>2</sup> [55].

#### IV.6.3.2.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 ml d'acide acétique fumant dans 900 ml d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 ml d'acide acétique (50%) et diluer à 1L. Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 ml) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 ml de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 ml et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000, 6000 et 3000  $\mu\text{g/L}$  qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

**Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25ml de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à  $\lambda=620\text{nm}$ .

**Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{\text{eq}}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{\text{eq}}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{IV.32})$$

**IV.6.3.2.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène**

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agité avec 25 ml de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On applique l'isotherme de Langmuir pour calculer la capacité d'adsorption maximale (b). La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante [56] :

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{IV.33})$$

Avec :

$S_{BM}$  : surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ;

b : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ) ;

N : nombre d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ) ;

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ) ;

$M_m$  : masse molaire du Bleu de Méthylène ( $319.86 \text{ g/mol}$ ).

**IV.6.3.3. pH de Point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**

**IV.6.3.3.1. Définition**

Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative

à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de la surface de l'adsorbant utilisé.

#### IV.6.3.3.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré, une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH.

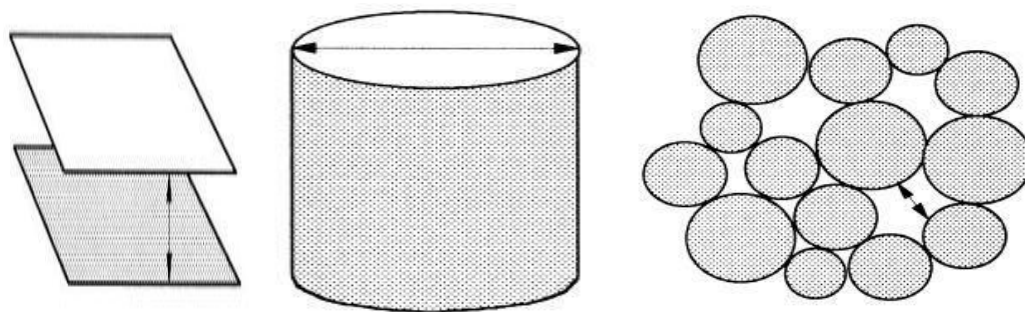
Après 48 heures d'agitation le  $\text{pH}_{\text{final}}$  est mesuré. On trace le  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ . Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne  $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$  est le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  du charbon.

#### IV.6.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET)

Les propriétés d'adsorption et donc de réactivité d'un matériau sont ainsi étroitement liées à sa surface spécifique et sa distribution poreuse. Un pore est une cavité dans un matériau dont la taille et le volume dépendent de la méthode de synthèse du matériau. On distingue la surface géométrique externe de la surface totale ou spécifique qui elle, tient compte de la surface développée par les pores. Les solides poreux possèdent ainsi une surface spécifique bien supérieure à leur surface externe en raison de la contribution de leurs pores. On définit en général la surface spécifique comme la surface totale par unité de masse, accessible aux molécules en phase gazeuse. On distingue les pores entre eux en fonction de leur taille [57]:

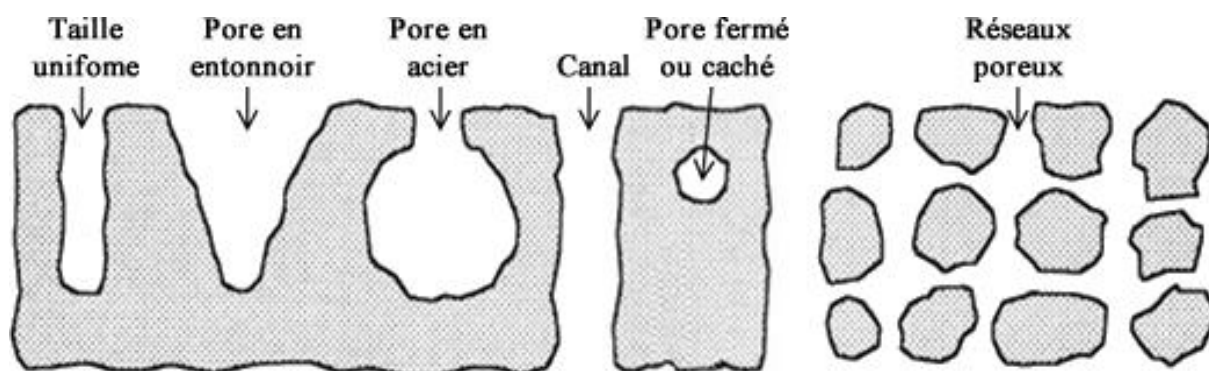
- Ultra micropores :  $< 0,7\text{nm}$  ;
- Micropores :  $< 2\text{ nm}$  ;
- Mésopores :  $2\text{ à } 50\text{ nm}$  ;
- Macropores :  $> 50\text{ nm}$ .

Comme le montre la figure IV.33, la morphologie des pores peut être représentée selon 3 modèles : les fentes, les cylindriques et les espaces inter-solides.



**Figure IV.33.** Modèles de pores [57].

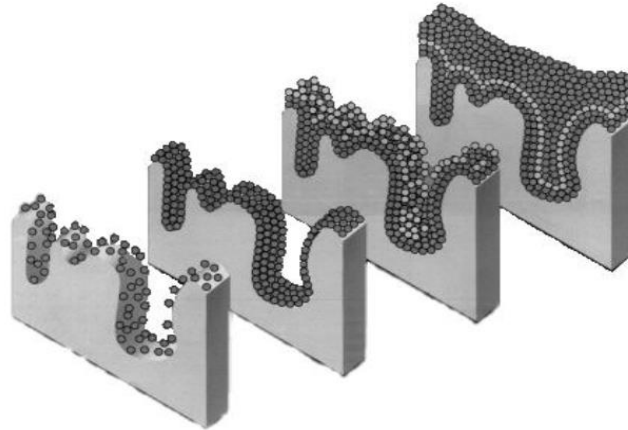
Cependant, ces modèles ne tiennent pas compte des irrégularités naturelles des pores. Certains peuvent être en forme d'entonnoir, avec une ouverture plus large que le corps, ou en forme de bouteille d'encre, avec inversement une ouverture plus fine que le corps. Les pores peuvent aussi bien être fermés, ouvert d'un seul côté ou encore interconnectés et formant un réseau poreux, comme le stipule la figure (IV.34) :



**Figure IV.34.** Types de pores [58].

#### IV.6.3.4.1. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique peut être déterminée via le modèle développé par Brunauer Emmett et Teller dans les années 1940, ou méthode BET, basée sur les propriétés d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un solide (Figure IV.35). L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un gaz (adsorbat) peuvent se fixer de manière réversible à la surface d'un solide par l'intermédiaires d'interactions dites faibles ou secondaires, généralement de type Van Der Waals (physisorption) ou des liaisons chimiques (chimisorption). Le phénomène inverse, la désorption, résulte notamment de l'élévation de température et de la baisse de pression [59].



**Figure IV.35.** Schématisation de l'adsorption gaz-solide.

Dans ce modèle, la surface spécifique est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption, obtenus expérimentalement, qui représente le volume d'adsorbat, dans notre cas de l'azote à sa température d'ébullition ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), en fonction de la pression relative, définie comme le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturante du gaz à la température d'analyse. La surface d'un solide peut être représentée par un nombre fini de sites, occupés au fur et à mesure que l'on augmente la pression relative. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume occupé par cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation, pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante [60] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{IV.34})$$

Où :

$P$  : pression à l'équilibre ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ;

$V$  : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression  $P$  ;

$V_m$  : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ;

$C$  : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant  $P/V \cdot (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$ , on doit obtenir une droite de pente  $C - 1/C \cdot V_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/C \cdot V_m$ . Ceci est calculé dans la zone d'application où  $P/P_0$  est compris entre 0.05 et 0.35.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total  $V_m$ , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (\text{IV.35})$$

Où  $a$  et  $b$  sont la pente et l'ordonnée à l'origine, respectivement.

La surface spécifique  $A_{sp}$  peut être directement calculée de  $V_m$  en utilisant la relation suivante [61] :

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \times N_A \times \sigma \quad (\text{IV.36})$$

Où :

$S_{BET}$  : Surface totale de l'échantillon ;

$N_A$  : Nombre d'Avogadro ;

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule de gaz, peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[ \frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (\text{IV.37})$$

Où  $M$  est la masse moléculaire du gaz adsorbé,  $\rho$  la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote,  $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ .  $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$  pour  $N_2$  à 77K.

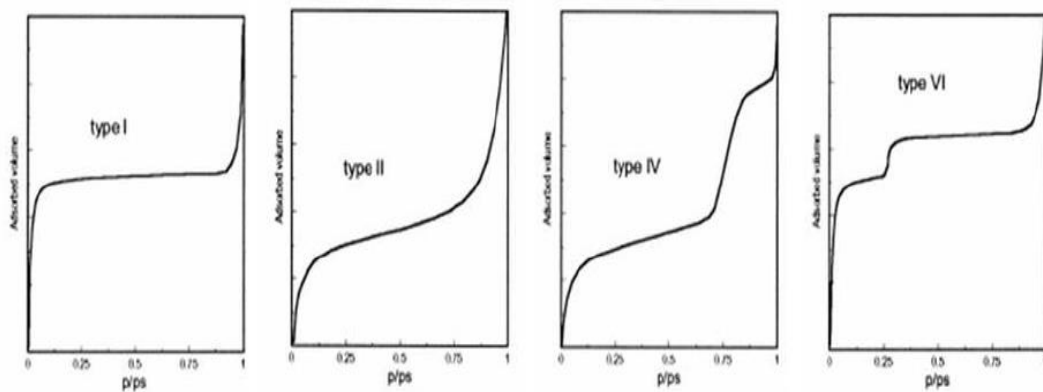
La méthode dite du t-plot peut être couplée à la méthode BET pour estimer la surface microporeuse. La méthode t-plot exclut en effet les micropores du calcul, tandis que la méthode BET les considère, même si elle les assimile à des mésopores. La méthode t-plot, en discrétisant l'épaisseur de la couche d'adsorbat, la relie à la quantité d'azote adsorbé.

#### IV.6.3.4.2. Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes

Le modèle développé par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) permet d'avoir accès à la distribution poreuse du solide, soit le volume poreux en fonction de la taille des pores. Il

assimile le rayon d'un pore à la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée, en considérant des pores cylindriques. L'équation de Kelvin relie la pression de vapeur à l'équilibre dans un pore à celle sur une surface plane. Les distributions poreuses sont alors obtenues en discrétisant l'isotherme de désorption.

Selon la classification d'IUPAC, on trouve 6 types d'isotherme qui peuvent nous renseigner sur le type de porosité, dont 4, représentés sur la figure (VI.36), sont le plus souvent observés lors de la caractérisation des matériaux [62] :



**Figure IV.36.** Différentes isothermes d'adsorption.

**Isotherme de type I :** Caractéristique des solides microporeux, l'adsorption se fait à des pressions relatives basses, en raison d'une forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.

**Isotherme de type II :** caractéristique des solides non poreux ou macroporeux, l'adsorption de la monocouche se fait à basse pression relative, à plus haute pression, on observe la formation des multicouches.

**Isotherme de type IV :** caractéristique des solides mésoporeux, pour lesquels on trouve une adsorption typique des macropores à basse pression relative, puis à haute pression. Cependant, l'adsorption dans les mésopores entraîne un phénomène de condensation et une forte augmentation du volume d'adsorption à haute pression.

**Isotherme de type VI :** caractéristique des solides ultra microporeux.

La désorption, phénomène inverse de l'adsorption, est réalisée après saturation par l'adsorbat. L'évaporation dans les mésopores se faisant à des pressions plus basse que la condensation, l'isotherme de désorption diffère de celle d'adsorption et forme une hystérèse. Toujours selon la classification de l'IUPAC, on regroupe les courbes d'hystérèse en 4 groupes :

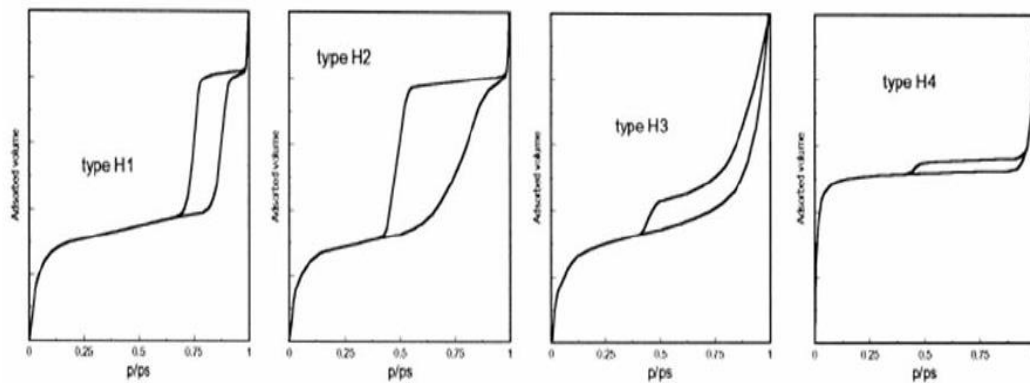


Figure IV.37. Différentes hystérèses.

**Hystérèse de type  $H_1$  et  $H_2$**  : caractéristiques des solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidés (agrégats) ou non consolidés (agglomérats) aux pores uniformes ( $H_1$ ) ou non ( $H_2$ ).

**Hystérèse de type  $H_3$  et  $H_4$**  : caractéristiques des solides formés de fentes uniformes ( $H_3$ ) ou non ( $H_4$ ).

Il est important de préciser que les isothermes réelles obtenues expérimentalement correspondent rarement à un type de classification IUPAC et possèdent en général plusieurs contributions.

#### IV.6.3.4.3. Conditions d'analyse

Les mesures sont réalisées sur un appareil volumétrique de marque Micrometrics et de type ASAP 2000 qui utilise l'azote comme adsorbat (Figure VI.38). Après un dégazage durant 8 h à une température adaptée (qui ne modifie pas la structure de l'échantillon, en règle générale 100°C) pour résorber l'eau, le CO<sub>2</sub> et les éventuels résidus organiques, la cellule de mesure contenant l'échantillon est plongée dans l'azote liquide à -196°C (77K).

L'isotherme est déterminée par introduction séquentielle des quantités connues d'adsorbat : L'adsorption du gaz entraîne une diminution de la pression et les mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption.



Figure IV.38. Appareillage Micrometrics ASAP 2000

#### IV.6.4. Caractérisation du charbon actif préparé

##### IV.6.4.1. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de connaître la microporosité du charbon actif à base de feuilles d'artichaut préparé, nous avons mesuré son indice d'iode.

La valeur de l'indice d'iode du charbon actif étudié, d'après les résultats obtenus, est importante (**1002.99mg/g**). Cela montre que l'activation chimique par  $H_3PO_4$  appliquée aux feuilles d'artichaut permet d'obtenir un matériau de microporosité bien développée.

##### IV.6.4.2. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

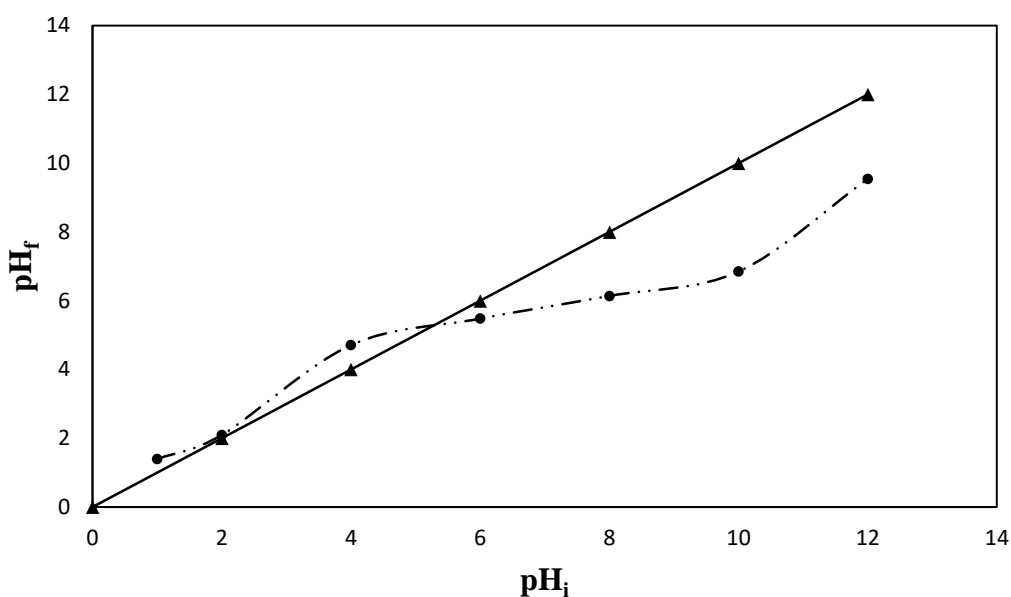
Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [63].

La valeur de la surface accessible au Bleu de Méthylène du charbon actif étudié obtenue

est de **158.44 m<sup>2</sup>/g**. Ce résultat montre que le charbon actif à base de feuilles d'artichaut activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à une mésoporosité faible.

#### IV.6.4.3. Détermination de pH de Point de Charge Zéro (pH<sub>pcz</sub>)

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>PCZ</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV.39).



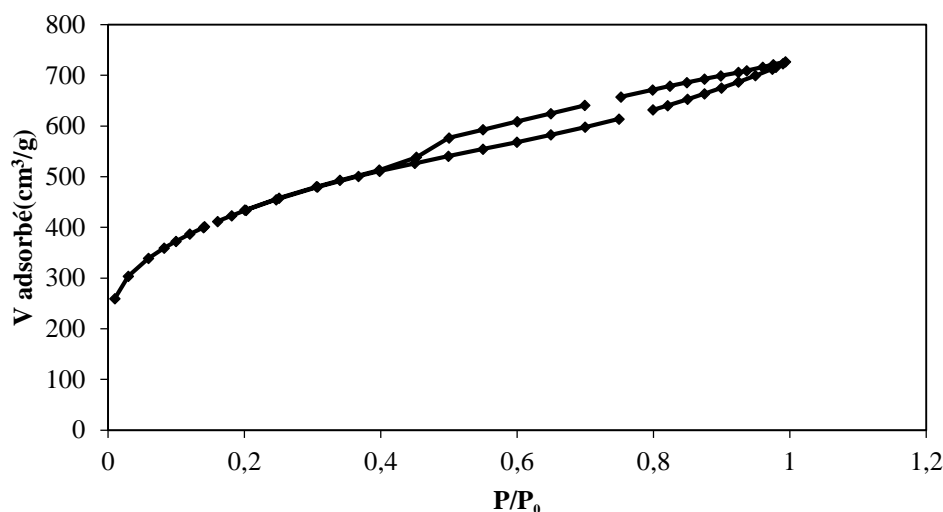
**Figure IV.39.** Représentation du pH<sub>pcz</sub> pour les feuilles d'artichaut activées par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH<sub>pcz</sub> (pH < pH<sub>pcz</sub>), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH<sub>pcz</sub> (pH > pH<sub>pcz</sub>), la surface du charbon étant chargée négativement. D'après les résultats obtenus, la valeur de pH<sub>pcz</sub> obtenu égale à **5.15**. Cela indique que le colorant Rouge de Nylosane qui est chargé négativement, à pH du soluté inférieur à pH<sub>pcz</sub>=5.15, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption.

#### IV.6.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET)

L'isotherme d'adsorption pour le charbon actif à base de feuilles d'artichaut représenté sur la figure (IV.40) est un composite d'isotherme de type 1 et 2 avec une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub> ce qui indique la présence de micropores et mésopores dans le matériau. Il est

caractérisé par une augmentation rapide du volume de  $N_2$  adsorbé en fonction de la pression relative dû à une adsorption monomoléculaire (monocouche) sur les micropores, puis à partir de pression relative  $>$  à 0.08, l'adsorption se fait d'une manière progressive indiquant une adsorption multimoléculaire. La boucle d'hystérésis de type  $H_4$  est observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.



**Figure IV.40.** Isothermes d'adsorption de BET pour le charbon actif à base de feuilles d'artichaut.

Les résultats représentés dans le tableau (IV.5) montrent bien que le charbon actif préparé est un bon adsorbant, car la valeur de sa surface spécifique (disponible pour l'azote) qui est de  $1556.497 \text{ m}^2/\text{g}$  est supérieure à  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est très appréciable. La surface externe de  $1311.563 \text{ m}^2/\text{g}$  et le rapport  $S_{\text{BM}}/S_{\text{BET}}$  de 0.10 indiquent une porosité plus hétérogène où une structure mixte microporeuse et mésoporeuse existe.

**Tableau IV.5.** B.E.T de charbon actif à base de feuilles d'artichaut.

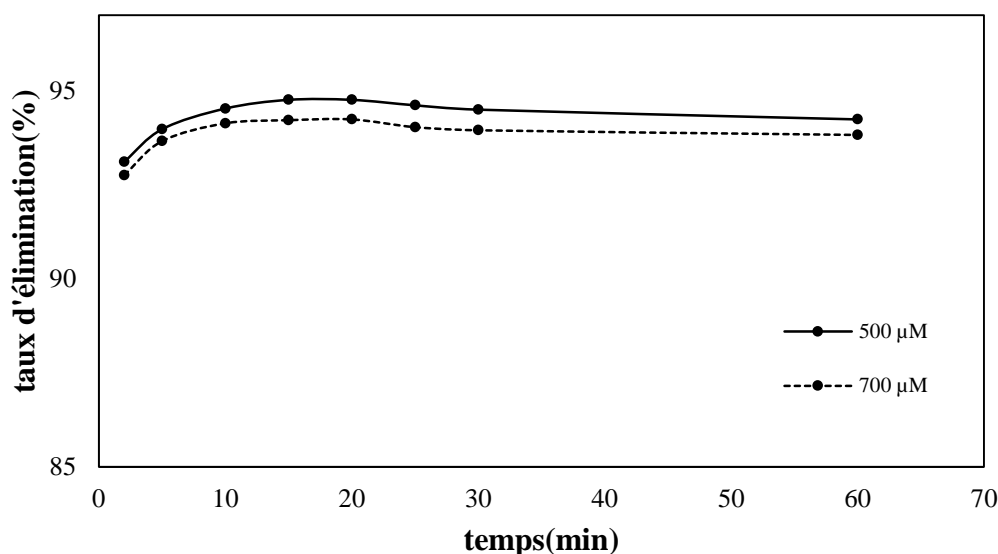
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{mic}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
1556.497	1311.563	244.934	1.101	0.095	2.83

## IV.6.5. Etude de l'adsorption du Rouge de Nylosane

### IV.6.5.1. Détermination du temps d'équilibre

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide-solide étudié. Pour cela, des volumes de 25 ml prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le Rouge de Nylosane mélangée avec 0,1 g de charbon actif à base des feuilles d'artichaut à température constante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de deux minutes à une heure. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich Zentrifigen D 78532 Tuttigen, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (Optizen 2120).

Pour confirmer le temps d'équilibre, on a étudié deux concentrations différentes. Les résultats des deux concentrations sont représentés graphiquement sur la figure (IV.41).



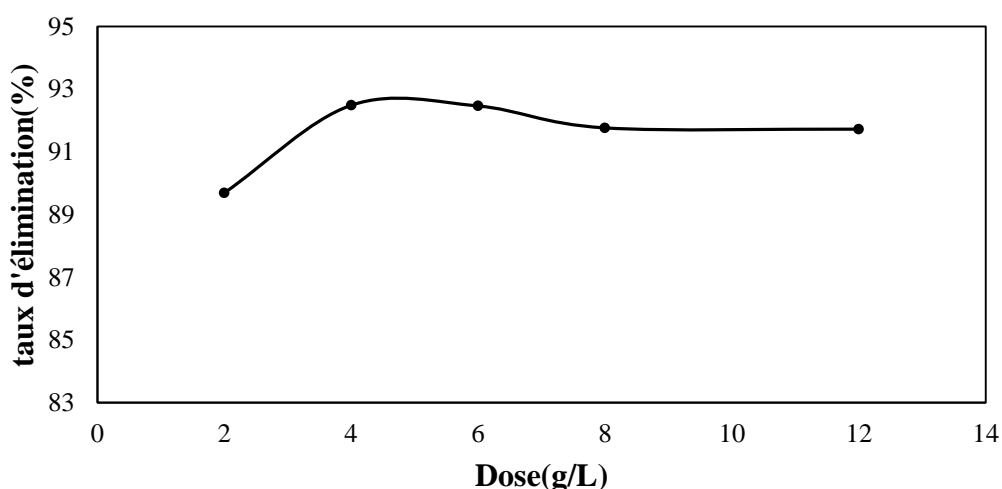
**Figure IV.41.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.

Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **20 min**.

### IV.6.5.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25ml de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 12 g/L pendant un temps déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du Rouge de Nylosane.



**Figure IV.42.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.

La figure (IV.42) montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **4g/L**.

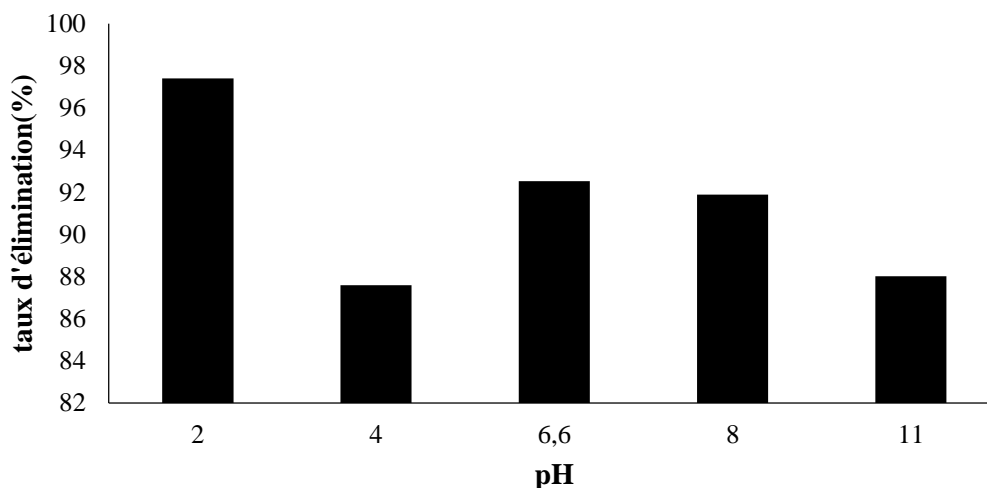
### IV.6.5.3. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

La charge de surface des charbons peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Rouge de Nylosane, la gamme de pH a été choisi afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de la poudre de charbon actif à base de feuilles d'artichaut.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Rouge de Nylosane en fonction du pH sont représentés graphiquement sur la figure (IV.43).



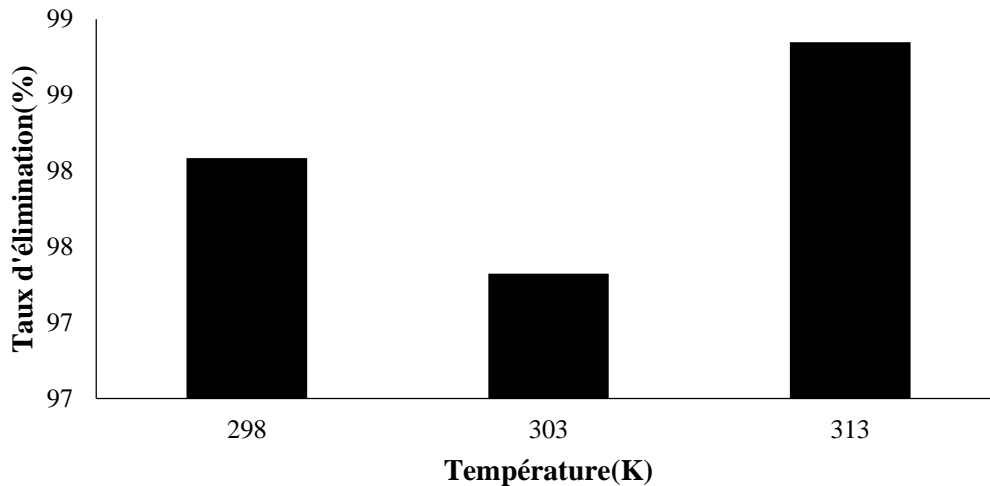
**Figure IV.43.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH

La figure (IV.43) montre que le meilleur taux d'élimination du Rouge de Nylosane est obtenu à la valeur de pH acide (**pH =2**). Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le  $pH_{pcz}$  du charbon actif à base de feuilles d'artichaut est 5.15. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Rouge de Nylosane. A un pH supérieur au  $pH_{pcz}$ , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre les ions  $OH^-$  dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

#### **IV.6.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane**

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant Rouge de Nylosane, une masse déterminée de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution de 25 ml de Rouge de Nylosane. Le bécher contenant le mélange est placé

dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion du charbon dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (charbon-colorant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 298, 303, et 313 K, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure (IV.44).



**Figure IV.44.** Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure (IV.44) montre que le taux d'élimination du colorant RN le plus élevé correspond à la température de 313 K. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

#### IV.6.5.5. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane

##### IV.6.4.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution  $C_{éq}$  (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_0 - C_{éq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (IV.38)$$

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbé (mg/L) ;

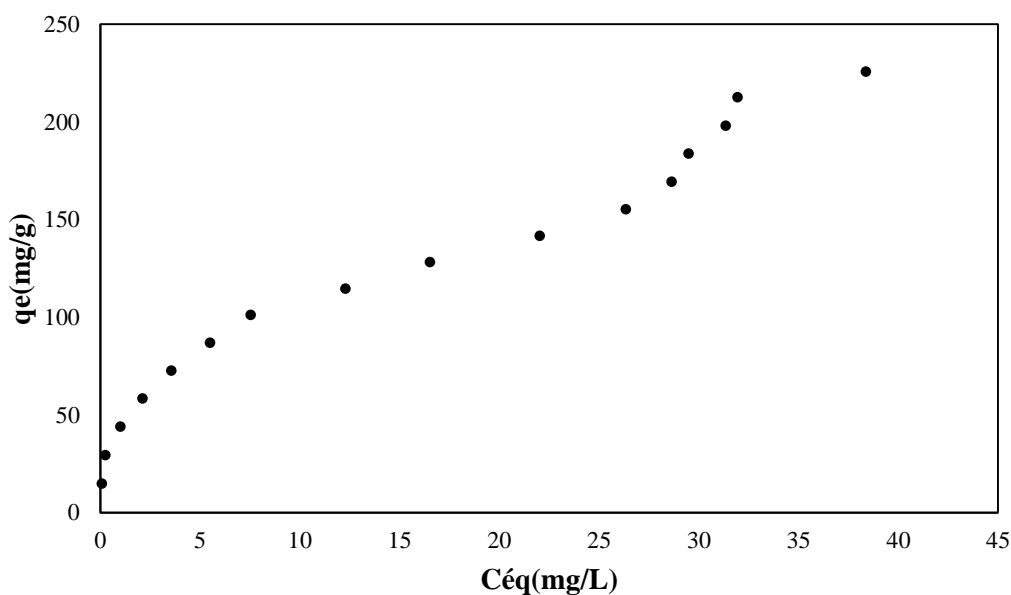
**C<sub>éq</sub>** : concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L) ;

**V** : volume d'adsorbé (ml) ;

**m** : masse de l'adsorbant (g).

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane, 25ml des solutions de concentrations initiales allant de 100 à 1600  $\mu\text{M}$  ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité  $q_e$  est calculée selon l'équation (IV.38).

Les résultats d'adsorption obtenus sont représentés graphiquement sur la figure (IV.45).

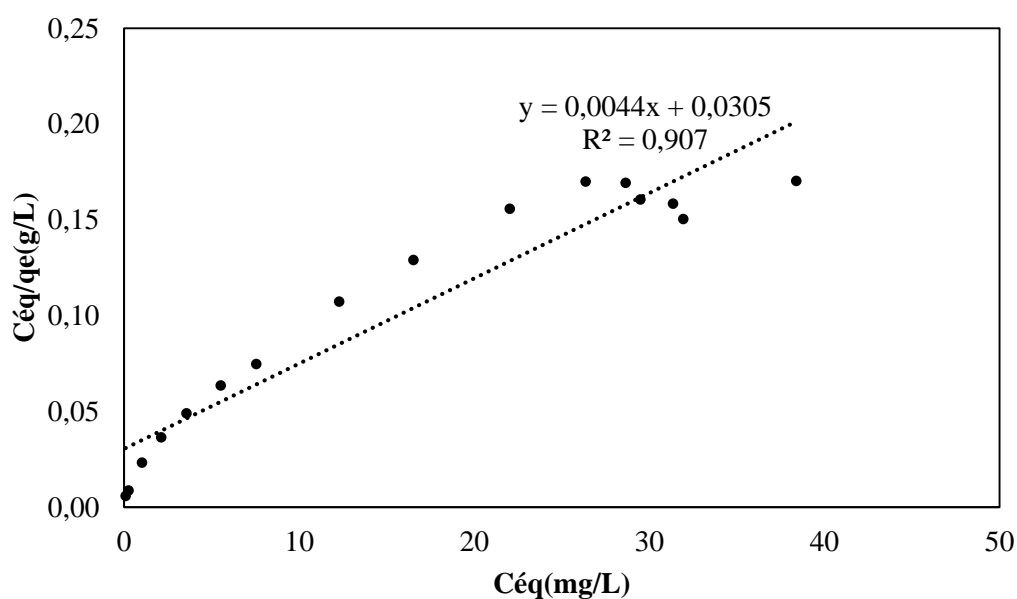


**Figure IV.45.** Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure (IV.45) représente l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif à base des feuilles d'artichaut. L'isotherme d'adsorption présente une allure de type II, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe). L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Cependant Au début : variation de type I, phénomène similaire au précédent c'est-à-dire édification d'une couche

mono moléculaire puis édification d'une couche et avant quel soit complète, on observe des couches poly moléculaire dont l'édification fait remonter l'isotherme.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures (IV.46) et (IV.47), respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes  $K_L$  (L/mg) et  $b$  (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes  $K_F$  et  $n$ .



**Figure IV.46.** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.

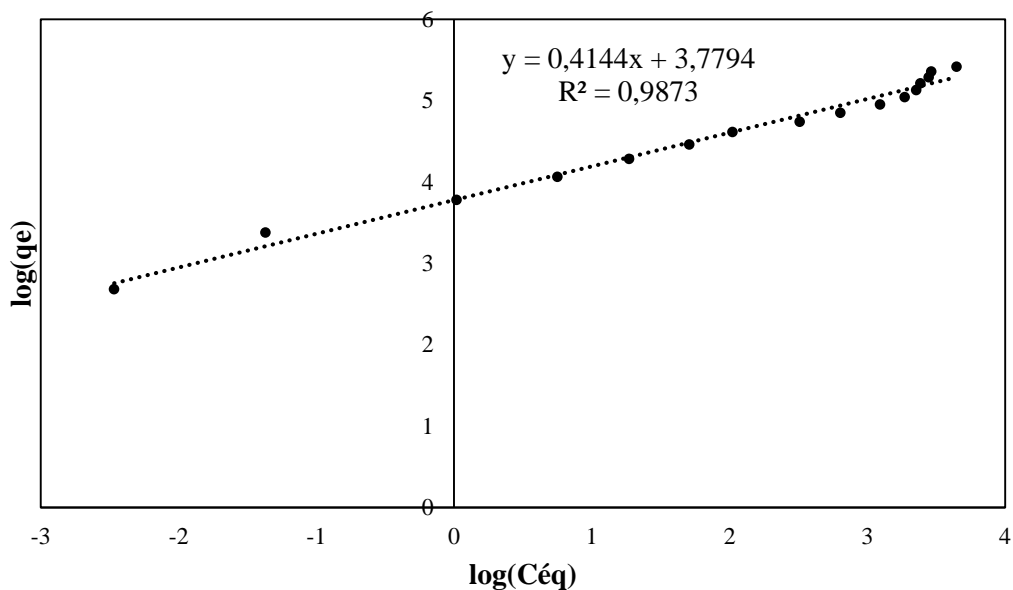


Figure IV.47. Isothermes de Freundlich pour l’adsorption Rouge de Nylosane.

Tableau IV.6. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l’adsorption du RN.

<b>Equation de Langmuir</b>	$y = 0,0044x + 0,0305$
<b>b (mg/g)</b>	227,27
<b>K (L/mg)</b>	0.144
<b>R<sup>2</sup></b>	0.907

<b>Equation de Freundlich</b>	$y = 0,4144x + 3,7794$
<b>n</b>	2.41
<b>K</b>	43.79
<b>R<sup>2</sup></b>	0.99

Il est montré sur le tableau (IV.6) que cet isotherme obéit au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation satisfaisant par contre, le modèle de Langmuir n’est pas tout à fait l’isotherme qui traduirait le type d’adsorption du rouge de Nylosane.

**IV.6.6. Conclusion**

Le traitement du colorant RN par adsorption sur le charbon actif préparé à base de feuilles d'artichaut a donné des résultats très satisfaisants. L'efficacité d'élimination du colorant dépend de ces différents paramètres : le temps d'équilibre, la dose de l'adsorbant, pH de la solution et la température. Pour une concentration initiale du colorant de 700  $\mu\text{M}$ , plus de 98% de la couleur a été éliminée pour les conditions expérimentales suivantes : 20 minutes de temps de traitement, la dose de l'adsorbant de 4 g/L, pH de 2, et la température de 313 K. Les méthodes de caractérisation appliquées sur le charbon actif utilisé ont montré que la surface du matériau est caractérisée par une porosité hétérogène où une structure mixte microporeuse et macroporeuse existe.

## IV.7. Avantages et inconvénients de chaque procédé

Dans cette dernière partie, on a mentionné les avantages et les inconvénients des différents procédés de traitement du colorant Rouge de Nylosane utilisés dans cette étude. La comparaison de l'efficacité de traitement de ces trois procédés utilisés est regroupée dans le tableau (IV.7).

### IV.7.1. Fenton

Les avantages du procédé Fenton constatés sont :

- ✓ La génération des radicaux HO• ont conduit à la minéralisation du colorant RN ;
- ✓ Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et le sel de fer, sont disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'environnement ;
- ✓ Pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
- ✓ Le processus est technologiquement simple ;
- ✓ Les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ✓ Le procédé ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients constatés sont :

- × La nécessité d'ajuster le pH à 3, ce qui consomme beaucoup d'acide ;
- × Régénération du catalyseur limitée ;
- × Le temps de traitement un peu lent, en le comparant avec les deux autres procédés étudiés dans ce travail.

### IV.7.2. Electrocoagulation

Les avantages du procédé Electrocoagulation constatés sont :

- ✓ Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de la solution à traiter pour accroître sa conductivité électrique ;
- ✓ L'EC est efficace pour éliminer les polluants colloïdaux très fins ;
- ✓ L'EC présente un équipement simple et facile à utiliser ;

- ✓ Les bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter les floccs au-dessus de la solution où ils peuvent être concentrés, rassemblés et enlevés ;
- ✓ Les boues obtenues sont plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues ;
- ✓ l'électrocoagulation a permis de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

Les inconvénients majeurs de l'EC observés concernent principalement :

- × La formation des boues ;
- × La formation des dépôts sur les électrodes, qui représentent une part importante de la consommation électrique du procédé .De ce fait, un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides est nécessaire.

### **IV.7.3. Adsorption**

Les avantages du procédé Adsorption constatés sont :

- ✓ L'efficacité de l'adsorption car ce procédé est largement utilisé dans plusieurs domaines de traitement (surtout tertiaire).
- ✓ Valorisation d'un déchet végétal ;
- ✓ Taux d'élimination du RN important pour une durée de traitement de 20 min.

Les inconvénients majeurs de l'EC observés concernent principalement :

- × Le coût qui devient contraignant, ce qui oriente les recherches vers de nouveaux adsorbants moins coûteux.
- × Ajout de substances chimiques pour préparer le charbon activé ;
- × Le charbon actif utilisé devient une source de pollution secondaire ;

**Tableau IV.7.** Comparaison de performance de décoloration du colorant RN par les différents procédés.

Procédés	Concentration du RN( $\mu\text{M}$ )	Temps(min)	Taux de décoloration(%)
Fenton	100	480	92.28
		1440	100
Electrocoagulation	700	8	98.91
Adsorption	700	20	98.85

De ce tableau, il ressort que la cinétique de décoloration du colorant Rouge de Nylosane est très rapide par le procédé Electrocoagulation. La déstabilisation des colloïdes par les cations métalliques générés, in situ, dans la solution et leur adsorption sur les hydroxydes de métal formés permet de réduire le temps d'élimination du polluant.

## Références bibliographiques

- [1] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [2] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [3] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [4] Liu R., Chiu H.M., Shiao C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [5] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [6] Jian H.S., Sheng P.S., Jing Y.S., Rui X.S., Li P.Q., Hui Q.G., Mao H.F., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 761–766.
- [7] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [8] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378.
- [9] J.CAO, L.WEI, Q.HUANG, S.HAN. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*, 38(3), (1999), 565-571.
- [10] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004.

- [11] Sanja P, Dinko V, Natalija K, Danijel S. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1137–1145.
- [12] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8(2004) 501–551.
- [13] C.-L. Chen, E.A. Capanema, H.S. Gracz, Comparative studies on the delignification of pine kraft-antraquinone pulp with hydrogen peroxide by binucleus Mn(IV) complex catalysis, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6223–6232.
- [14] T.H BUI, « Dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issus de l'industrie textile », thèse de doctorat, université de CLAUD BERNARD. LYON. FRANCE, 2005.
- [15] BARB, W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P., HARGRAVE K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction. *Trans Faraday Soc.*, 1951, 47, 591-616.
- [16] HARDWICK T.J. The rate constant of the reaction between ferrous ion and hydrogen peroxide in acid solution. *Can J. Chem.*, 1957, 25, 428-436.
- [17] DO J.S., YEH W.C. Paired electrooxidative degradation of phenol with in-situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26, 673-678.
- [18] Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61, 163-170.
- [19] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822.
- [20] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685–700.
- [21] W.L. Chou, C.T. Wang, K.Y. Huang, Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation, *Desalination*. 251 (2010) 12–19.

- [22] F. Akbal, S. Camci, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination*. 269 (2011) 214-222.
- [23] M. S. Secula, B. Cagnon, T. F. Oliveira, O. Chedeville, H. Fauduet, Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs, *J Taiwan Institute Chem. Eng.* (2012).
- [24] J.B. Parsa, H.R. Vahidian, A. R. Soleymani, M. Abbasi, Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption, *Desalination*. 278 (2011) 295-302.
- [25] E. Pajootan, M. Arami, N. Mohammad Mahmood, Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewater, *J. Taiwan Institute of Chem Eng.* 43 (2012) 282-290.
- [26] I.A.S. Engil, M. Ozacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater. B* 137 (2) (2006) 1197–1205.
- [27] X.M. Chen, G.H. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.* 57 (13) (2002) 2449– 2455.
- [28] M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Cana, M. Bayramoglu. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*. B132 (2006) 183–188.
- [29] J. Zhu, F. Wu, X. Pan, J. Guo, D. Wen, Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes, *J. Environmental Sciences*. 23(7) (2011) 1066-1071.
- [30] N. Daneshvar, A. Oladegaragaze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 116-122.
- [31] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation, *Chem. Eng. J.* 128 (2007) 155–161.

- [32] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen, Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*. 152 (2008) 204–210.
- [33] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat, T. Nuyut, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, *Journal of Environmental Management*. 91 (2010) 918–926.
- [34] P. Drogui, M. Asselin, S.K. Brar, H. Benmoussa, J.-F. Blais, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (3) (2007) 301–310.
- [35] S. Nam, P.G. Tratnyek, Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Res.* 34 (6) (2000) 1837–1845.
- [36] S. Engil, I.A. Ozacar, The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, *J. Hazard. Mater.* 161 (2–3) (2009) 1369–1376.
- [37] T. Picard, G. Cathalifaud – Feuillade, M. Mazet and C. Vandensteendam, Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 77 – 800.
- [38] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, C. Vial, M. Barkaoui, Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, *Chem Eng J.* 149 (2009) 207-214.
- [39] C. P. Nanseu-Njiki, S. R. Tchamango, P. C. Ngom, A. Darchen, E. Ngameni, Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes, *J. Hazard Mater.* 168 (2009) 1430-1436.
- [40] W-L. Chou, Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation, *J. Hazard Mater.* 177 (2010) 842-850.
- [41] M. Bennajah, Treatment of liquid industrial waste by electrocoagulation / electroflotation in airlift reactor, PhD Thesis, National Polytechnic Institute of Toulouse, Toulouse, France. (2007).

- [42] M. Eyvaz, E. Gürbulak, S. Kara , E. Yüксе, Chapter 8, Nanotechnology and Nanomaterials "Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science", ISBN 978-953-51-1586-1 (2014).
- [43] A. Erdem Yılmaz, R. Boncukcuođlu, M. Muhtar Kocakerým, E. Kocadađistana, An empirical model for kinetics of boron removal from boroncontaining wastewaters by the electrocoagulation method in a batch reactor, *Desalination*. 230 (2008) 288–297.
- [44] M. Eyvaz, E.Gürbulak, S. Kara, E. Yüksel, Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science, Preventing of cathode passivation/deposition in electrochemical treatment methods- A case study on winery wastewater with electrocoagulation (2014), Chapter 8:201-238.
- [45] B. Merzouk, M. Yakoubi, I. Zongo, J-P. Leclerc, G. Paternotte, S. Pontvianne, F. Lapique, Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency, *Desalination*. 275 (2011) 181-186.
- [46] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117–125.
- [47] Z.V.P. Murthy, S. Parmar, Removal of strontium by electrocoagulation using stainless Steel and aluminum electrodes, *Desalination*. 282 (2011) 63-67.
- [48] M. Chi Wei, K. Sung Wang, C. Lin Huang, C. Wei Chaiang, T. Jen Chang, S. Shinn Lee, S. Hsien Chang, Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor, *Chem Eng J.* 192 (2012) 37-44.
- [49] W-L. Chou, Y-H. Huang, Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*. 172 (2009) 46–53.
- [50] M. Yousuf, A. Mollah, A. Jewel, G. Gomes, K.K. Das, D.L. Cocke, Electrochemical treatment of Orang II dye solution- Use of aluminium sacrificial electrodes and floc characterization, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 851-858.
- [51] C. Zaharia, Legislation for environmental protection, Politehniun Ed., ISBN 978-973-621-219-2, Lasi, Romania. (2008).

- [52] T-P. Moisés, B-H. Patricia, C.E. Barrera-Diaz, R-M. Gabriela, N-R. Reyna, Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation- Activated sludge's, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 7761–7766.
- [53] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [54] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [55] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [56] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [57]. G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli., Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 1998,41, 207-219.
- [58]. MASSON.R. Thèse de doctorat “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC applications au traitement de l'air » Université de Strasbourg 2012.
- [59].S.Brunauer, P.H.Emett, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*60(1938) 309.
- [60]. Proceeding of the international Symposium of Surface Area Determination School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [61]. Sips, R.J.*Chem.phys.*16, 490-495, (1948).
- [62]. Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [63] DOUARA.N, « Etude de la fixation des colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch », mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2008.

# Conclusion

---

# Générale

## Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés de dépollution utilisant le procédé d'oxydation avancé : Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ; le procédé électrochimique : Electrocoagulation et le procédé de fixation : Adsorption, pour l'élimination de polluants organiques. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane.

Nous avons divisé notre étude en quatre parties :

La première partie a été consacrée à l'étude de dépollution de la solution du Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, qui montre que :

- ❖ Le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de la réaction. Le rapport des réactifs  $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  joue aussi un rôle important sur le taux et la vitesse de dégradation du colorant. Les taux de décoloration et de dégradation obtenus par le procédé Fenton sont respectivement **100%** et **88.57%**, pour un rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  égale à **1/20** ,  $[\text{Fe}^{2+}] = \mathbf{0.2\text{mM}}$  et un temps de réaction de **24 heures**.
- ❖ L'augmentation de la concentration initiale du colorant a un effet positif sur la dégradation, jusqu'à atteindre un certain seuil de concentration où cet effet s'inverse. La concentration initiale optimale du colorant Rouge de Nylosane obtenue est de **100 $\mu\text{M}$** .
- ❖ L'augmentation de la température a accéléré les réactions de Fenton. Le temps nécessaire pour aboutir à une décoloration complète a été réduit de 24h à **1h** pour une température de **70°C**.
- ❖ La réaction entre les radicaux hydroxyles et le colorant Rouge de Nylosane suit bien une cinétique de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique apparente égale à **0,0053 min<sup>-1</sup>** pour la décoloration et **0,0015 min<sup>-1</sup>** pour la dégradation.

La deuxième partie a été consacrée à l'optimisation des paramètres influençant l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Electrocoagulation. Pour cela plusieurs paramètres ont été testés : pH initial de la solution, l'intensité du courant appliqué, la

concentration de l'électrolyte, la concentration initiale du colorant, la distance inter électrode, la vitesse d'agitation et la température.

Les influences de ces paramètres ont montré des tendances semblables à celles rapportées dans la littérature.

La valeur du pH optimale déterminé (pH acide) est différente de celle trouvée dans la littérature, elle a été confirmée dans la troisième partie de cette étude, par ce que l'adsorption est un des phénomènes responsables de l'élimination des polluants par le procédé Electrocoagulation.

La formation de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à partir des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  libérés par voie électrochimique n'est pas immédiate. La présence de la matière organique dissoute empêche cette réaction à se produire avec une cinétique appréciable, car elle complexe les ions métalliques. Ceci conduit à une augmentation de pH.

Les conditions opératoires optimales (intensité de courant de  $13.76 \text{ mA/cm}^2$ ; pH initial = 2.5 ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 4 \text{ g/L}$  ;  $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$  ; la distance inter électrode de 2.5 cm ; la vitesse d'agitation de 275 tpm et  $T = 303 \text{ K}$ ) déterminés grâce à cette étude de l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par électrocoagulation ont permis d'atteindre un taux d'élimination supérieure à **98 %**, dans un temps de traitement de **8 min**. Au vu de ces résultats, ce procédé promet des applications industrielles intéressantes.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif à base de feuilles d'artichaut.

L'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane présente une allure classique de type II, et les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Freundlich.

Les méthodes de caractérisation appliquées sur le charbon actif utilisé ont montré que la surface du matériau est caractérisée par une porosité hétérogène où une structure mixte microporeuse et mésoporeuse existe.

La quatrième partie a été consacrée à la comparaison des performances des différents procédés de traitement des eaux appliqués dans cette étude.

Le procédé Fenton conduit à la minéralisation, et non seulement à la décoloration.

## *Conclusion générale*

---

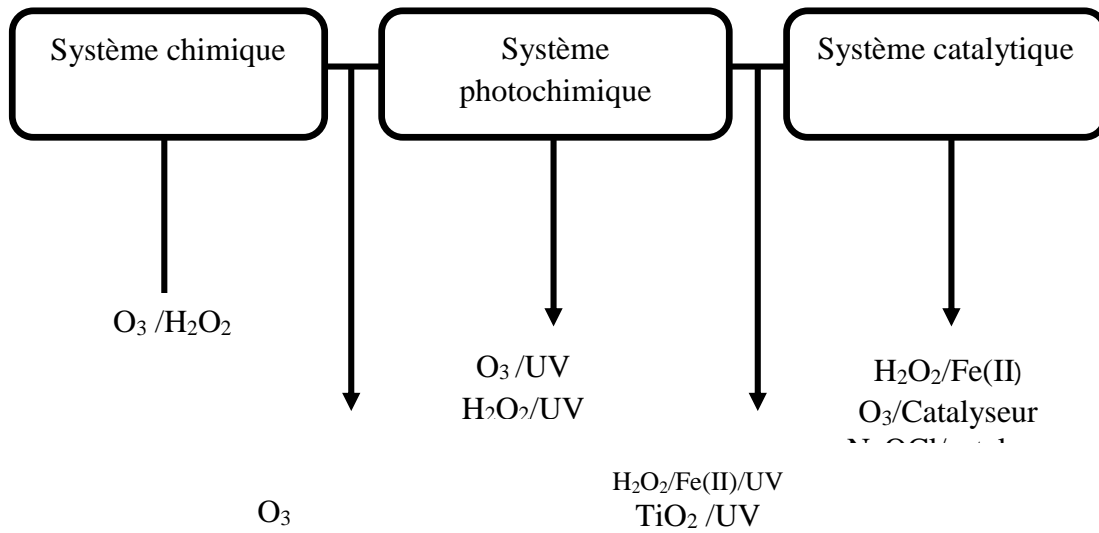
La génération in situ, du coagulant par électrocoagulation constitue d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux.

Les différents procédés étudiés ont permis d'atteindre des taux d'élimination supérieurs à **90%**.

L'élimination du colorant Rouge de Nylosane, la plus importante et la plus rapide a été constatée lors de l'application du procédé Electrocoagulation.

# *Annexes*

## Annexe 1



**Figure 1.1.** Principaux systèmes d'oxydation avancée

**Tableau 1.1.** Potentiel d'oxydoréduction d'agents oxydants en milieu acide.

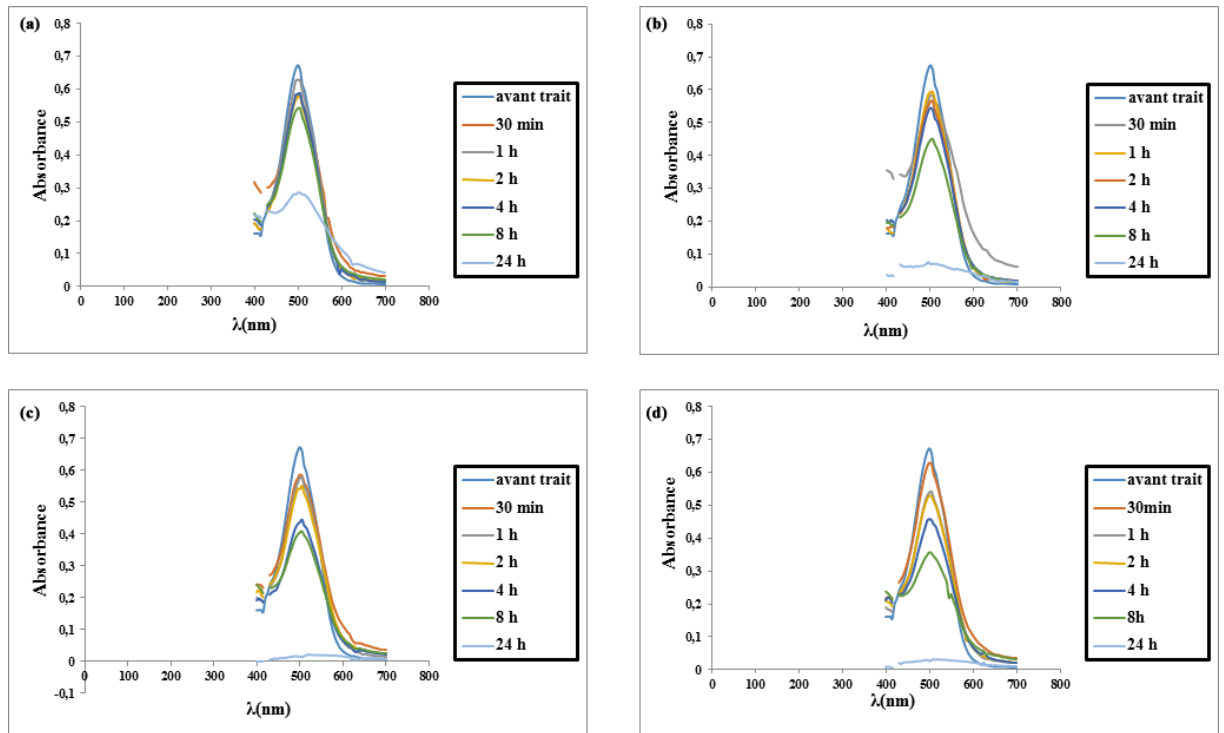
Espèce	Potentiel E <sub>0</sub> (V/ENH)
- XeF	3,4
- OF <sub>2</sub>	3,29
- Fluor F	3,06
-HO•	2,8/2,7
-Oxygène atomique O•	2,42
- O <sub>3</sub>	2,08/2,07
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78/1,76
- Permanganate de potassium	1,67/1,51/1,69
- Acide hydrobromé HOBr	1,59
- Acide hydrochloré HOCl	1,49
- Acide hypoiodé HOI	1,45
- Chlore Cl <sub>2</sub>	1,36

## *Annexes*

---

- Dioxyde de chlore Cl <sub>2</sub>	1,27
- Oxygène O <sub>2</sub>	1,23
- Brome Br <sub>2</sub>	1,09

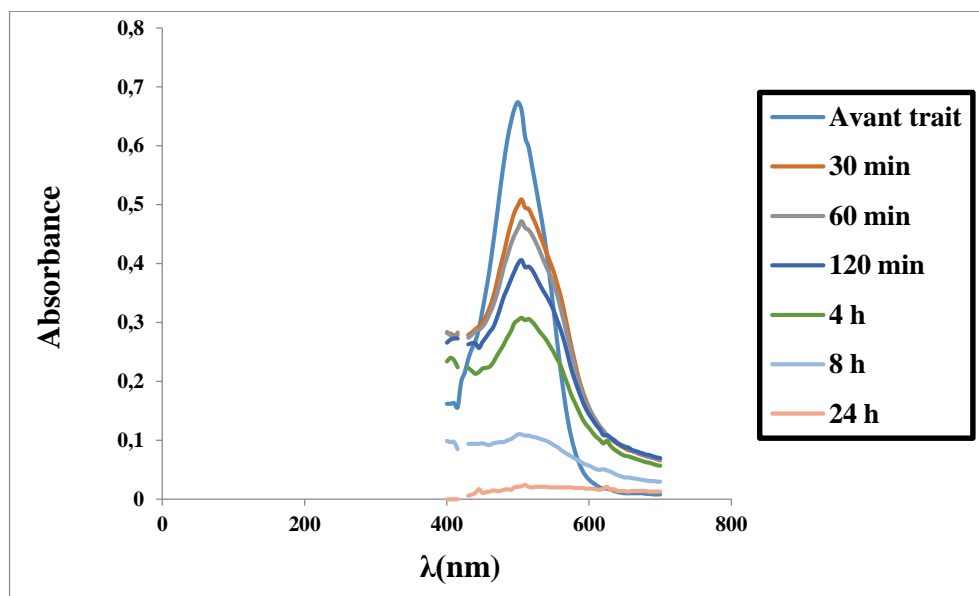
## Annexe 2



**Figure 2.1.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :

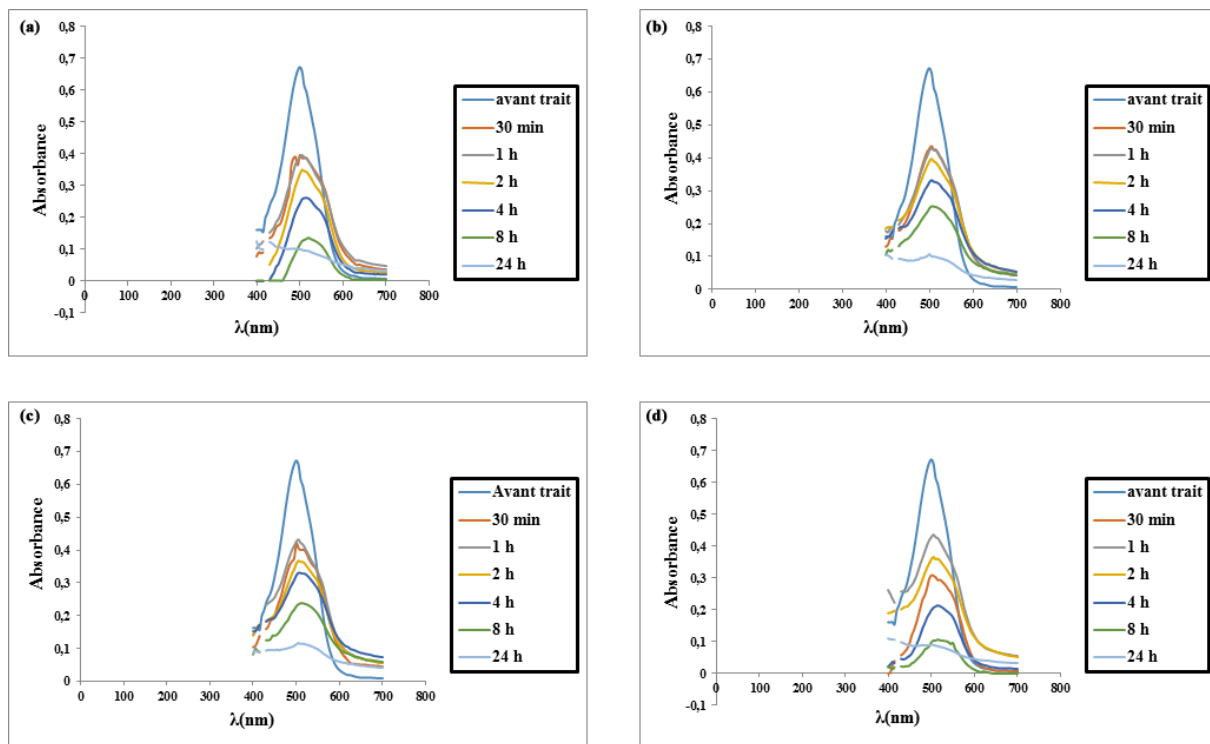
$[RN]=100\mu M$ ,  $[Fe^{2+}]=0.1mM$ ,  $T=301 K$ ,  $pH=3$ . a)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/20$  ; b)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/40$  ;

c)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/60$  ; d)  $Fe^{2+}/H_2O_2=1/100$ .



**Figure 2.2.** Spectre visible du colorant RN. Conditions expérimentales :

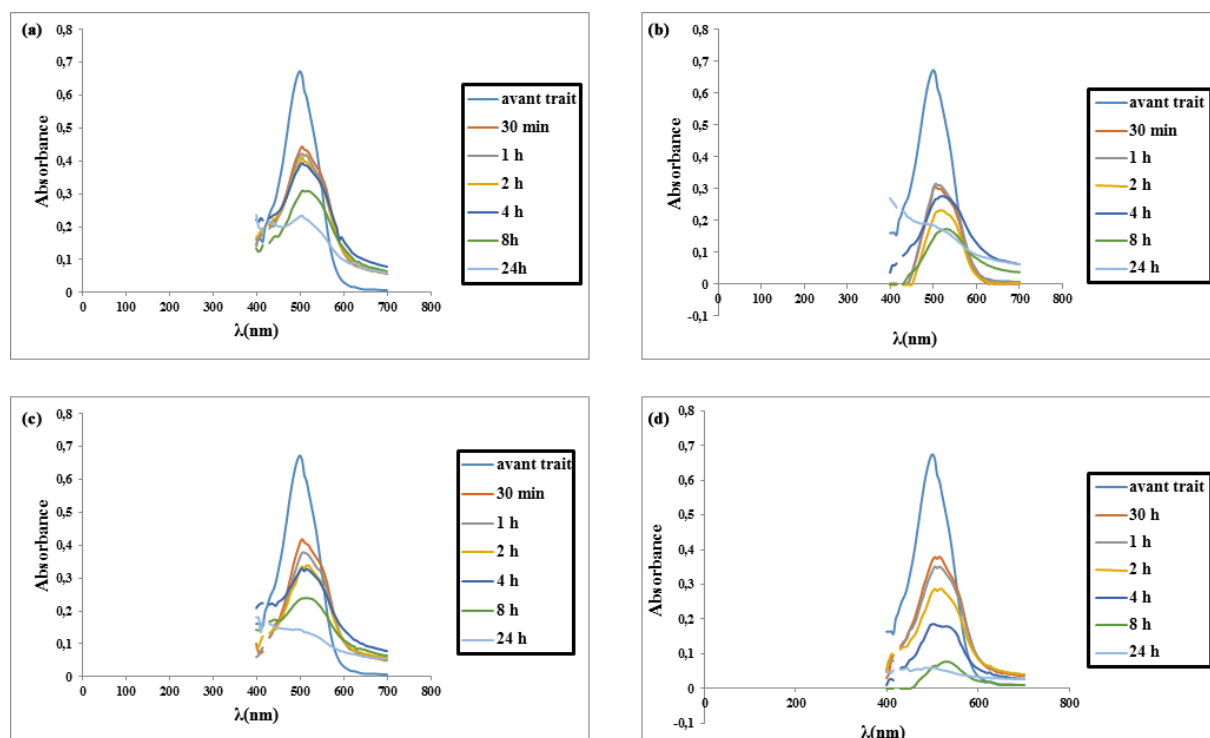
[RN]=100 $\mu$ M, [Fe<sup>2+</sup>]=0.2mM, T=301 K, pH=3 ; Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/100.



**Figure 2.3.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :

[RN]=100 $\mu$ M, [Fe<sup>2+</sup>]=0.5mM, T=301 k, pH=3. **a)** Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/20 ; **b)** Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/40 ;

**c)** Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/60 ; **d)** Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/100



**Figure 2.4.** Spectres visibles du colorant RN. Conditions expérimentales :

$[RN]=100\mu M$ ,  $[Fe^{2+}]=0.7mM$ ,  $T=301 K$ ,  $pH=3$ . **a)**  $Fe^{2+} / H_2O_2=1/20$  ; **b)**  $Fe^{2+} / H_2O_2=1/40$  ;

**c)**  $Fe^{2+} / H_2O_2=1/60$  ; **d)**  $Fe^{2+} / H_2O_2=1/100$

## Annexe 3

**Tableau 3.1.** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Rouge de Nylosane ( $C_0=700\mu\text{M}$ )

t (min)	Céq(mg/L)	Taux d'élimination%
2	29,831	92,752
5	26,102	93,658
10	24,153	94,132
15	23,814	94,214
20	23,729	94,235
25	24,576	94,029
30	24,915	93,946
60	25,424	93,823

**Tableau 3.2.** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane ( $C_0=700\mu\text{M}$ )

Dose(g/L)	Céq(mg/L)	Taux d'élimination%
2	42,458	89,68
4	30,932	92,48
6	31,017	92,46
8	33,898	91,76
12	34,068	91,72

**Tableau 3.3.** Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Rouge de Nylosane ( $C_0=700\mu\text{M}$ ).

p H	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
2	10,678	97,41
4	51,102	87,58
6,6	30,763	92,53
8	33,390	91,89
11	49,322	88,02

**Tableau 3.4.** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

T(°K)	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
298	7,881	98,09
303	11,017	97,32
313	4,746	98,85

**Tableau 3.5.** Résultats de l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.

Co(mg/L)	Céq(mg/L)	qe (mg/g)
100	0,085	14,678
200	0,254	29,335
300	1,017	43,844
400	2,119	58,267
500	3,559	72,606
600	5,508	86,818
700	7,542	101,009
800	12,288	114,522
900	16,525	128,162
1000	22,034	141,484
1100	26,356	155,103
1200	28,644	169,230
1300	29,492	183,717
1400	31,356	197,951
1500	31,949	212,501
1600	38,390	225,591

## Publication dans une revue internationale

Desalination and Water Treatment, Août 2016

### “Synthetic textile wastewater treatment: removal of Nylosan (N-2RBL) dye by electrocoagulation”

Amel Belayachi-Haddad<sup>a,\*</sup>, Nouredine Benderdouche<sup>a</sup>, Benaouda Bestani<sup>a</sup>, Laurent Duclaux<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de :structure, élaboration et application de matériaux moléculaires, SEA2M, Abdelhamid Ibn Badis University, B.P. 227, Mostaganem, 27000, Algeria, Tel. +213(0)790484975; Fax: +213(0)790484975; emails: belamel@live.com (A. Belayachi-Haddad), benderdouchen@yahoo.fr (N. Benderdouche), bestanib@yahoo.fr (B. Bestani)

<sup>b</sup>Laboratoire de: chimie moléculaire et environnement, LCME, University of Savoie- Mont Blanc, 73376, le Bourget du Lac Cedex, France, email: laurent.duclaux@univ-savoie.fr



xx (2016) 1–9

### Synthetic textile wastewater treatment: removal of Nylosan (N-2RBL) dye by electrocoagulation

Amel Belayachi-Haddad<sup>a,\*</sup>, Nouredine Benderdouche<sup>a</sup>, Benaouda Bestani<sup>a</sup>, Laurent Duclaux<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de :structure, élaboration et application de matériaux moléculaires, SEA2M, Abdelhamid Ibn Badis University, B.P. 227, Mostaganem, 27000, Algeria, Tel. +213(0)790484975; Fax: +213(0)790484975; emails: belamel@live.com (A. Belayachi-Haddad), benderdouchen@yahoo.fr (N. Benderdouche), bestanib@yahoo.fr (B. Bestani)

<sup>b</sup>Laboratoire de: chimie moléculaire et environnement, LCME, University of Savoie- Mont Blanc, 73376, le Bourget du Lac Cedex, France, email: laurent.duclaux@univ-savoie.fr

Received 29 March 2016; Accepted 21 August 2016

---

#### ABSTRACT

Textile wastewater removal requires a detailed study of numerous processing steps. The effectiveness of the electrocoagulation process used to remove a dye from wastewater was evaluated in this study. The effect of initial pH, current density, initial dye concentration, electrolyte concentration, inter-electrode distance, stirring speed, and temperature on the treatment efficiency of the N-2RBL Nylosan Red (NR) dye was investigated. Experimental conditions resulting in more than 98% dye colour removal from a 200 µM dye solution at 303 K were obtained at pH 2.5 with a current density of 13.76 mA/cm<sup>2</sup>, electrolyte concentration of 4 g/L, electrolysis time of 8 min, inter-electrode distance of 2.5 cm, and stirring speed of 275 rpm. The sludge and NR dye were characterized by FT-IR spectroscopy, which showed broad vibration stretching modes around 3,630 and 2,930 cm<sup>-1</sup> assigned to hydroxyl groups from basic aluminum hydroxide/oxyhydroxide groups and C-H aliphatic stretching, respectively. Common peaks observed for both dye and sludge spectra show the presence of the dye in the sludge or of a secondary product resulting from dye oxidation. Measurements show that about 57.6 mg/L COD remained in the treated water, corresponding to an acceptable concentration for organic dyes to be discharged in urban sewage or water bodies. This study shows the feasibility of using simple electrocoagulation for textile dye removal.

**Keywords:** Nylosan Red; Electrocoagulation; Aluminum electrodes; Sludge; Aqueous solution

### **Communications internationales**

- *Séminaire d'échange international « SEMAGROTECH 2011 », Bejaia, juin 2011*  
« **Elimination d'une substance polluante par un procédé électrochimique** »
- *3<sup>ème</sup> Colloque Formation Recherche et Développement FRD2011, Tlemcen, décembre 2011*  
« **Traitement des eaux et élimination des polluants par électrocoagulation** »
- *3<sup>ème</sup> Colloque Formation Recherche et Développement FRD2011, Tlemcen, décembre 2011*  
« **Utilisation des nouvelles technologies pour la sauvegarde et la valorisation des sols** »
- *6<sup>ème</sup> forum international Université-Entreprise, Bejaia, juillet 2012*  
« **Elimination d'une substance polluante par un procédé d'oxydation avancée** »

### **Communications nationales**

- *Deuxième journée scientifiques de génie des procédés, Université de Mostaganem, avril 2011*  
« **Elimination d'une substance polluante par un procédé de dégradation** »
- *Deuxième journée des doctorants, Mostaganem, mai 2013*  
« **Effet de la concentration des réactifs fenton et de la température sur le traitement du colorant rouge de Nylosane** »