

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de la Technologie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en génie des procédés de l'environnement

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

*Étude paramétrique de l'électro-photo-fenton pour le traitement
des rejets liquides. Application industrielle*

Présenté par :

HADJ DJILANI Kenza Cherifa

BEDRAOUI Khadidja

Devant le jury composé de :

Encadreur : SAHMI Abdelaziz

Examineur : A. TOUAFRI

Examineur : T. HAMAD

Année universitaire : 2020 /2021

Remerciements

Avant de présenter ce travail, tout d'abord, nous tenons à remercier notre grand Allah tout puissant pour nous avoir donné la foi en lui, d'avoir éclairé notre route et de nous avoir guidé dans le meilleur et le bon chemin.

Nous tenons à exprimer notre profonde et respectueuse reconnaissance envers **Monsieur SAHMI Abdelaziz**, pour avoir dirigé ce mémoire, pour sa contribution scientifique et pour l'intérêt permanent qu'il a manifesté tout le long de ce travail.

Un remerciement spécial à Monsieur **BENMAILI Amine** de nous avoir aidé et ses précieux conseils.

Nous désirons remercier les membres du jury **Mme T. HAMAD** et **Mr A. TOUAFRI** d'avoir acceptés d'évaluer notre travail. Nos vifs remerciements à tous les enseignants du département de la technologie qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail

Dédicace

Avec une énorme joie et un infini plaisir, Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui sont la source de ma réussite, je souhaite qu'ils trouvent à travers ce mémoire le témoignage de leurs efforts et sacrifices.

À mon mari choukri et sa famille

À mes très chères frères Bilal et Mohammed.

À mes chères sœurs Amel et son mari, Aicha et son mari, et Souad et son mari, Fatima Zohra

À mes chers neveux Abd el djalil, Tasnime, Assil

À mes cher amies ilham, nadjet

À ma binôme ... kenza.

À tous ceux qui ont partagé avec moi les longues années d'études

À toutes les personnes qui m'aiment.

Merci à tous

Khadija.

Dédicace

À la mémoire de mon père que dieu ait son âme et l'héberge dans son vaste paradis.

À la personne la plus chère à mon cœur qui ma 'aidé à devenir ce que Je suis aujourd'hui et qui œuvre jour et nuit pour moi, ma mère.

À mes chères enfants : Nour El Houda et Abd El Ouahed

À mes neveux Fouad , Ilyes , Yasmine , Zine Eddine ,
Razane, Nada, Ghizlane, Dhouhaà, les deux Mohamed, Nassime
Marwa

À mon amie KHOUATRIA Rahima

À mes collègues au service laboratoire SNV

À ma binôme

Kenza Cherifa.

ملخص

تركز هذه الدراسة على تطبيق الفنتون الكهروضوئي، وهي إحدى عمليات أكسدة POA المتقدمة، لمعالجة نفايات مصانع النسيج. تم تصنيع الفنتون الكهربائي لصبغات الأزو (برتقالي الميثيل) بواسطة زوج من الأقطاب (الجرافيت / التيتانيوم المطلي بالبلاتين) عند درجة الحموضة 3. يتم تحديد المعلمات التي تؤثر على النظام وتحسينها على المحلول الاصطناعي، مع الكفاءة التالية الظروف $[FeSO_4]=5$ ملليمول، $[Na_2SO_4]=3.5$ غ / لتر، $I=0.3$ أمبير، ومسافة بين القطب الكهربائي 1 سم، 40 مغ / لتر من الملوثات (MO) يتم التخلص منها تمامًا في غضون ساعتين فقط من التحليل الكهربائي بالإشعاع فوق البنفسجي. أظهرت الاختبارات الميكروبيولوجية للرفض الفعلي قبل العلاج تثبيط الإشريكية القولونية والمكورات العنقودية الذهبية وبعد العلاج لم يلاحظ أي مناطق تثبيط.

الكلمات المفتاحية: الكهروضوئية-فينتون، التدهور، التمدن، برتقال الميثيل، رفض النسيج

Résumé

Cette étude porte sur l'application de l'électro- photo -Fenton, l'un des procédés d'oxydation avancée POA, pour le traitement des rejets de textile. L'électro-photo-Fenton des colorants azoïques (méthyle orange), a été faite par le couple d'électrode (graphite /titane platiné) à pH 3. Les paramètres influents le système sont déterminés et optimisés sur un rejet synthétique, avec les conditions d'efficacité suivant : $[FeSO_4] = 5$ mM, $[Na_2SO_4] = 3.5$ g/L, $I = 0.3$ A et une distance inter-électrodes de 1 cm, 40 mg/L de polluant (MO) est entièrement éliminée en seulement 2 h d'électrolyse avec irradiation UV. Le test microbiologique du rejet réel avant le traitement a mis en évidence l'inhibition des Escherichia coli et Staphylococcus aureus et après le traitement on n'observe aucune zone inhibée.

Mots clés : Électro- photo -Fenton, dégradation, minéralisation, méthyle orange, rejet textile.

Abstract

This study focuses on the application of electro-photo -Fenton, one of the advanced POA oxidation processes, for the treatment of textile waste. The electro-photo-Fenton of the azo dyes (methyl orange), was made by the pair of electrodes (graphite / platinized titanium) at pH 3. The parameters influencing the system are determined and optimized on a synthetic rejection, with the following efficiency conditions: $[FeSO_4] = 5$ mM, $[Na_2SO_4] = 3.5$ g / L, $I = 0.3$ A and an inter-electrode distance of 1cm, 40 mg/L of pollutant (MO) is completely eliminated in just 2 hours of electrolysis with UV irradiation. Microbiological testing of actual rejection before treatment demonstrated inhibition of Escherichia coli and Staphylococcus aureus and after treatment no areas of inhibition were observed.

Key words: Electro- photo -Fenton, degradation, mineralization, methyl orange, textile discharge.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| Chapitre I : Étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental | |
| Introduction | 3 |
| I.1. Origine des eaux usées | 3 |
| I.1.1. Eaux usées domestiques | 3 |
| I.1.2. Eaux usées industrielles | 3 |
| I.1.3. Eaux de ruissellement | 4 |
| I.1.4. Eaux de caractéristiques mixtes | 4 |
| I.1.5. Eaux usées agricoles | 4 |
| I.2. Les types de pollution des eaux | 4 |
| I.2.1. Pollution minérale | 4 |
| I.2.2. Pollution organique | 4 |
| I.2.3. Pollution microbiologique | 4 |
| I.3. L'industrie du textile | 5 |
| I.3.1. Impacts environnementaux | 5 |
| I.3.2. Les colorants de textile | 6 |
| I.3.3. Généralités sur Méthyle orange | 10 |
| I.3.4. Toxicité des colorants | 12 |
| I.3.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé | 16 |
| Chapitre II : Polluants et procédés de traitements | |
| Introduction | 18 |
| II. Procédés de traitement des rejets liquides | 18 |
| II.1. Procédés physiques et physicochimiques | 18 |
| II.1.1. Filtration membranaire | 18 |
| II.1.2. Technique d'adsorption | 20 |
| II.2. Traitement biologique | 22 |
| II.3. Traitement par électrocoagulation | 22 |
| II.4. Procédé d'oxydation avancée POA | 24 |
| II.4.1. Définition | 24 |
| II.4.2. Réactivité et mécanisme d'action des radicaux •OH | 25 |
| II.4.3. Procédé fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) | 26 |
| II.4.4. Procédé photo-fenton | 27 |

| | |
|--|----|
| II.4.5. Le procédé électro-Fenton (EF) | 28 |
| II.4.6. Oxydation anodique directe..... | 29 |
| Chapitre III : Matériels et méthodes | |
| III. Introduction | 35 |
| III.1. Matériels utilisés..... | 35 |
| III.2. Les produits chimiques..... | 33 |
| III.3. Le couple d'électrodes..... | 34 |
| III.4. Dispositif expérimental | 35 |
| III.5. Procédure expérimentale | 35 |
| III.6. Méthodes d'analyses | 37 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | |
| IV.1. Effet de la concentration du FeSO ₄ | 42 |
| IV.2. Effet de l'intensité du courant électrique | 44 |
| IV.3. Effet de la nature d'électrolyte support | 47 |
| IV.4. Effet de la concentration d'électrolyte | 49 |
| IV.5. Effet de la concentration du polluant | 51 |
| IV.6. Effet de la Distance entre les électrodes | 52 |
| IV.7. Effet du barbotage d'oxygène | 55 |
| IV.8. Effet de l'irradiation lumineuse | 56 |
| IV.9. Étude cinétique..... | 60 |
| IV.10. Application sur rejet réel de Textile –Blida | 61 |
| IV.11. Test de performance | 66 |
| CONCLUSION | 69 |
| BIBLIOGRAPHIE | |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : les colorante de textiles..... | 7 |
| Figure I-2 : structure du colorant Azobenzène..... | 8 |
| Figure I-3 : structure du colorant Anthraquinone..... | 8 |
| Figure I-4 : structure du colorant Indigo..... | 8 |
| Figure I-5 : structure du colorant xanthène..... | 9 |
| Figure I-6 : structure des colorants phtalocyanines..... | 9 |
| Figure I-7 : structure du colorant 2-Nitrophénol..... | 10 |
| Figure I-8 : structure du colorant Basic Green 4..... | 10 |
| Figure I-9 : utrophisation..... | 13 |
| Figure I-10 : asphyxie des poissons..... | 14 |
| Figure I-11 : une rivière limpide trouble chargé en polluant..... | 14 |
| Figure I-12 : allergie des yeux dû au colorant..... | 17 |
| Figure I-13 : Pollution due à l'industrie textile..... | 17 |
| Figure II-1 : Principe de séparation par osmose inverse..... | 19 |
| Figure II-2 : unité d'osmose inverse / Coupe d'une membrane d'osmoseur..... | 19 |
| Figure II-3 : colmatage d'une membrane..... | 20 |
| Figure II-4 : Adsorption en phase liquide sur un adsorbant..... | 21 |
| Figure II-5 : Structures lacunaires suivant le bois utilisé (charbon actif)..... | 21 |
| Figure II-6 : Unité de traitement par l'électrocoagulation..... | 23 |
| Figure II-7 : Classification des Procédés d'Oxydation Avancée..... | 25 |
| Figure II-8 : Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$ | 26 |
| Figure II-9 : Principe du photo-Fenton..... | 27 |
| Figure II-10 : Mécanisme réactionnel d'électro fenton..... | 29 |
| Figure II-11 : Processus d'oxydation directe..... | 30 |
| FigureIII-1 : La cathode utilisée (graphite C)..... | 34 |
| Figure III-2 : Électrode de titane platine..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figure III-3 : Installation expérimentale du procédé électro-photon-fenton..... | 35 |
| Figure III-4 : Échantillons de 3ml à chaque 20 min pendant 2 h..... | 37 |
| Figure III-5 : Spectrophotomètre UV- visible..... | 38 |
| Figure III-6 : Réacteur DCO-mètre..... | 39 |
| Figure III-7 : Flacon de DBO ₅ | 39 |
| Figure III-8 : Montage à filtration des MES..... | 40 |
| Figure III-9 : Membrane à filtration..... | 40 |
| Figure IV-1 : Taux de dégradation du MO en fonction du temps pour les différentes concentrations de FeSO ₄ ([MO]= 10 mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5 g/L, I=0.3 A, pH =3, d=1 cm)..... | 42 |
| Figure IV-2 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les différentes concentrations de FeSO ₄ ([MO]= 10 mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 42 |
| Figure IV-3 : Taux de dégradation en fonction du temps pour les différentes intensités. ([MO]= 10mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5g/L, I= [0.1, 0.3, 0.5] A, pH 3, d=1 cm)..... | 45 |
| Figure IV-4 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les différentes intensités. ([MO]= 10mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5g/L, I= [0.1, 0.3, 0.5] A, pH 3, d=1 cm)..... | 45 |
| Figure IV-5 : Taux de dégradation en fonction du temps pour les [3 électrolytes]=3.5g/L ([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 47 |
| Figure IV-6 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les [3 électrolytes]=3.5g/L.([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 48 |
| Figure IV-7 : Spectre d'absorbance de dégradation du MO avec l'électrolyte NaCl ([MO]= 10 mg/L, [NaCl]= 3,5 g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 48 |
| Figure IV- 8 : Taux de dégradation en fonction du temps avec différentes [Na ₂ SO ₄]= 2, 3.5, 5g/L ([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 49 |
| Figure IV-9 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps avec différentes [Na ₂ SO ₄]= 2, 3.5, 5g/L ([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 50 |
| Figure IV-10 : Taux de dégradation en fonction du temps pour différentes [MO].([MO]=10,20,30,40,50,60,70mg/L,[Na ₂ SO ₄]=3.5g/L,I=0.3A,pH 3,d=1 cm)..... | 51 |
| Figure IV-11 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps à différentes [MO]. ([MO]= 10, 20, 30,40, 50, 60,70mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3.5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1cm)..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figure IV-12 : Taux de dégradation en fonction du temps à différentes distance inter-électrodes ([MO]= 40mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3.5 g/L, I=0.3A, pH 3, d=1, 2,3 cm)..... | 53 |
| Figure IV-13 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps à différentes distances inter-électrodes ([MO]= 40 mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3.5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=[1, 2, 3] cm)..... | 53 |
| Figure IV-14 : Taux de dégradation en fonction du temps avec et sans barbotage ([MO]= 40mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 55 |
| Figure IV-15 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps ([MO]= 40 mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 55 |
| Figure IV-16 : Histogramme du taux de dégradation en fonction du temps pour différentes lumières ([MO]= 40mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH=3, d=1 cm)..... | 57 |
| Figure IV-17 : Histogramme d'énergie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps avec différentes lumières ([MO]= 40 mg/L, [Na ₂ SO ₄]= 3,5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 57 |
| Figure IV-18 : différents réacteurs optimisés..... | 60 |
| Figure IV-19 : cinétique de dégradation du rejet réel..... | 60 |
| Figure IV- 20 : mesure de la conductivité électrique de rejet réel..... | 62 |
| Figure IV-21 : Taux de dégradation en fonction du temps du rejet réel avec et sans électrolyte ([Na ₂ SO ₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 62 |
| Figure IV-22 : Energie consommée/ Δ abs en fonction du temps du rejet réel avec et sans électrolyte ([Na ₂ SO ₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)..... | 63 |
| Figure IV-23 : Spectre d'absorbance de dégradation de rejet réel avec électrolyte..... | 63 |
| Figure IV-24 : Spectre d'absorbance de dégradation de rejet réel..... | 64 |
| Figure IV-25 : Echantillons de 3ml à chaque 20min pendant 2h40min du traitement du rejet réel..... | 64 |
| Figure IV-26 : Abattement de la DCO en fonction du temps de rejet réel (I=0.3 A, pH 3, Fe =5mM, d=1cm, UV LED, [Na ₂ SO ₄] = 3.5g/L)..... | 65 |
| Figure IV-27 : Effet de l'EPF sur la DCO de rejet réel de textile..... | 65 |

Liste des Tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante..... | 7 |
| Tableau I-2 : caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange..... | 11 |
| Tableau I-3 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin..... | 12 |
| Tableau III-1 : Les appareils utilisés..... | 32 |
| Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés..... | 33 |
| Tableau IV-1 : Energie consommée/ Δ abs et le taux pour différentes $[\text{FeSO}_4]$ | 43 |
| Tableau IV-2 : Concentrations optimales en Fe^{2+} du procédé E-F dans diverses études..... | 44 |
| Tableau IV-3 : Energie consommée/ Δ abs et le taux pour les différentes intensités I..... | 45 |
| Tableau IV-4 : Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation du BB..... | 47 |
| Tableau IV-5 : Energie consommée/ Δ abs et le taux de dégradation pour différentes électrolytes..... | 48 |
| Tableau IV-6 : Energie consommée/ Δ abs et le taux de dégradation pour différentes concentration en électrolyte..... | 50 |
| Tableau IV- 7 : l'énergie consommée/ Δ abs et taux de dégradation pour différentes concentration du MO..... | 52 |
| Tableau IV-8 : Taux dégradation et l'énergie consommée par le procédé a différentes distances..... | 54 |
| Tableau IV-9 : Taux de dégradation et énergie consommée par rapport Δ abs avec et sans barbotage du procédé..... | 56 |
| Tableau IV-10 : Taux de dégradation et énergie consommée avec différentes lumières d'irradiations..... | 58 |
| Tableau IV-11 : Résultats d'extrapolation Energie consommée / Δ abs avec et sans Na_2SO_4 | 63 |
| Tableau IV-12 : Caractéristiques du rejet réel après traitement..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Tableau IV-13 : Caractéristiques du rejet réel avant et après traitement..... | 66 |
| Tableau IV-14 : Valeurs limites des paramètres de rejet industriel dans un milieu récepteur (Journal officiel de la république algérienne N° 26, 23 avril 2006.....) | 66 |
| Tableau IV-15 : Longueur moyenne des coléoptiles des plantules de blé après quatre jours de croissance..... | 67 |
| Tableau IV-16 : Croissance des bactéries après incubation..... | 68 |

Les listes d'abréviation

POA : procédés d'oxydation avancés.

EF: électro-fenton

EPF: électro-photo-fenton

MES : Matière en suspension

COT : Carbone Organique Totale (mg/l)

DCO : Demande Chimique En Oxygène

DBO : Demande biochimique en oxygène

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène après 5 jours

MO : méthyle orange

I₀ : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

ϵ_{λ} : Coefficient d'extinction

l : Épaisseur de la cuve

C : Concentration

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

M 1 : la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre

M 2 : correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage.

I : Courant appliqué (A)

d : distance

Abs : absorbance

Δ abs : différence entre l'absorbance final et initial

% Dég : Le pourcentage de dégradation

t : Le temps

V: le voltage

UV : ultraviolet

UV-vis : ultraviolet visible

Introduction

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente de la Terre, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53% d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges. Il existe une grande disparité dans le monde par rapport à l'accès à l'eau. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable, dont 30 millions sur le pourtour méditerranéen [1].

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète, Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile une des principales sources de pollution, ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. [2]

Pour la lutte contre la pollution des eaux les chercheurs ont concentré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « procédés d'oxydation avancée (POA) ». Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluant organiques toxiques et/ou biorécalcitrants. Les POA sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), espèce très fortement oxydante et extrêmement réactive. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique Où Le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans divers type d'eau : eaux de boisson [3], rejets d'explosifs [4-5], rejets industriels et agricoles [6-7]. Il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants [8] et des sols pollués [9-10]. Ces applications sont limitées par la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3), la nécessité d'utiliser de grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues de procès sous forme d'hydroxyde ferrique. Pour pallier à ces problèmes, les chercheurs ont montré l'intérêt d'assister la réaction de Fenton photochimiquement (photo-Fenton) ou électrochimiquement (électro-Fenton). L'électrochimie constitue un excellent moyen pour

produire les radicaux hydroxyles. L'utilisation de l'irradiation UV permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative.

L'objectif de cette étude est de montrer la performance de l'électro-photo-fenton sur la dégradation des colorants textiles (méthyle Orange), et de comparer l'efficacité de ces procédés par rapport à l'énergie consommée. Nous nous intéressons par la suite à déterminer les conditions optimales de traitement de rejet synthétique ensuite une application sur un rejet réel de textile (usine de Textile-Blida).

A cet effet, le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est organisé en quatre chapitres

- I. Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental ;
- II. Deuxième chapitre présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile ;
- III. Troisième chapitre décrit le dispositif expérimentale, les produits, les techniques d'analyses, ainsi que le matériel et les protocoles utilisés ;
- IV. Le quatrième chapitre, quant à lui, est consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale rassemblant les principaux résultats.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

La pollution des eaux provenant des rejets de l'industrie textile présente un vrai problème, cette industrie génère de grandes quantités d'effluents fortement contaminés par les colorants.

En effet, l'impact de ces eaux, trop colorées, de pH très variables, et à fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) est sévèrement ressenti par la faune et la flore appartenant aux écosystèmes où sont évacués ces rejets.

Les polluants organiques persistants comptent parmi les produits industriels les plus dangereux rejetés chaque année par l'homme et affectent périlleusement l'environnement. C'est pour cette raison que nous cherchons à les dégrader et les détruire par des procédés moins coûteux et plus efficaces.

I.1. Origine des eaux usées

Les eaux usées proviennent principalement de quatre sources :

- Les eaux usées domestiques
- Les eaux usées industrielles
- Les eaux de pluie et de ruissellement dans la ville
- Le ruissellement dans les zones agricoles.

I.1.1. Eaux usées domestiques

Ces eaux sont constituées par :

- Eaux usées ménagères provenant des usages domestiques : eaux de bain, de lessive.
- Eaux vannes : urines, et matières fécales. En général, ces eaux sont chargées en matières organiques, graisses et des produits d'entretiens ménagers. Elles présentent une bonne biodégradabilité.

I.1.2. Eaux usées industrielles

Ces eaux proviennent des différentes usines de fabrication ou de transformation. La qualité de ces eaux varie suivant le type d'industrie. Elles peuvent être chargées en matières toxiques difficilement biodégradables qui nécessitent un traitement spécifique.

I.1.3. Eaux de ruissellement

Ce sont des eaux de pluies et de lavage des chaussées. Ces eaux sont caractérisées par la présence des matières en suspension en grande majorité, ainsi que des hydrocarbures provenant de la circulation automobile.

I.1.4. Eaux de caractéristiques mixtes

Ces eaux sont issues d'un mélange entre les deux sources d'eaux usées, industrielles et urbaines. Elles sont parfois très chargées, ce qui rend leur composition variable.

I.1.5. Eaux usées agricoles

Ce sont des eaux de drainage et des rejets de fermes. Elles se caractérisent par la présence de fortes concentrations de pesticides et d'engrais. Elles ont une valeur fertilisante très importante.

[11]

I.2. Les types de pollution des eaux

La pollution des eaux usées se manifeste sous forme minérale organique et microbiologique.

I.2.1. Pollution minérale

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques, de traitement de minerais. On peut citer quelques-uns, comme le plomb, le cuivre, le fer, le zinc, et le mercure.

Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration. Ces éléments sont non biodégradables et de ce fait un traitement tertiaire devient plus que nécessaire.

I.2.2. Pollution organique

La pollution organique des eaux usées urbaines se compose principalement de protides, de glucides et de lipides ainsi que des détergents utilisés par les ménages. Il est à noter l'existence d'autres substances organiques utilisées ou fabriquées industriellement, c'est le cas des phénols, des aldéhydes, et des composés azotés.

I.2.3. Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation. [11]

I.3. L'industrie du textile

L'industrie du textile est d'ailleurs l'une des industries les plus consommatrices d'eau. Les teintures textiles consomment en moyenne 10,95 milliards de litres d'eau par jour et sont responsables de 17 à 20% de la pollution d'eau dans le monde, avec une production annuelle de près de 800.000 tonnes. Elles génèrent des molécules organiques récalcitrantes et toxiques, responsables d'une pollution organoleptique et esthétique, de l'eutrophisation des cours d'eau ainsi que de leur sous-oxygénation. Ces molécules sont aussi bio-accumulables et persistantes. Elles sont susceptibles de causer des problèmes de santé (cancer, dermatoses...) et une fois rejetées dans la nature contaminent les nappes souterraines, les sols, voire la végétation [12].

I.3.1. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie textile, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- Produits d'encollage.
- Produits de préparation.
- Impuretés des fibres naturelles et matière associées.

Les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces résiduaire dans l'écosystème est une source dramatique de pollution d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.3.2. Les colorants de textile

I.3.2.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [13]. **La figure I-1** illustre les colorants textiles en vente



Figure I-1 : les colorante de textiles

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1. [14]

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

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|------------------------------------|--|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-NO ou -N-OH) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyl (=C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyl (-HO) |
| Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR) |
| Sulfure (>C=S) | Groupes donneurs d'électrons |

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

1.3.2.2 Classification des Colorants Selon La Constitution Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore

❖ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo, la **figure I-2** est un exemple de la structure des colorants azoïque

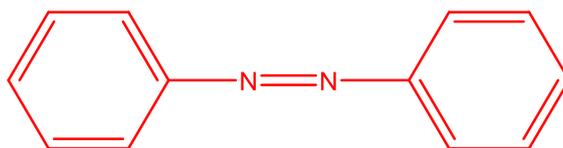


Figure I-2 : structure du colorant Azobenzène

❖ Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Comme le montre la **figure I-3** leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

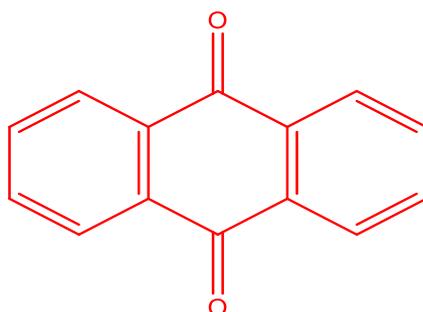


Figure I-3 : structure du colorant Anthraquinone

❖ Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo (**figure I-4**) dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

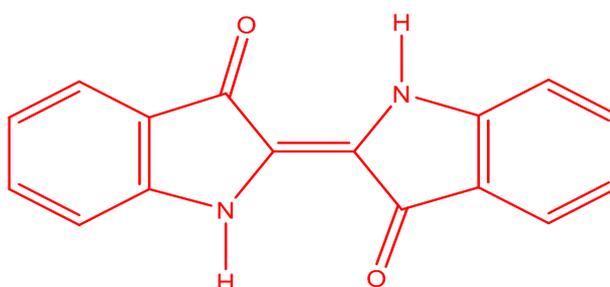


Figure I-4 : structure du colorant Indigo

❖ Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident

maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. La **figure I-5** représente la structure des colorants xanthène

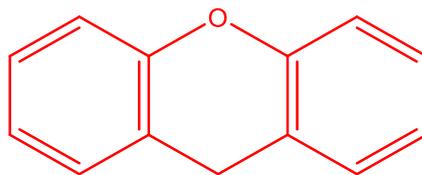


Figure I-5 : structure du colorant xanthène

❖ Les phtalocyanines

Comme le montre la **figure I-6**, ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

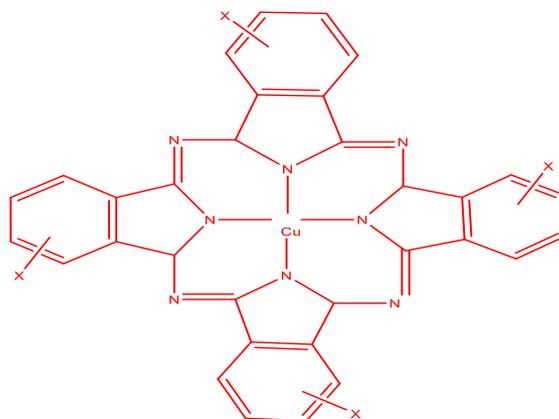


Figure I-6 : structure des colorants phtalocyanines

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire, selon la **figure I-7** ils sont caractérisés par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

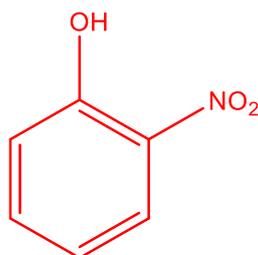


Figure I-7 : structure du colorant 2-Nitrophénol

❖ Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. La **figure I-8** est un exemple de la structure des colorants triphénylméthanés (basic green 4)

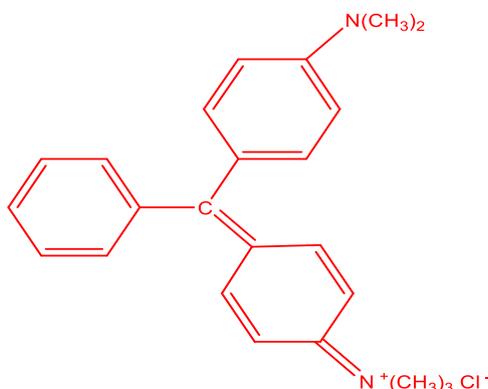


Figure I-8 : structure du colorant Basic Green 4

I.3.3. Généralités sur Méthyle orange

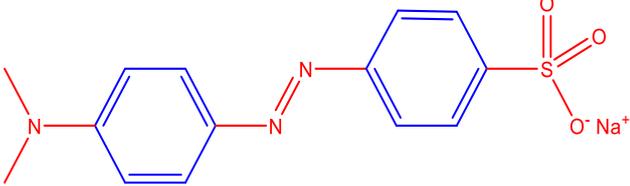
I.3.3.1. Définition de Méthyle orange

L'orange de méthyle est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans les titrages en raison de son changement de couleur clair et distinct. Parce qu'il change de couleur au pH d'un acide de milieu de gamme, il est habituellement utilisé dans les titrages pour les acides. Contrairement à un indicateur universel, le méthyl-orange n'a pas un spectre complet de changement de couleur, mais a un point final plus net. Dans une solution devenant moins acide, le méthyl-orange passe du rouge à l'orange et finalement au jaune, l'inverse se produisant pour une solution qui augmente en acidité. Le changement de couleur entier se produit dans des conditions acides. Dans un acide, il est rougeâtre, et alcalin, il est jaune. [15]

L'orange de méthyle (MO), est l'un des acides/ aminés bien, connus et a été largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et les laboratoires. Méthyle orange un colorant anionique appartient au groupe de colorants azoïque. Le groupe des colorants azoïque a l'azote dans la molécule. La présence d'un groupe azoïque (N = N) sur MO et sa faible biodégradabilité en font un sujet de préoccupation pour la science environnementale [16].

Le tableau I-2 regroupe les caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange.

Tableau I-2 : caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange. [17]

| État physique | Solide |
|---------------------------------|--|
| Structure |  |
| Apparence et odeur | Poudre fine de couleur orange. Inodore |
| Formule chimique | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ |
| Poids moléculaire | 327.34 |
| Densité | 1.0 |
| Point de fusion | >300°C |
| Densité spécifique de la vapeur | 11.3 |
| Pourcentage de volatilité | 0 |
| Aspect |  |

I.3.4. Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). [18]

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau I-3 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale [19]

Tableau I-3 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin

| Dose orale probablement mortelle | Classe de toxicité |
|----------------------------------|---------------------|
| Moins de 5 mg/kg | Très peu toxique |
| De 5 à 50 mg/kg | Légèrement toxique |
| De 50 à 500 mg/kg | Modérément toxique |
| De 500 à 5000 mg/kg | Très toxique |
| De 5 000 à 15 000 mg/kg | Extrêmement toxique |
| Plus de 15 000 mg/kg | Super toxique |

I.3.4.1. Toxicités et danger environnemental

I.3.4.1.1 Dangers évidents

- **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. [20] comme le montre la figure I-9 .



Figure I- 9 : eutrophisation

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène, la **figure I-10** montre l'asphyxie des poissons ; Manahan [21] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.



Figure I-10 : asphyxie des poissons

- **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [22] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 $\mu\text{g/L}$. la **figure I-11** démontre l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.



Figure I-11 : une rivière limpide trouble chargée en polluant

I.3.4.1.2. Dangers à long terme

- **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique: [23]

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles

- **Bioaccumulation**

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

- **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [24]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [25], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [26].

- **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [27] pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les Sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [28, 29]

I.3.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain

I.3.5.1. Sur l'environnement :

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, selon la **figure I-13** les rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques, ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques.

La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire, les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

I.3.5.2. Sur la santé :

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes
- Etre génotoxiques
- Provoque une allergie (**figure I-12**)
- Entraîner des cancers de la thyroïde
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales
- Contenir des substances cancérigènes
- Avoir des actions sur le système nerveux central
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale. [30]

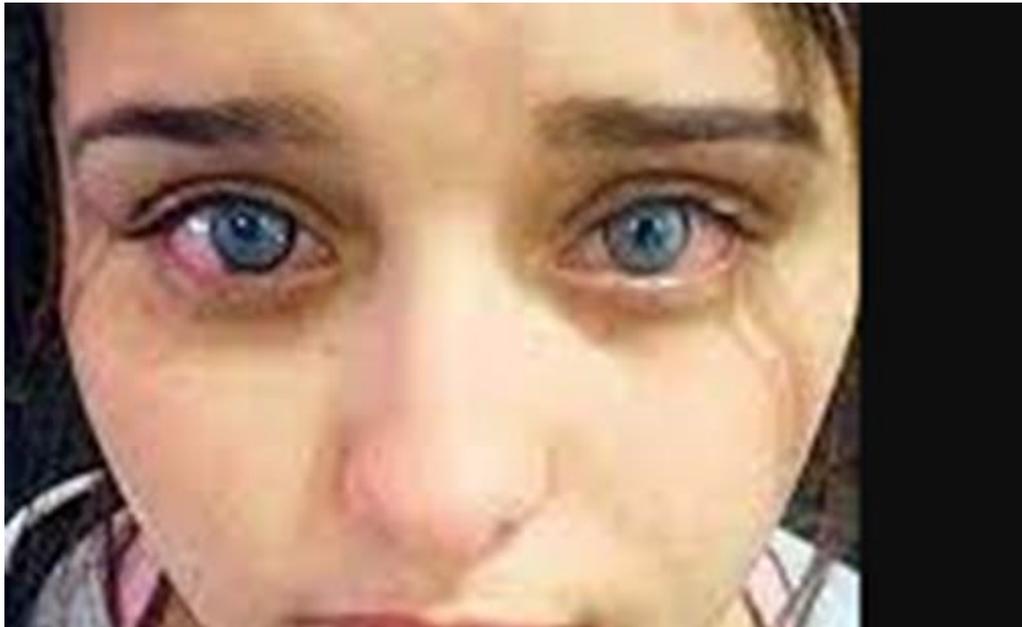


Figure I-12 : allergie des yeux dû au colorant



Figure I-13 : Pollution due à l'industrie textile

Chapitre II

Polluants et procédés de traitements

Introduction

Les polluants organiques émergents sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement [31] et possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les polluants peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger. [32,33]

Le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours municipaux d'eaux usées et/ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [34]. Le traitement de ces volumes d'effluents par des technologies les plus adaptées et envisager, leur mise en place devient une nécessité inéluctable.

II. Procédés de traitement des rejets liquides

II.1. Procédés physiques et physicochimiques

Ce type de procédés regroupe les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation) [35,36]. Les procédés physico-chimiques sont simples à utiliser et permettent d'avoir une réduction remarquable de la DCO. Cependant ces procédés ne sont pas dégradatifs, mais seulement séparatifs. Ils présentent plusieurs inconvénients tels que la formation des concentrats de polluants, des boues et consommation importante des réactifs chimiques.

II.1.1. Filtration membranaire

Cette technique permet la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La **figure II-1** représente une membrane constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

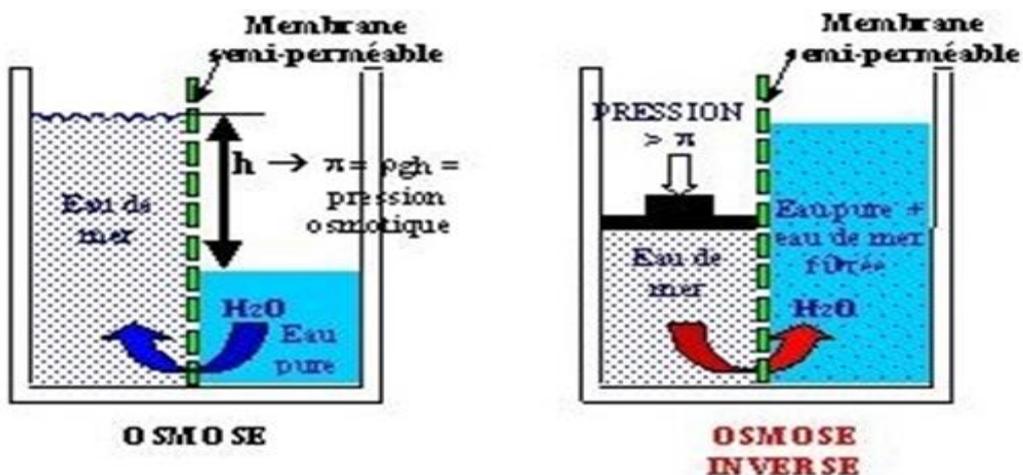


Figure II- 1 : Principe de séparation par osmose inverse

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l’eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration : pores de 0,05 à 10 μm, ultrafiltration : pores de 1 à 100 nm, nanofiltration : pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d’ions. La **figure II-2** d’osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l’eau de mer et la production d’eau ultra-pure [37]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d’autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [38,39]



Figure II-2 : unité d’osmose inverse / Coupe d’une membrane d’osmoseur

➤ **Inconvénients :**

L'utilisation des membranes présente quelques inconvénients, tels que :

- Sensibilité des membranes (organiques notamment) par rapport à certaines substances ("poisons") se fixant irréversiblement, dénaturant la membrane et dégradant ses performances à terme (d'où l'importance du choix du matériau) ;
- Sensibilité aux sels et dépôts calciques ;
- Colmatage des membranes (**figure II-3**)
- Sensibilité des membranes organiques aux pH extrêmes et aux températures élevées ;
- Production d'un concentrât (5 à 30% du volume entrant par étage en général) et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide ;
- Coûts élevés des installations en investissement et en exploitation (gestion des concentrât et effluents de lavages, main d'œuvre et énergie notamment) ;
- Essais pilotes préalables indispensables (performances, taux de conversion volumique) - Prépondérance de l'expérience des fabricants pour un type de pollution donnée. [40]

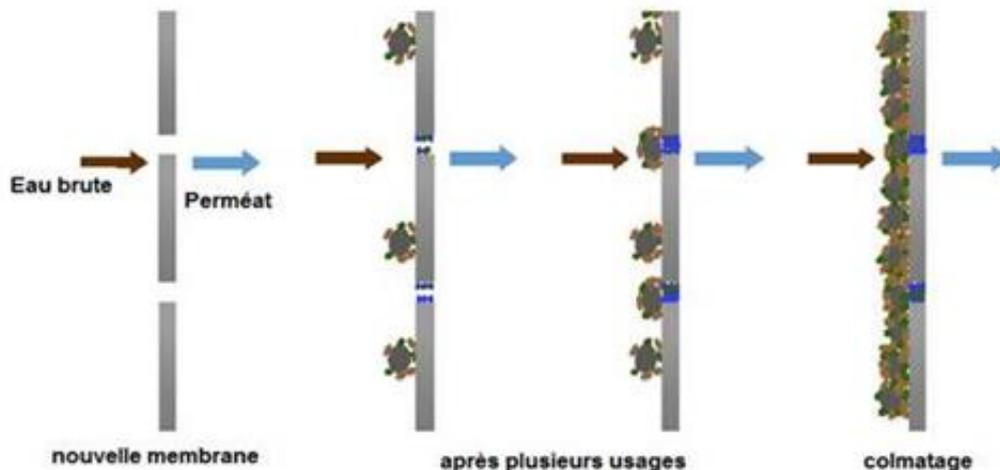


Figure II-3 : colmatage d'une membrane.

II.1.2. Technique d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des atomes, des ions ou des molécules d'un fluide (gaz, liquide ou une solution solide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant (**figure II-3**) [41]

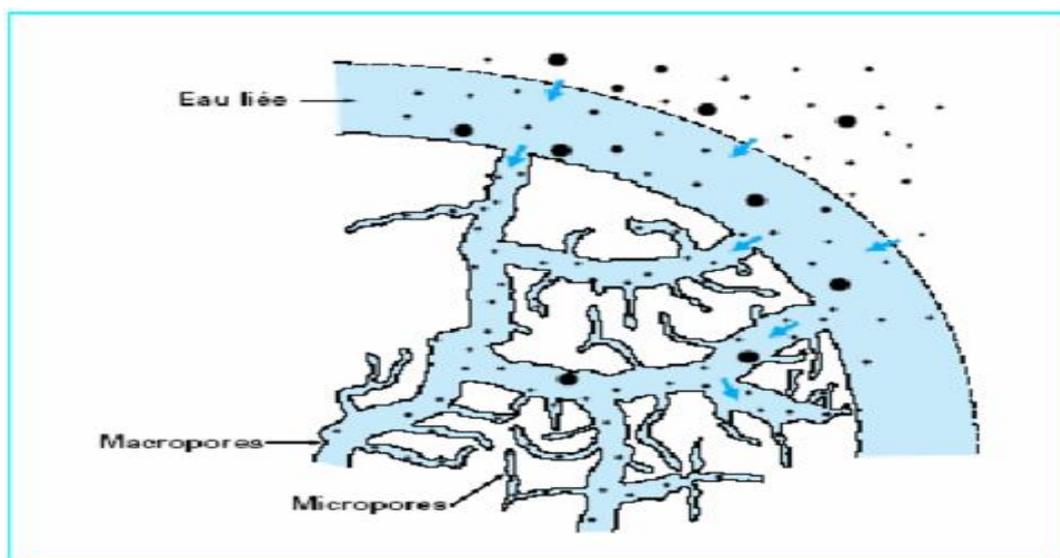


Figure II-4 : Adsorption en phase liquide sur un adsorbant

Le phénomène d'adsorption consiste à transférer le polluant de la phase liquide vers la phase solide. Les adsorbants les plus généralement utilisés sont le charbon actif (**figure II-5**) cendres volcaniques, oxydes de métal, zéolites [42, 43] et récemment des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone. À retenir, que ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par ce procédé. [44]

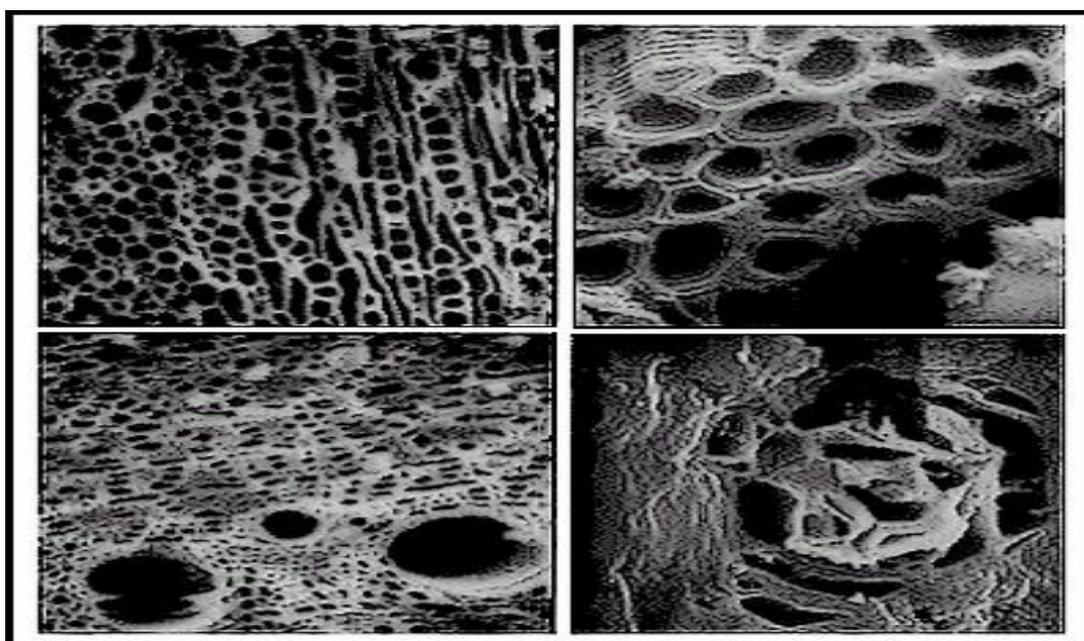


Figure II-5 : Structures lacunaires suivant le bois utilisé (charbon actif)

➤ Inconvénients :

L'utilisation de l'adsorption présente quelques inconvénients, présentés comme suit :

- L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses. [45]
- Durée de vie limitée.
- Préfiltration : Les carburants dissous et matières particulaires peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité. [46]

II.2. Traitement biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux polluées [47,48]. Ils sont moins chers, mais génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter, besoins des quantités énergétiques importantes et nécessite des grands réservoirs d'aération (lagunage). De plus, ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents de forte concentration de polluant, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnelle.

II.3. Traitement par électrocoagulation

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 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer (**figure II-6**). L'électrolyse peut également coaguler les Composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en

suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). [49]



Figure II-6 : Unité de traitement par l'électrocoagulation

✓ **Les inconvénients :**

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement :

- La conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium comme électrolyte est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les 24 chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium.
- Une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité.
- Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes entraînent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

- Selon l'application, les étapes finales de séparation des solides doivent être accomplies en utilisant des décanteurs, une flottation à air dissous, une filtration sur support, une ultrafiltration et d'autres technologies pour atteindre les objectifs de qualité de l'eau [50]

II.4. Procédé d'oxydation avancée POA

II.4.1. Définition

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Les POA ont été définis, en 1987, par Glaz comme : « *des procédés de traitement des eaux sous les conditions ambiantes de température et de pression, générant des radicaux très réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ».

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . [51], les POA sont classés selon la **figure II-7**.

Les POA présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé. [52]

Les POA comprennent une grande variété de méthodes, la figure II-2 présente une classification des principaux procédés d'oxydation avancée

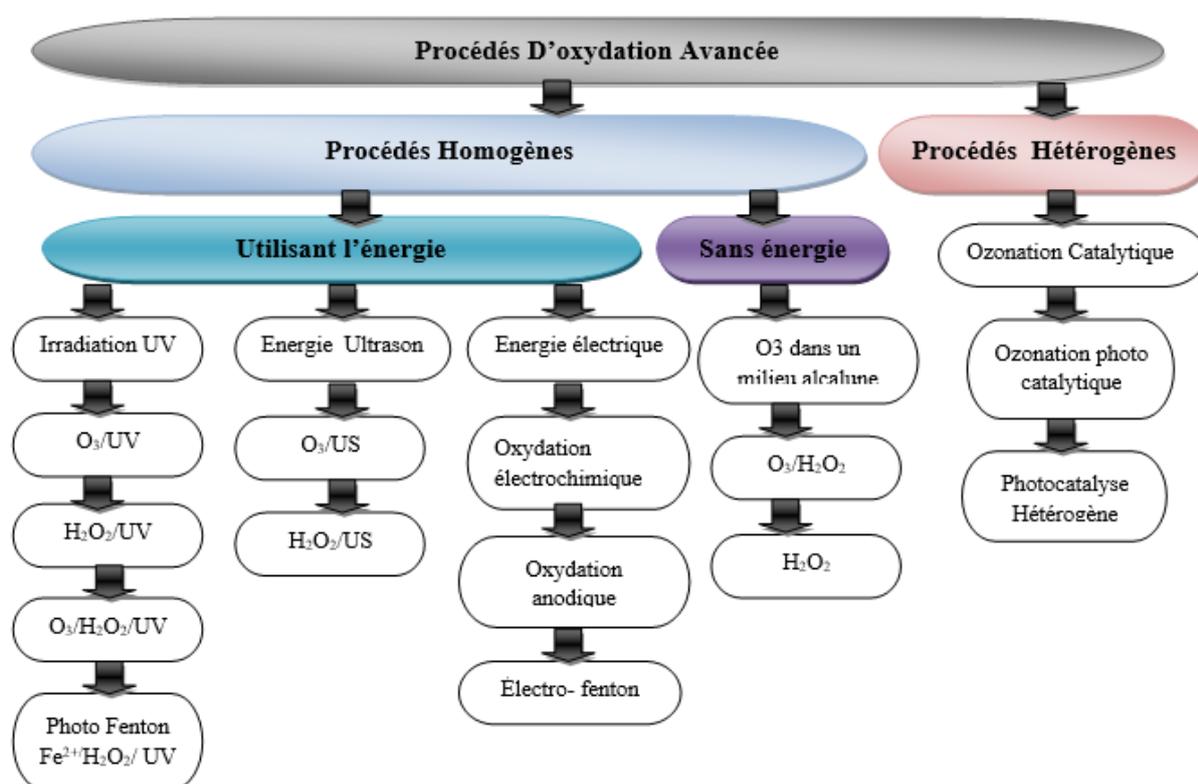
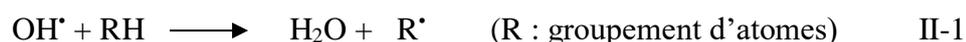


Figure II-7 : Classification des Procédés d'Oxydation Avancée. [53]

II.4.2. Réactivité et mécanisme d'action des radicaux $\bullet\text{OH}$

Le radical $\bullet\text{OH}$ est un oxydant très réactif mais non sélectif. Il possède un pouvoir oxydant trop élevé ($E^\circ=2,7 \text{ V}_{\text{EHS}}$) [54]. La réaction radicalaire du $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques et minéraux peut se faire selon les trois modes suivants :

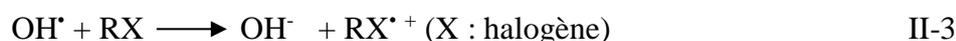
- ✓ L'arrachement d'un atome d'hydrogène



- ✓ L'addition du radical au composé pour former un radical organique



- ✓ Le transfert d'électron



Dans ce mode de traitement, le radical hydroxyle est réduit en anion hydroxyde par un substrat organique. Ce type de réaction est possible lorsque les réactions d'arrachement d'un atome

d'hydrogène ou d'addition électrophile sont empêchées par un encombrement stérique ou par la présence de plusieurs substitutions halogénées.

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants :

- ✓ Non toxiques
- ✓ Non corrosifs pour les équipements
- ✓ Simples de leurs manipulations.

Les radicaux hydroxyles sont produits au moyen des POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits et colorants.

[55]

Les radicaux HO_2^\bullet et O_2^\bullet sont généralement moins réactifs que les $^\bullet\text{OH}$ [56], la figure II-8 illustre les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $^\bullet\text{OH}$.

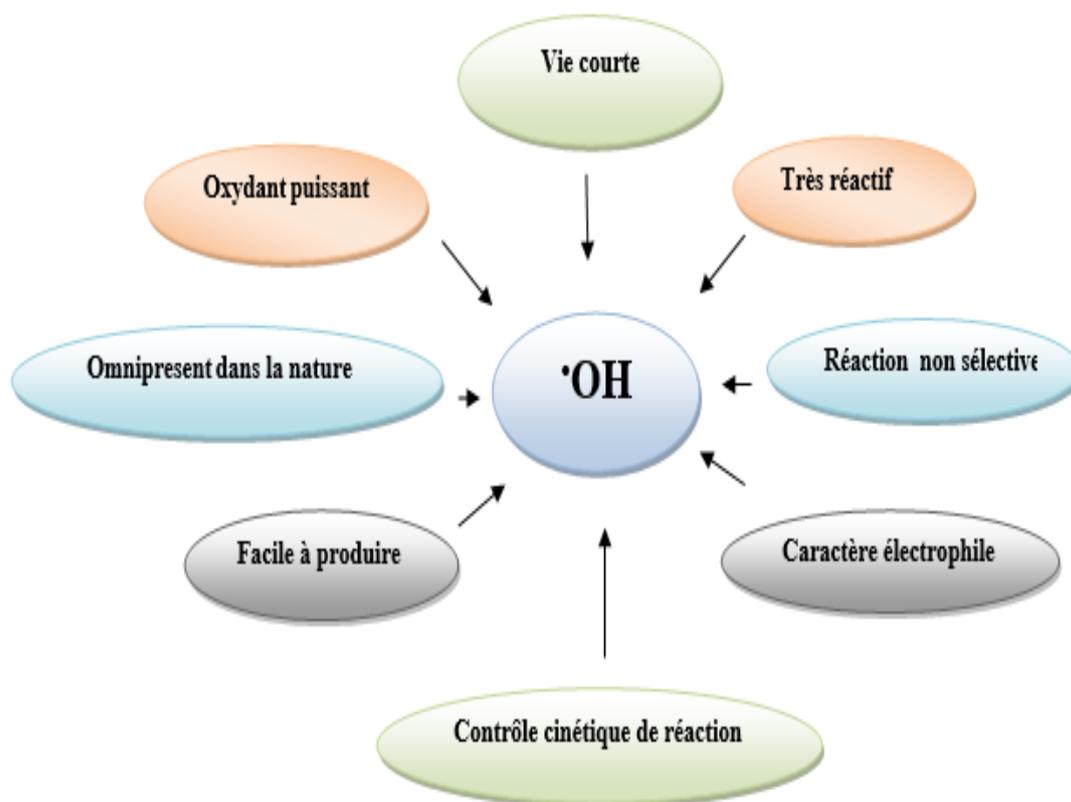
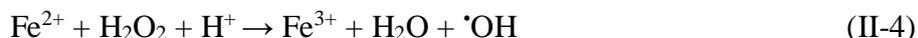


Figure II-8 : Caractéristiques du radical $^\bullet\text{OH}$. [57]

II.4.3. Procédé fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Ce procédé a été découvert à la fin du 19^{ème} siècle par Henry John Horstman Fenton [58].

Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le fer ferreux Fe^{2+} . Le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ est l'espèce oxydante de la réaction, appelée réaction de Fenton (II-4) :



Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique tel que des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [59, 60]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont :

- ✓ des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- ✓ des produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.

Néanmoins, le réactif fenton est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation de l'efficacité de traitement.

II.4.4. Procédé photo-fenton

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe(II) et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photo réduction du Fe(III) [61]. La figure II-9 illustre le principe d'action de ce procédé :

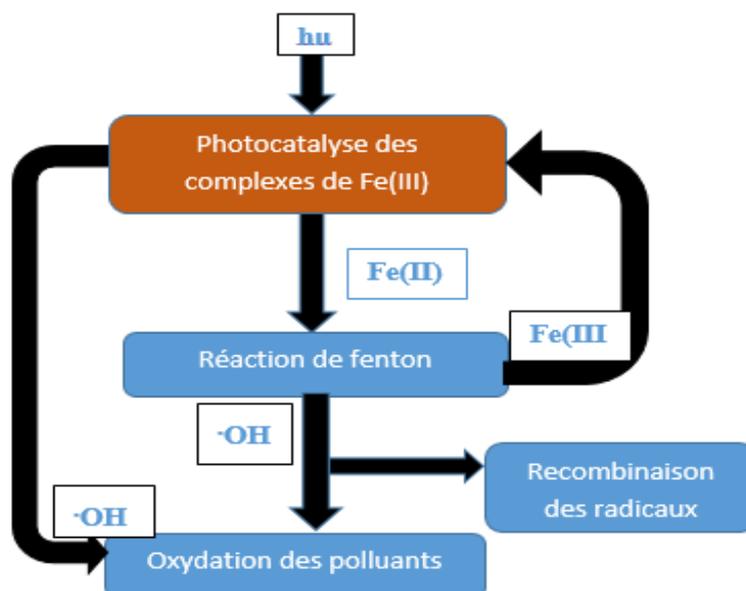


Figure II-9 : Principe du photo-Fenton. [1]

Les équations II-5 et II-6 c'est les équations de photon-fenton ;

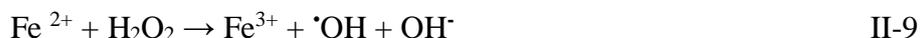


II.4.5. Le procédé électro-Fenton (EF)

Le procédé électro-Fenton génère, in situ, les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique (**figure II-10**). Il est basé sur l'action des radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes et hautement réactives, produits par le biais du réactif de Fenton, qui est généré électro chimiquement. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (Eq.II-7). Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques (Eq.II-8), introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de 10^{-4}M) [62] :

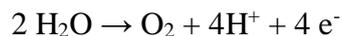


Une fois le réactif de Fenton produit in situ, la réaction classique de Fenton a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux ($\cdot\text{OH}$) suivant la réaction de Fenton [63, 64, 65] :



Les ions Fe(II) consommés par la réaction de fenton II-9 sont régénérés électro catalytiquement par la réaction (II-8). Par conséquent, le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) utilisé dans ce procédé électrochimique est régénéré in situ et par voie catalytique. La disponibilité H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée.

D'après une étude récente l'électro-génération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone graphite en raison de sa surface spécifique très importante par rapport à sa surface physique, due à sa forte porosité [66]. C'est aussi un matériau bon marché et très facile à manipuler. Sur l'anode, il y a l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire réaction II-10 qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par l'électrochimie.



II-10

L'efficacité du procédé électro-Fenton est influencée par divers paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant, concentration du catalyseur, pH du milieu, température, etc.

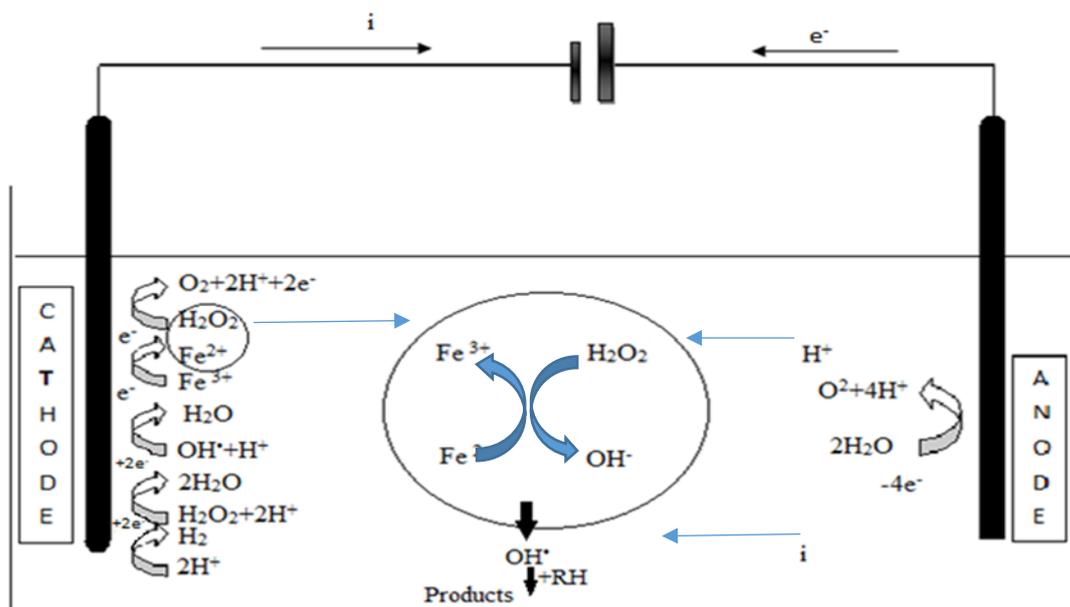


Figure II-10 : Mécanisme réactionnel d'électro fenton.

II.4.6. Oxydation anodique directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse (**figure II-11**)

1^{ère} étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



2^{ème} étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux $\cdot\text{OH}$



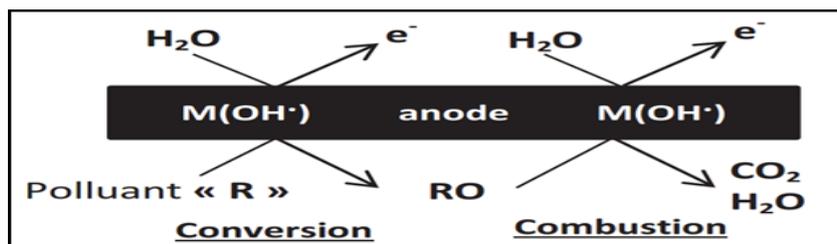


Figure II-11 : Processus d'oxydation directe

- **Intensité du courant** : L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [67]. L'accélération de la vitesse de dégradation des polluants par augmentation du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de la régénération du Fe^{2+} , soit une production plus importante en radicaux $\cdot OH$.
L'élévation du courant électrique accélère la cinétique de minéralisation mais également l'augmentation de la quantité de charge électrique consommée. Elle favorise aussi le dégagement du dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux. [68,69]
- **Nature du catalyseur** : Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Ainsi, une étude pour évaluer l'efficacité des systèmes Fe/H_2O_2 , Co/H_2O_2 et Cu/H_2O_2 sur la minéralisation du bromopyrogallol et sur des effluents de l'industrie du textile a été réalisée [70]. Cette étude a montré que le fer seul se révèle le meilleur catalyseur. Un autre travail a révélé que la vitesse de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine plus lente en présence de Cu^{2+} qu'en présence de Fe^{3+} seul et que l'addition de Cu^{2+} avait augmenté l'efficacité du système Fe^{3+}/H_2O_2 . [71]
- **pH** : L'efficacité du traitement dépend fortement du pH du milieu [72]. Le pH optimal est maintenant bien connu ; il se situe autour de 3. [68]
- **Température** : La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} . Pour des températures variant entre 10 °C à 46 °C, des études ont montré que le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin

d'électrolyse [73]. Mais l'augmentation de la température diminue aussi la solubilité de l'O₂ dans l'eau, ce qui influence la vitesse de production de H₂O₂, et donc une diminution de la cinétique réactionnelle de Fenton.

- **Nature du couple d'électrodes** : Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme. Des électrodes à base de carbone comme feutre de carbone et éponge de carbone, sont très répandus dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro- Fenton [63, 65, 68] car ces électrodes sont simples d'utilisation, moins onéreuses et surtout moins polluantes.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III. Introduction

Ce chapitre présente les matériels et méthodes, le réacteur et le protocole expérimental utilisés pour effectuer l'expérimentale, nous avons commencé par des essais sur des solutions synthétiques du méthyle orange afin d'optimiser les paramètres influents du procédé, par la suite l'application des paramètres optimisés sur un rejet réel de l'industrie de textile chargé du même polluant.

III.1. Matériels utilisés

Le matériel utilisé au cours de cette étude est illustrés dans le **Tableau III-1**. Le tableau rassemble tous le matériels utilisés, et le model ;

Tableau III-1 : Les appareilles utilisés

| Appareils | Model /symbole /intensité |
|---|---------------------------------|
| générateur de courant | Wanptek KPS305D |
| pH mètre | Adwa AD 8000 |
| Agitateur magnétique | Yellow line MSH basic |
| Spectrophotomètre UV -VIS | Thermo GENESYS 10uv |
| DCO mètre | ECO25thermoreactor /MultiDirect |
| DBO mètre | FOC120I cooled incubator |
| Cathode | Graphite C |
| Anode | titane platiné |
| Lampes UV (UV LED, visible, circulaire tubulaire, doublé émergée) | / |

III.2. Les produits chimiques

Les produits utilisés au cours de cette étude sont illustré dans le **Tableau III-2** .Les différents réactifs ont été utilisés sans purification préalable. Le tableau rassemble tous ces produits chimiques, leur provenance, formule chimique ainsi que leur degré de pureté.

Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés

| Nom du produit | La pureté | Formule chimique | Fournisseur | Le role |
|-------------------------|-----------|-------------------------|------------------------|---------------------------|
| Méthylorange | 95% | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ | BIOCHEM Chemopharma | polluant |
| Acide sulfurique | 98% | H_2SO_4 | BIOCHEM Chemopharma | Ajustement du pH |
| Sulfate de sodium | 99,5% | Na_2SO_4 | BIOCHEM Chemopharma | Electrolyte de support |
| Hydroxyde de sodium | 98% | $NaOH$ | BIOCHEM Chemopharma | Ajustement pH |
| Nitrate de sodium, | 99% | $NaNO_3$ | Coprochim Eurl | electrolyte |
| chlorure de sodium, | 99,5% | $NaCl$ | BIOCHEM Chemopharma | electrolyte |
| Sulfate d'argent | 99,5% | Ag_2SO_4 | BIOCHEM Chemopharma | Réactif de miniralisation |
| Dichromate de potassium | 99% | $K_2Cr_2O_7$ | Panreac quimica | Réactif de miniralisation |
| Le sulfate de fer | 98% | $Fe SO_4 7H_2O$ | Fisher sciene | Catalyseur |

III.3. Le couple d'électrodes

➤ La cathode en graphite synthétique (C)

La **figure III-1** montre la cathode en graphite synthétique de même composition que le graphite naturel, est obtenu par la graphitisation (cuisson entre 2 600° et 3 000°C) d'un mélange de coke de pétrole et de brai (bitume) précuit. Il est plus pur (environ 99 % de carbone) que le graphite naturel et offre une meilleure conductivité électrique ainsi qu'une plus grande résistance chimique. [74]



FigureIII-1: La cathode utilisée (graphite C)

➤ **Anode Titane platiné** : Une anode en titane platinée « Ti/Pt » (**figure III-2**) est simplement une anode en titane revêtue d'oxydes de platine ou de platine. Les anodes en titane platinées agissent comme des anodes inertes et sont non consommables et durables. Ces anodes sont insolubles dans l'électrolyte dans les conditions présentées en électrolyse. Contrairement aux anodes en carbone, les anodes en titane platinées ne se corrodent pas pendant le processus de réduction de l'aluminium et ne dégagent pas de CO₂, mais plutôt d'oxygène pur. Certains des avantages des anodes en titane platinées sont :

- Augmentation du débit avec des temps de placage réduits ;
- Réduction ou élimination de processus secondaires, tels que le broyage ;
- La géométrie de l'anode reste constante dans le temps, permettant des résultats de placage optimisés et cohérents ;
- Longue durée de vie ;
- Faible entretien ;
- Économie d'énergie et poids léger. [75]

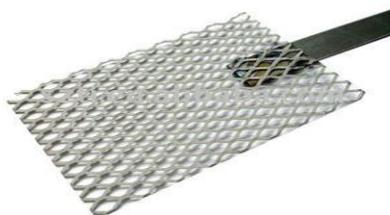


Figure III-2 : Électrode de titane platine

III.4. Dispositif expérimental

La figure III-3 L'installation expérimentale est constituée d'une cellule électrochimique d'un seul compartiment de 250 mL muni de couple électrodes en parallèles d'une distance précise relié à un générateur de courant, et une faible agitation, un pH-mètre pour contrôler et pouvoir assuré $\text{pH} \approx 3$.

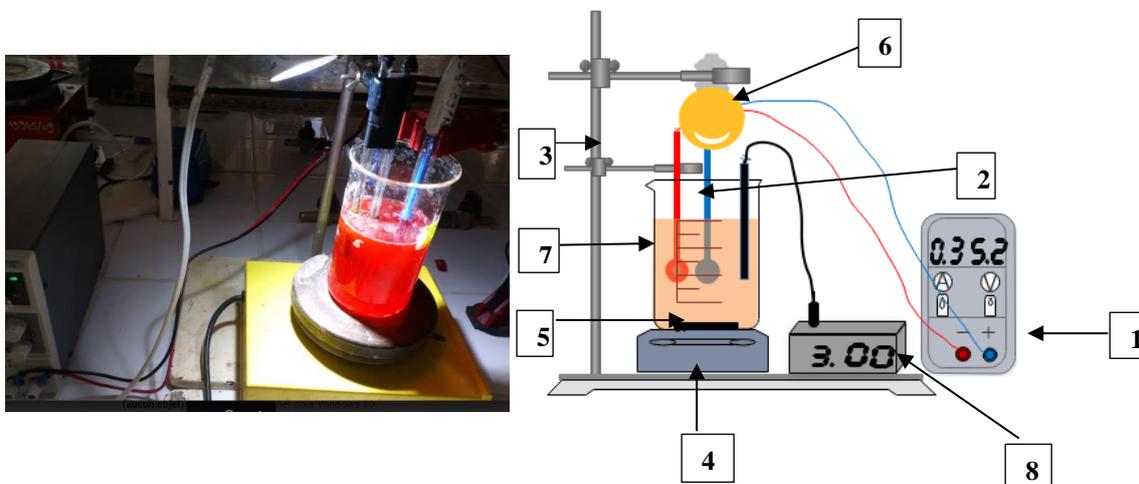


Figure III-3 : Installation expérimentale du procédé électro-photon-fenton.

(1) Générateur de courant ; (2) couple électrodes ; (3) support ; (4) agitateur magnétique ; (5) barreau magnétique ; (6) source de lumière ; (7) cellule électrochimique ; (8) pH mètre

III.5. Procédure expérimentale

La solution mère est préparée par la dissolution de différents poids de méthylorange et 3.5 g de sulfate de sodium dans 1 litre d'eau distillée.

- Nous remplissons notre cellule électrochimique par 250 mL de la solution mère, après nous relierons les deux électrodes à notre générateur de courant, et nous la plaçons sur une plaque d'agitation magnétique.

- Puisque la concentration du catalyseur FeSO_4 influent fortement sur le rendement et l'énergie consommée par le procédé nous avons donc choisi ce paramètre comme étant le premier facteur d'étude.
- Le deuxième facteur est consacré à l'étude de l'effet de l'intensité du courant électrique sur le rendement du procédé mis en œuvre.
- Un troisième facteur influent la dégradation du méthylorange à savoir la nature de l'électrolyte est ensuite définie.
- Le quatrième sera attribué à la concentration de l'électrolyte afin de minimiser l'énergie dissipée.
- Le cinquième facteur est attribué à la concentration du méthylorange car en cherche à traiter le plus de polluant avec le moins d'énergie possible.
- Un sixième facteur vise l'effet de distance inter-électrode sur l'énergie et le rendement du procédé mis en œuvre.
- Le septième facteur est consacré à l'étude de l'effet du barbotage d'oxygène sur le procédé.
- Le dernier facteur, l'effet des lumières incidentes sur le rendement et l'énergie consommée.
- La cinétique et la dégradation du méthylorange a été suivie par spectrophotomètre UV-visible en prenant des échantillons de 3 mL chaque 20 min pendant 2 h (**Figure III-4**).
- La dernière partie de ce travail consiste à traiter un rejet réel, en prenant une solution contaminée d'un colorant textile d'une composition inconnue et on définit ses caractéristiques, après on applique notre procédé avec les paramètres de réaction précédemment choisis, et nous l'analysons le taux d'abattement pour évaluer l'efficacité du procédé.
- Afin de réaliser des analyses reproductibles, il est nécessaire de ne pas bloquer l'agitation au moment du prélèvement des échantillons, pour éviter la condensation de radical dans le réacteur.

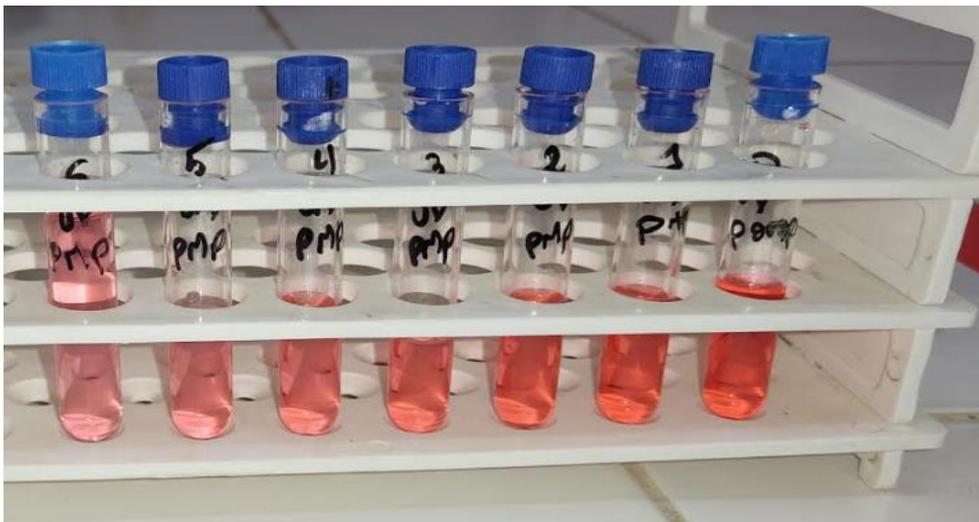


Figure III-4 : Échantillons de 3ml à chaque 20 min pendant 2 h

III.6. Méthodes d'analyses

➤ Spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis)

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 1100 nm [76].

Le spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration du polluant :

$$D_{0\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} l_c \quad \text{III-1}$$

Avec :

$D_{0\lambda}$: L'absorbance

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

I/I_0 : transmittance de la solution (sans unité).

ε_{λ} : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

C : Concentration (mol/L)

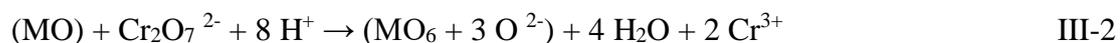
Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre « Thermo GENESYS 10uv » (**Figure III-5**). Les mesures d'absorbance ont été appliquées aux solutions prélevées dans des conditions opératoires bien définies.



Figure III-5 : Spectrophotomètre UV- visible

➤ **Demande chimique en oxygène (DCO) :**

La Demande Chimique en Oxygène est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes. Ces dernières sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures). Composés organiques



Les tubes fermés hermétiquement sont ensuite mis dans un bain sec (réacteur EC025thermoreactor, velp scientifica **figure III-6**) à 150°C pendant 2 heures . La mesure de la DCO est effectuée par un photomètre .



Figure III-6 : Réacteur DCO-mètre

➤ Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau. Il s'agit donc d'une consommation potentielle de l'oxygène par voie biologique. Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradables d'une eau (toute matière organique biodégradable polluante va entraîner une consommation d'O₂) au cours des procédés d'autoépuration. La DBO est mesurée au bout de 5 jours (DBO₅), à 20°C (température favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d'O₂ **figure III-7**) et à l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite). [77]



Figure III-7 : Flacons de DBO₅

➤ **Matière en suspension MES**

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 10 ml des échantillons avec un filtre à 0,45 µm (diamètre des pores) (**figure III-8**), on place le filtre dans une coupelle que l'on laisse sécher pendant 2 heures dans une étuve à 105 °C, puis refroidie dans un dessiccateur pendant 20 minutes (**figure III-9**). La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par : [\[78\]](#)

$$\text{MES } \left(\frac{\text{g}}{\text{l}}\right) = (M_2 - M_1)/0.01 \quad \text{III-3}$$

Avec :

M 1: La masse du filtre avant filtration en mg.

M 2 : La masse du filtre après filtration et s'échange en mg.



Figure III-8 : Montage à filtration des MES



Figure III-9 : Membrane à filtration.

- **La consommation énergétique** : est un paramètre important qui permet de déterminer le coût d'un procédé électrochimique calculé selon la relation III-4.

EEC Energie Electrique Consommé (Wh) est la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre un abattement particulier du méthylorange (III- 4). En d'autres termes, c'est la quantité d'énergie consommée (Wh) pour éliminer une ppm du méthylorange. Ce paramètre est basé sur le temps (t) en heures, le voltage (U) en volt, l'Intensité (I) en A, et l'abattement (ppm).

$$EEC = \frac{I.V.t}{\Delta \text{ abs}} \quad \text{III-4}$$

t : le temps en heure

V : le voltage en volt

I : l'intensité en A

Chapitre IV

Résultats et discussion

Pour suivre l'élimination du MO par électro photon-Fenton (EPF), nous avons étudié l'effet de nouveaux matériaux constituant les électrodes, l'intensité de courant, distance inter-électrodes, nature et concentration d'électrolytes ainsi celle du catalyseur, la concentration du polluant « méthylorange » et le barbotage d'oxygène. L'objectif est de montrer la performance de ce procédé à dégrader les colorants de textiles et de comparer son efficacité par rapport à l'énergie consommée. Nous nous intéressons par la suite à appliquer les conditions optimales sur un rejet réel de textile (Usine de Textile-Blida).

IV.1.Effet de la concentration du FeSO₄

L'effet de la concentration du catalyseur Fe²⁺ sur la cinétique de dégradation a été étudié pour intensité de courant 0.3A, un volume réactionnel de 250mL, à des concentrations de 10 mg/L de Méthylorange et 3,5 g/L de Na₂SO₄, pH 3, et pour une durée de traitement de 2 h.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (IV-1, IV-2), et détaillés sur le tableau IV-1 (annexe)

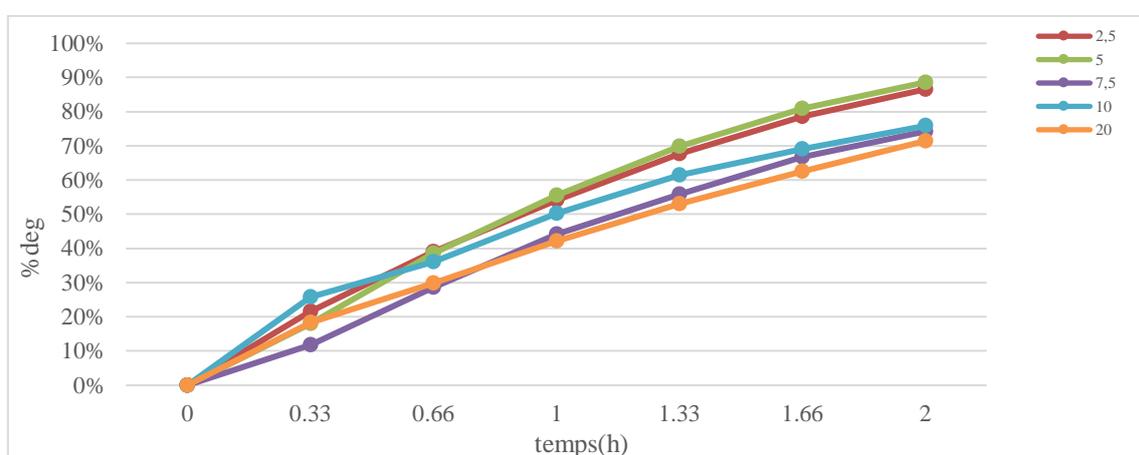


Figure IV-1 : Taux de dégradation du MO en fonction du temps pour les différentes concentrations de FeSO₄ ([MO]= 10 mg/L, [Na₂SO₄]= 3,5 g/L, I=0.3 A, pH =3, d=1 cm).

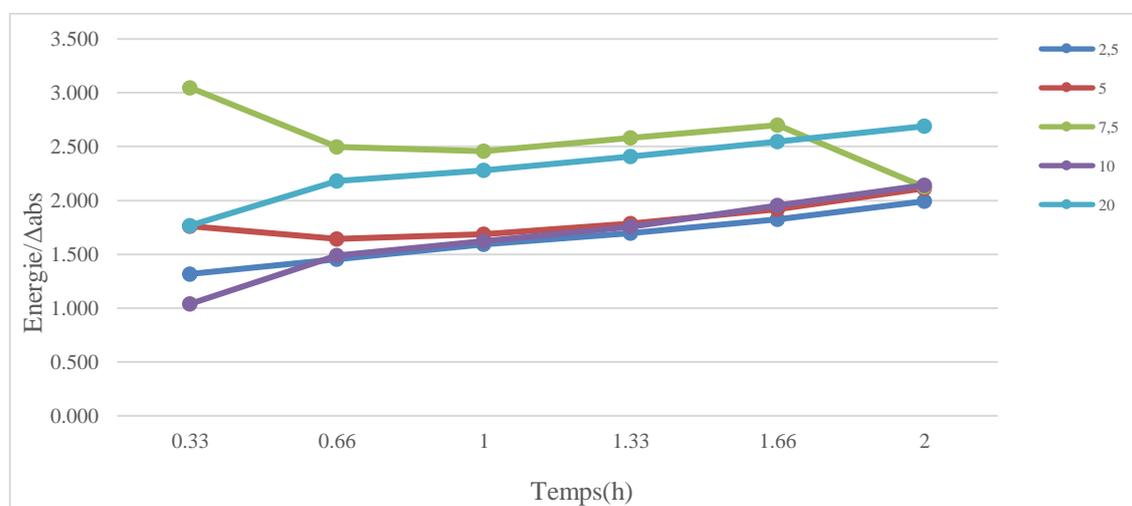


Figure IV-2 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les différentes concentrations de FeSO₄ ([MO]= 10 mg/L, [Na₂SO₄]= 3,5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1 cm).

Les résultats de traitement du MO pour les différentes $[\text{FeSO}_4]$ sont représentés sur le tableau IV-1 suivant :

Tableau IV-1 : Energie consommée/ Δ abs et le taux pour différentes $[\text{FeSO}_4]$

| $[\text{FeSO}_4]$ | Energie/ Δ abs(Wh) | % dégradation |
|-------------------|---------------------------|---------------|
| 2.5 mM | 1.99 | 87% |
| 5 mM | 2.11 | 89% |
| 7.5 mM | 2.12 | 74% |
| 10 mM | 2.14 | 76% |
| 20 mM | 2.69 | 71% |

À partir des deux figures (IV-1, IV-2) on remarque que :

- ✓ Pour la figure IV-1, le procédé à 5 mM en FeSO_4 dégrade mieux le colorant avec un rendement de 89%.
- ✓ La figure IV-2 montre que la concentration catalytique est proportionnelle à la consommation énergétique et le procédé consomme moins d'énergie pour $[\text{FeSO}_4]$ comprise entre 2.5 et 5mM.

On constate que la présence de Fe^{2+} a amélioré l'abattement de dégradation du colorant, selon Zhou et al. [79] en présence de Fe^{2+} , l'élimination du méthyle rouge passe de 45 % à 75 % en 10 min. Wang et al. [80] ont rapporté que Fe^{2+} joue un rôle considérable dans l'élimination de la DCO, avec seulement 0,33 mM du catalyseur Fe^{2+} la minéralisation a augmenté de 19,8 % à 43,1 %.

Cependant, une forte concentration du FeSO_4 ne semble pas jouer un rôle positif dans l'élimination du polluant. Une concentration appropriée en ions ferreux est une condition préalable importante pour le procédé E-F [79]. L'excès de catalyseur va réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ diminuant ainsi la cinétique de dégradation du polluant. Les ions ferreux dans la solution d'électrolyte, lorsqu'ils sont présents en excès, ils pourraient consommer les radicaux hydroxyles et affecter l'étendue de la dégradation [81]. L'interprétation plausible est donnée par une réaction compétitive entre les radicaux hydroxyles et les ions ferreux, ce qui pourrait diminuer la concentration des radicaux hydroxyles comme dans (l'Eq.IV-1). [82,83]



L'équation (IV-1) signifie que l'excès du Fe^{2+} consomme les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, engendre une augmentation des ions Fe^{3+} ce qui diminue d'autant plus l'efficacité de la dégradation. D'après les résultats obtenus, nous constatons que le meilleur compromis est l'utilisation de 5mM de $[\text{FeSO}_4]$ pour une dégradation au maximum de 89% avec cout

énergétique relativement faible (2.11 Wh). Pour cela, 5mM est l'optimum de concentration en ion Fe^{2+} pour la suite de l'expérimentale.

Le Tableau IV-2 représente les travaux ultérieurs sur les concentrations optimales de Fe^{2+} et les rendements d'élimination correspondants du procédé E-F.

Tableau IV-2 : Concentrations optimales en Fe^{2+} du procédé E-F dans diverses études. [84]

| polluant | Electrodes | conditions | [Fe ²⁺] | % | référence |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------|------|-----------|
| o-chlorophenol | Stainles steel-Pt gaze | [polluant]=80mg/L I=60mA T=60min | 2mg/L | 40.4 | [91] |
| eaux usées des teintures | Pt-pan- fibre de carbone basé activé | I=3.2mA/cm ² d'O ₂ =150cm ³ /min pH=3 T=20 ⁰ | 2mM | 75 | [66] |
| Méthyle rouge | Graphite PTFE- Pt | pH=3.0, [Na ₂ SO ₄]=0.1M [polluant]=100mg/LO ₂ =0.4 L/min | 0.25mM | 75 | [30] |
| Jaune FCF | RVC — P | [polluant]=0.2mM [Na ₂ SO ₄]=0.05M pH=3 | 0.1 mM | 100 | [25] |
| Acide rouge 14 | RuO ₂ /Ti — ACF | [polluant]=200mg/L [Na ₂ SO ₄]=0.05M pH=3 | 1 mM | 68.2 | [51] |
| eaux usées des teintures | Graphite — Pt/Ti | pH=3 O ₂ =0.3L/min I== 68 A/m ² | 15mM | 70 | [55] |

IV.2. Effet de l'intensité du courant électrique

Le courant appliqué est la force motrice de la réduction de l'oxygène conduisant à la génération de peroxyde d'hydrogène à la cathode. Plus haute le courant appliqué augmente le quantum de peroxyde d'hydrogène produit, augmentant ainsi le nombre de radicaux hydroxyles générés dans le milieu électrolytique, qui sont très réactifs et responsables de la dégradation. [81]

L'effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation a été étudié pour les intensités de 0.1, 0.3 et 0.5 A. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures (IV-3, IV-4), et détaillés sur le tableau IV-2 (annexe)

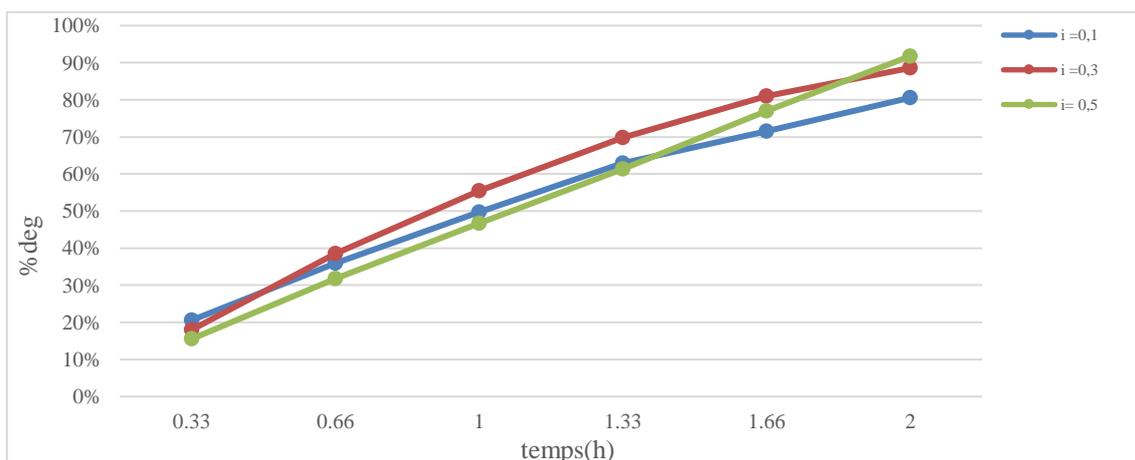


Figure IV-3 : Taux de dégradation en fonction du temps pour les différentes intensités. ([MO]= 10mg/L, [Na₂SO₄]= 3,5g/L, I= [0.1, 0.3, 0.5] A, pH 3, d=1 cm).

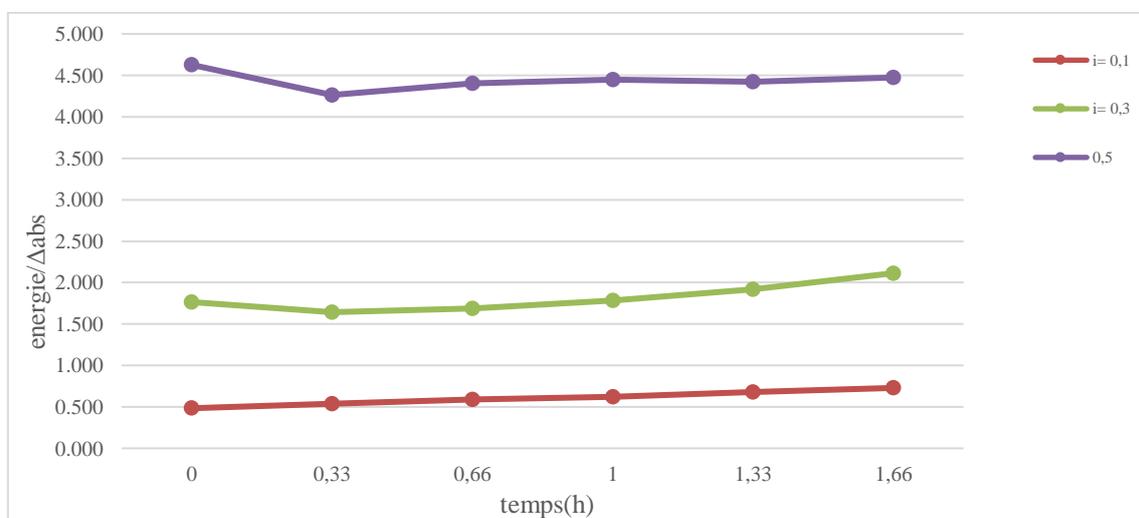


Figure IV-4 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les différentes intensités. ([MO]= 10mg/L, [Na₂SO₄]= 3,5g/L, I= [0.1, 0.3, 0.5] A, pH 3, d=1 cm).

Les résultats de traitement du MO pour les différentes intensités sont représentés sur le tableau IV-3 suivant :

Tableau IV-3 : Energie consommée/ Δ abs et le taux pour les différentes intensités I

| Intensités A | Energie / Δ abs(Wh) | % dégradation |
|--------------|----------------------------|---------------|
| I=0.1 | 0,729 | 81% |
| I=0.3 | 2,113 | 89% |
| I=0.5 | 4,472 | 92% |

D'après figures (IV-4, IV-5), nous remarquons que :

- ✓ le meilleur abattement de dégradation est obtenu avec l'intensité de 0.5A.
- ✓ à 0.3A le système consomme un peu plus d'énergie qu'à 0.1A mais le taux de dégradation a augmenté de 8%.
- ✓ Au-delà de 0.3A on remarque une surconsommation énergétique (le double) avec un rendement presque constant.
- ✓ L'augmentation de l'intensité du courant de 0.1 à 0.5 A est suivie d'une augmentation du taux d'abattement ainsi que l'énergie consommée. D'après Wang et al [85] ; le rendement de traitement augmente en fonction de l'intensité de courant et ce dernier est proportionnel à la surproduction des radicaux $\cdot\text{OH}$ générés.

La densité de courant appliquée plus élevée signifie une tension appliquée plus élevée sur le système électrochimique. Également plus élevé l'électro-régénération d'ions ferreux à partir d'ions ferriques (Eq. IV-2) ; un courant croissant augmente l'efficacité des réactions en chaîne de Fenton. [80]



Lorsque l'intensité de courant augmente, le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue, D'après Zhang [86] l'efficacité de l'E-Fenton sera moindre à une densité de courant plus élevée. Ceci est dû aux réactions compétitives des électrodes dans la cellule électrolytique.

La décharge d'oxygène à l'anode (Eq.IV-4) et le dégagement d'hydrogène à la cathode (Eq.IV-5) se produit à un courant plus élevé. Ces réactions inhibent les réactions principales telles que les réactions (Eq.IV-3) et (Eq.IV-2), ce qui conduit à une diminution de l'efficacité du procédé Electro Fenton.



En se basant sur les résultats ci-dessus, nous constatons que 0.3A est l'intensité la plus efficace pour notre procédé, par conséquent nous fixons le générateur à 0.3A pour la suite des expériences,

Les densités de courant optimales et les efficacités d'élimination correspondantes du procédé E-Fenton sont indiquées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation du BB41. [87]

| I (mA) | Abat COT %2h | AbatCOT%8h |
|--------|--------------|------------|
| 75 | 55.5 | 84.3 |
| 150 | 65.4 | 91.7 |
| 225 | 76.6 | 95.4 |
| 300 | 80.1 | 96.7 |
| 375 | 80.2 | 95.5 |
| 400 | 82.4 | 94.4 |

IV.3.Effet de la nature d'électrolyte support

L'électrolyte améliore la conductivité de la solution et accélère le transfert d'électrons, bénéficiant ainsi à la réaction E-Fenton. En particulier pour les solutions à faible conductivité. [88]

Afin de vérifier l'influence de la nature d'électrolyte sur le procédé, nous avons supposées 3 types de ce dernier ayant le même cation Na^+ , NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 à des concentrations de 3,5g/L, un volume réactionnel de 250ml, à des concentrations de 10 mg/L de MO, une intensité de courant 0.3A et distance inter-électrode 1cm, pH 3 et une durée de traitement de 2 h.

Les résultats sont exprimés sur les Figures (IV-5, IV-6) et le tableau IV-3 (annexe).

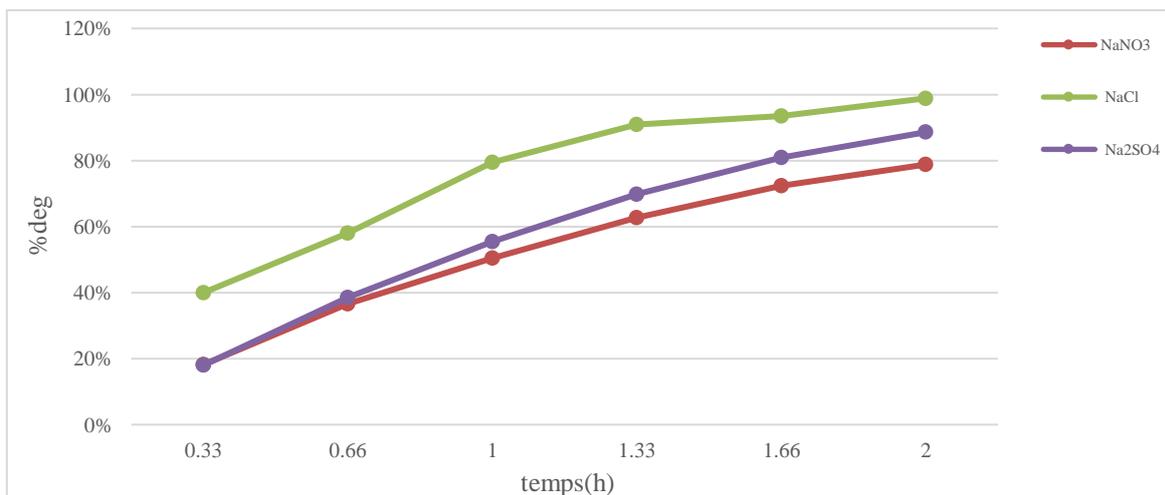


Figure IV-5 : Taux de dégradation en fonction du temps pour les [3 électrolytes]=3.5g/L ([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm).

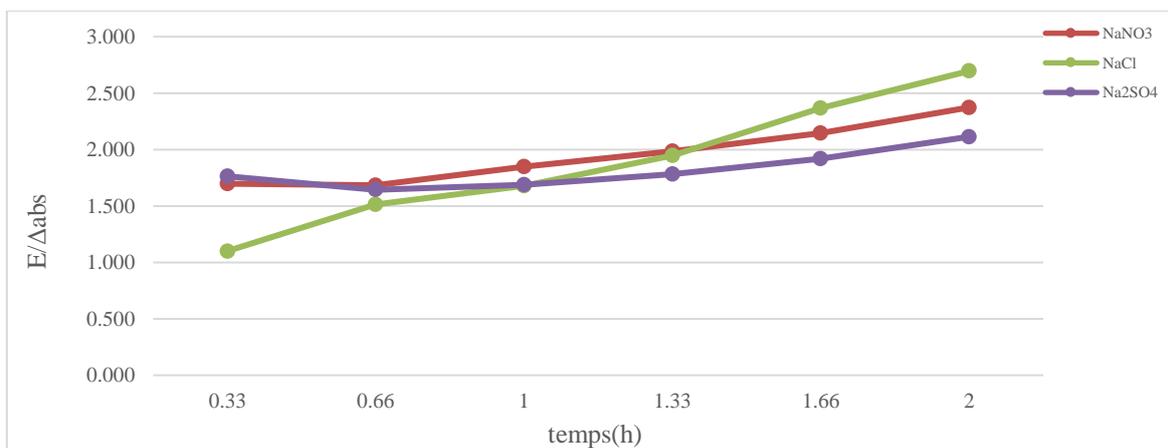


Figure IV-6 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps pour les [3 électrolytes]=3.5g/L.([MO]= 10mg/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm).

Les résultats de traitement du MO pour les différents électrolytes sont représentés sur le tableau IV-5 suivant :

Tableau IV- 5 : Energie consommée/ Δ abs et le taux de dégradation pour différentes électrolytes

| électrolytes | Energie/ Δ abs (Wh) | % dégradation |
|---------------------------------|----------------------------|---------------|
| NaNO ₃ | 2,373 | 79% |
| NaCl | 2,696 | 99% |
| Na ₂ SO ₄ | 2,113 | 89% |

Les figure IV-5 et figure IV-6 montrent que :

- ✓ Une dégradation totale du colorant avec l'électrolyte NaCl, et quasi-totale (99%) par rapport à Na₂SO₄.
- ✓ le procédé consomme moins d'énergie avec l'électrolyte Na₂SO₄.

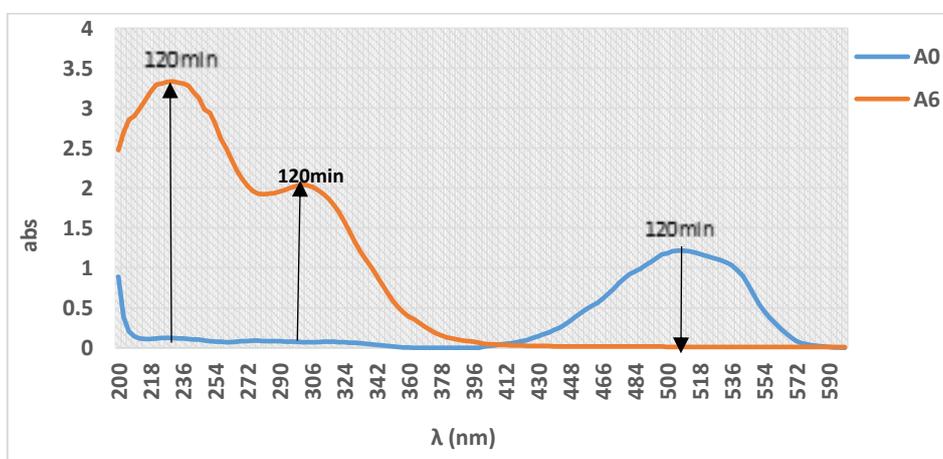


Figure IV-7 : Spectre d'absorbance de dégradation du MO avec l'électrolyte NaCl ([MO]= 10 mg/L, [NaCl]= 3,5 g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm)

D'après les résultats enregistrés lors de cette électrolyse, on constate que pour le NaCl nous avons 99% de dégradation, avec formation de deux sous-produits d'oxydation suivant le spectre $A(\lambda)$ à $\lambda=230\text{nm}$, $\lambda=300\text{nm}$ (voir figure IV-7), qui peuvent être nocifs au matériel et l'environnement. Ce qui nous oblige à l'éliminer du choix d'électrolyte.

Pour les deux autres, on remarque qu'avec Na_2SO_4 on consomme moins d'énergie qu'avec NaNO_3 , Ce résultat concorde avec les travaux d'El-Desoky et al [89]. Qui ont observé que la dégradation de la matière organique est plus rapide dans des solutions contenant Na_2SO_4 , et que ceci peut être dû à l'augmentation de la conductivité du milieu. De plus, l'efficacité de Na_2SO_4 peut être associée à la génération du peroxydisulfate [90, 91]. Ce dernier est un agent oxydant puissant qui peut améliorer l'efficacité du procédé (Eq.IV-6).



Par ailleurs, comparés aux autres anions, l'efficacité de Na_2SO_4 est due à la grande conductivité de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) qui permet un meilleur transfert des charges. En conséquence, Na_2SO_4 a été choisi comme l'électrolyte optimal pour le reste de l'étude expérimentale.

IV.4.Effet de la concentration d'électrolyte

Il est donc intéressant d'étudier l'effet de concentration d'électrolyte sur le rendement et la consommation énergétique. De plus, selon sa nature et sa concentration, l'électrolyte utilisé peut intervenir dans le processus de dégradation en raison de la formation possible des produits secondaires qui pourraient améliorer ou réduire l'efficacité du système. [92]

L'influence du sel a été étudiée en faisant varier sa concentration de 2 à 5g/L de notre électrolyte préalablement optimiser, dans un volume réactionnel de 250ml, a concentrations de 10 mg/L de MO, pH 3, $I=0.3\text{A}$, $d=1\text{cm}$ et la durée de traitement à 2h.

Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures (IV-8, IV-9), et détaillées sur le tableau IV-455 (annexe)

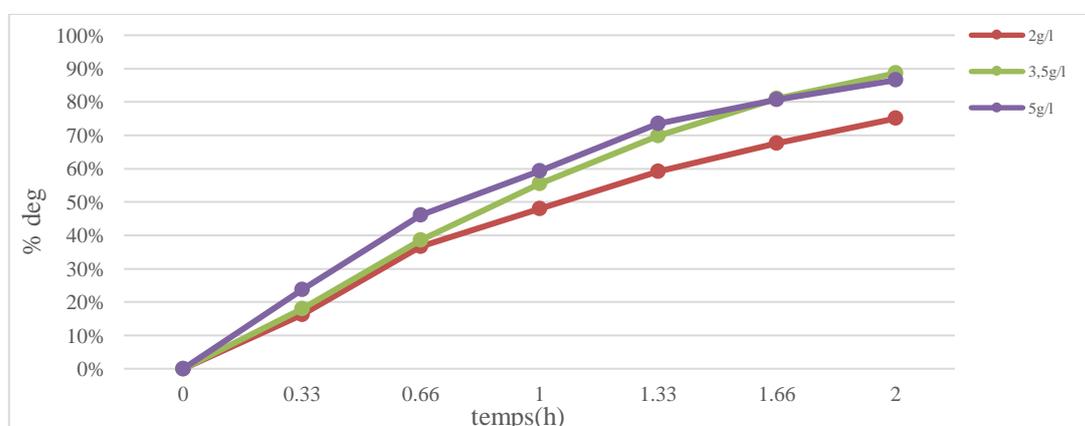


Figure IV- 8 : Taux de dégradation en fonction du temps avec différentes $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 2, 3.5, 5\text{g/L}$ ($[\text{MO}]= 10\text{mg/L}$, $I=0.3\text{A}$, pH 3, $d=1\text{ cm}$).

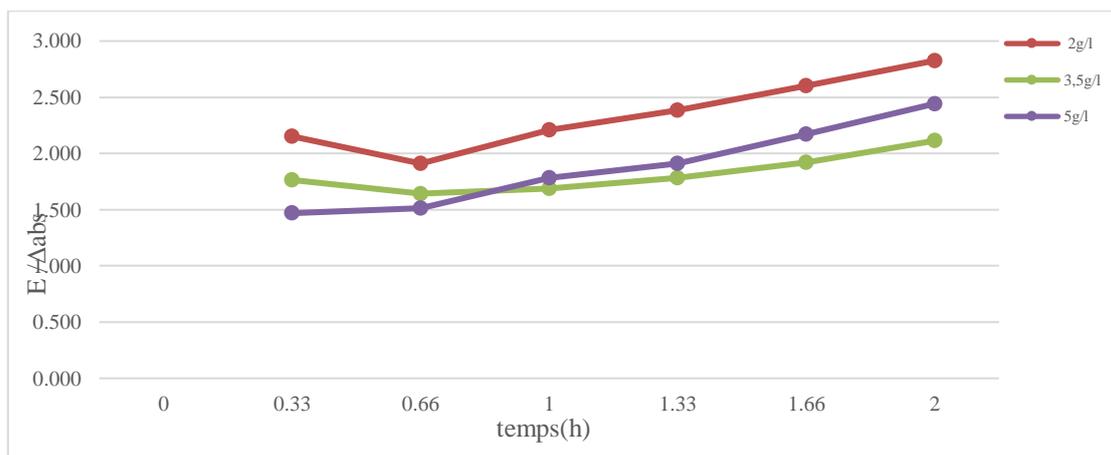


Figure IV-9 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps avec différentes $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 2, 3.5, 5\text{g/L}$ ($[\text{MO}]= 10\text{mg/L}$, $I=0.3\text{A}$, $\text{pH } 3$, $d=1\text{ cm}$).

L'efficacité de traitement du MO pour les différentes concentrations en électrolyte sont données sur le tableau IV-6 suivant :

Tableau IV-6 : Energie consommée/ Δ abs et le taux de dégradation pour différentes concentration en électrolyte.

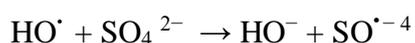
| $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ | Energie/ Δ abs (Wh) | % dégradation |
|----------------------------|----------------------------|---------------|
| 2g/L | 2,826 | 75% |
| 3.5g/L | 2,113 | 89% |
| 5g/L | 2,442 | 87% |

D'après ces résultats on remarque :

- ✓ Selon la figure IV-8 l'électrolyte à 3.5g/L présente le taux dégradation le plus élevé
- ✓ Et pour la figure IV-9 l'électrolyte à 3.5g/L celui qui consommé moins d'énergie.

L'augmentation de la concentration d'électrolyte augmente la conductivité de la solution 'mobilité réactionnelle' ce qui améliore l'efficacité de traitement. Zhou et al. [79] ont rapporté qu'une concentration plus élevée de Na_2SO_4 a conduit à une densité de courant plus élevée, ce qui a entraîné une production plus rapide et plus importante de peroxyde d'hydrogène et augmente l'efficacité du système E-Fenton.

En revanche, pour des concentrations en sel comprises entre 3,5 et 5 g/L, l'augmentation énergétique est de 2,113 à 2,442 Wh, mais l'efficacité d'élimination décroît de 2% de ce fait la concentration d'électrolyte affecte également l'efficacité de processus E-F, également auteurs [84] ont remarqué une baisse significative de l'efficacité du système à concentration de 0,2 M de Na_2SO_4 . Cela peut être dû à la consommation du radical hydroxyle généré par une teneur élevée en SO_4^{2-} (Eq.IV-7). [79]



IV-7

De ce fait, pour les conditions considérées, durant notre électrolyse, nous pouvons considérer 3,5 g/L, comme la concentration optimale en Na_2SO_4 pour la suite de l'expérimentale.

IV.5.Effet de la concentration du polluant

Pour étudier l'influence de la concentration initiale du colorant (MO) sur son élimination par le procédé EF, nous avons suivi la cinétique de dégradation d'une série d'expériences menée avec des concentrations variant de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70mg/L (ppm), un volume réactionnel de 250mL, une intensité de courant 0.3A et distance inter-électrode 1cm, pH 3 et une durée de traitement de 2 h.

Les résultats sont exprimés sur les figures (IV-10, IV-11) et le tableau IV-5 (annexe).

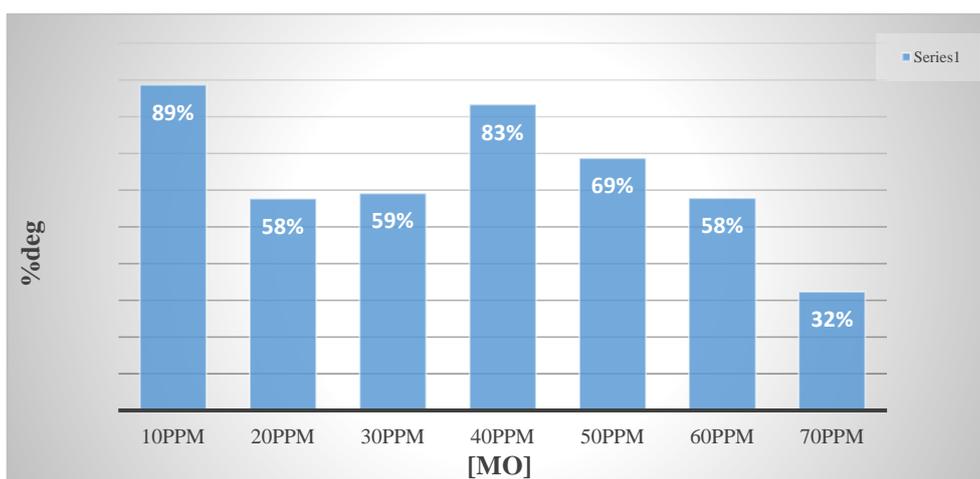


Figure IV-10 : Taux de dégradation en fonction du temps pour différentes [MO]. ([MO]=10,20,30,40,50,60,70mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ =3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm).

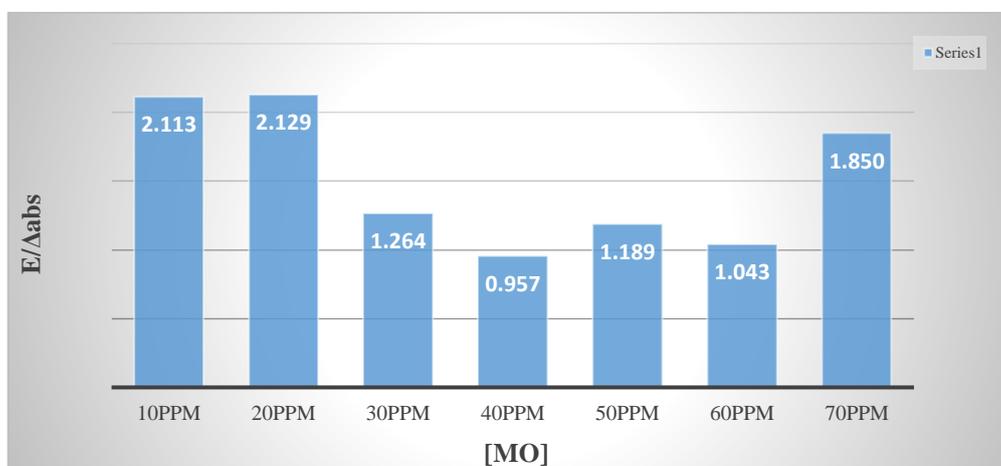


Figure IV-11 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps à différentes [MO]. ([MO]= 10, 20, 30,40, 50, 60,70mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ = 3.5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1cm).

Les résultats de traitement du MO pour différentes concentrations de ce dernier sont représentés sur le tableau IV-7 suivant :

Tableau IV- 7 : l'énergie consommée/ Δ abs et taux de dégradation pour différentes concentration du MO

| [MO] | Energie/ Δ abs (Wh) | % dégradation |
|--------|----------------------------|---------------|
| 10mg/L | 2,113 | 89% |
| 20mg/L | 2,129 | 58% |
| 30mg/L | 1,264 | 59% |
| 40mg/L | 0,957 | 83% |
| 50mg/L | 1,189 | 69% |
| 60mg/L | 1,043 | 58% |
| 70mg/L | 1,850 | 32% |

On remarque que :

- ✓ Selon la figure IV-10 le procédé arrive à son optimum 'maximum' avec un rendement de 83% lorsque la concentration atteint 40mg/L .
- ✓ Pour la figure IV-11 la consommation d'énergie décroît pour atteindre l'optimum 'minimum' lorsque la concentration du colorant est égale à 40ppm.

On suggère que le procédé nécessite plus grandes quantités d'oxydants pour la dégradation, ce qui explique l'augmentation de la consommation d'énergie, cela concorde avec les travaux de Zhou et al. [79] qui ont rapporté que dans le procédé électro-Fenton, avec des augmentations de la concentration initiale de rouge de méthyle, l'élimination et l'efficacité du système diminue.

Selon la littérature, pour des faibles concentrations en polluant, les sites actifs nécessaires pour l'électrolyse de l'eau à l'anode demeurent libres. La quantité des radicaux hydroxyles produite dans ce cas est suffisante pour avoir une oxydation complète du polluant [93]. Cependant, des fortes concentrations de polluant facilitent l'encombrement des électrodes ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du procédé. [94]

Notre procédé EF enregistre une efficacité plus importante à 40mg/L, un maximum de produit traité avec moins d'énergie possible. De là, la suite des expériences sera effectuée à une concentration de 40mg/L du MO.

IV.6. Effet de la Distance entre les électrodes

Dans le procédé E-Fenton, la distance entre les électrodes est un autre facteur important qui affecte l'élimination des colorants. Une forte densité de courant accroît avec une faible distance inter-électrodes.

Pour cela, nous avons proposées trois distances inter électrodes 1, 2 et 3 cm avec un volume réactionnel de 250ml, à 40 mg/L de MO et 3,5 g/L de Na_2SO_4 , une intensité de courant 0.3A à pH 3 et une durée de traitement de 2 h.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (IV-12, IV-13), et détaillées sur le tableau IV-6 (annexe).

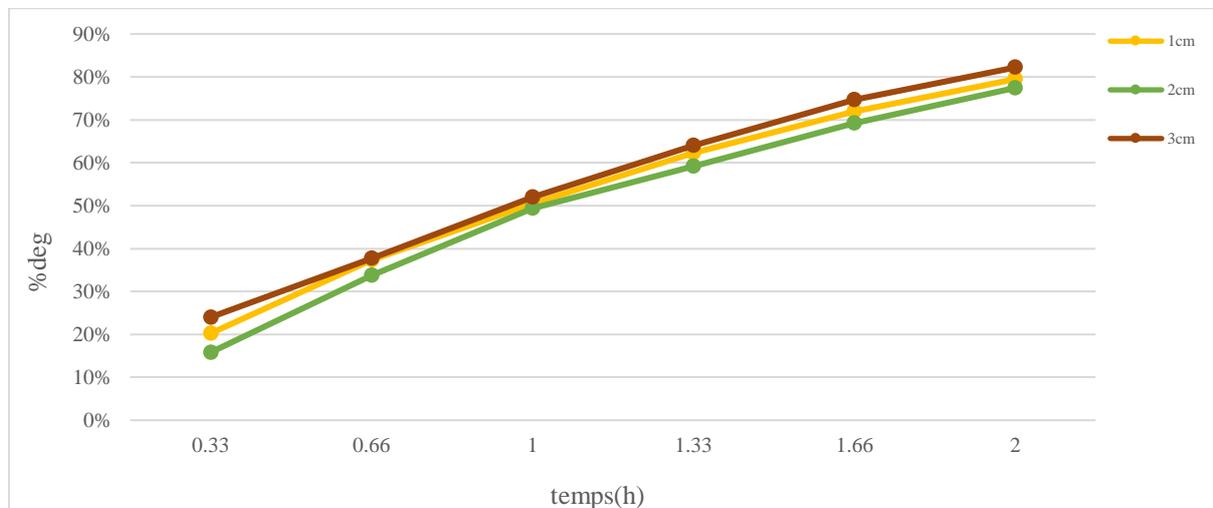


Figure IV-12 : Taux de dégradation en fonction du temps à différentes distance inter-électrodes ($[\text{MO}] = 40\text{mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 3.5\text{g/L}$, $I = 0.3\text{A}$, pH 3, $d = 1, 2, 3\text{cm}$).

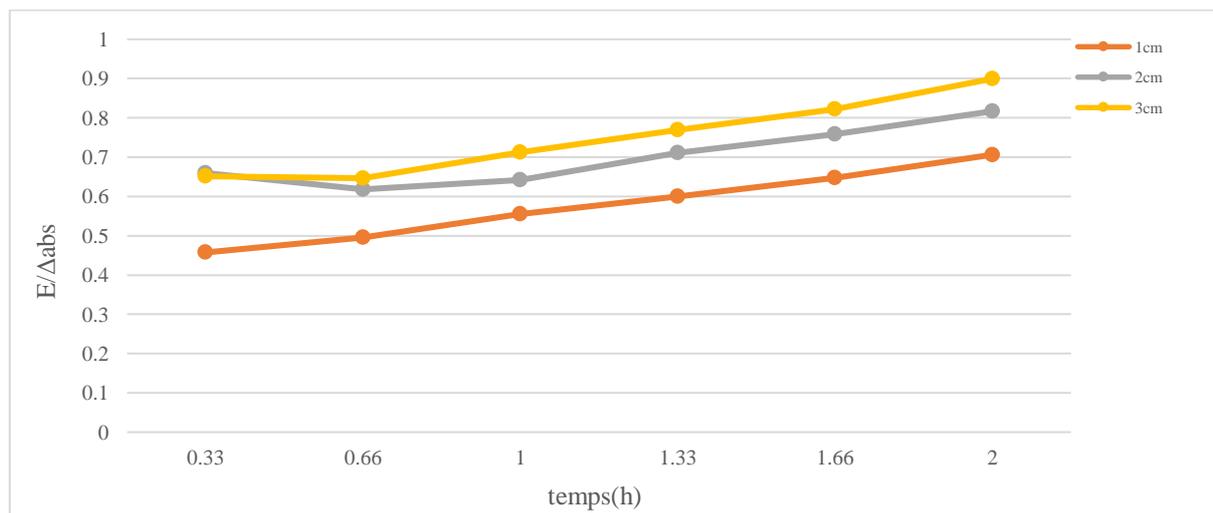


Figure IV-13 : Energie consommée par rapport Δabs en fonction du temps à différentes distances inter-électrodes ($[\text{MO}] = 40\text{mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 3.5\text{g/L}$, $I = 0.3\text{A}$, pH 3, $d = [1, 2, 3]\text{cm}$).

Les résultats de traitement du MO pour différentes distances inter-électrodes sont représentés sur le tableau IV-8 suivant :

Tableau IV-8 : Taux dégradation et l'énergie consommée par le procédé a différentes distances.

| Distance inter-électrodes | Energie/ Δ abs (Wh) | % dégradation |
|---------------------------|----------------------------|---------------|
| 1cm | 0,706 | 83% |
| 2cm | 0,817 | 77% |
| 3cm | 0,900 | 82% |

Les figures IV-12 et IV-13, montrent que :

- ✓ La distance inter-électrodes de 1cm représente un taux de dégradation du colorant le plus élevé.
- ✓ On passant de 1 cm à 3 cm on constate une augmentation de la consommation énergétique.

Par ailleurs, lorsque cette distance augmente, la résistance de milieu augmente, ce qui a pour conséquence une augmentation très importante de la consommation d'énergie.

La constant de la cellule électrochimique ou bien la résistivité de la cellule c'est le rapport de la distance entre les électrodes (l) et de la surface (A) des pôles, représenté par la relation IV-8.

$$k = \frac{l}{A} \quad \text{IV-8}$$

K = constante de cellule (cm^{-1})

l = distance entre les électrodes (cm)

A = surface effective de contact des électrodes avec l'électrolyte (cm^2)

D'après la relation IV-8, nous constatons une relation proportionnelle entre la résistivité de la cellule et la distance entre les électrodes, et donc plus la distance est grande, plus la cellule est résistive, et plus la réaction est lente. [95]

L'espacement entre les électrodes influe sur le voltage nécessaire au passage du courant dans le milieu à traiter. La diminution de la distance entre les électrodes entraîne une diminution de la chute ohmique à travers l'électrolyte puis une diminution équivalente de la tension de la cellule et de la consommation d'énergie [96]. Modirshahla et al. [97] et Kamara [98] ont déterminé, que plus l'espacement entre les électrodes est faible, meilleur est l'élimination du polluant.

D'après les résultats obtenus nous remarquons que la meilleure distance entre les deux électrodes est de 1cm avec un rendement de dégradation le plus élevé et une consommation énergétique relativement faible. Pour cela, 1 cm sera pris comme la distance inter-électrodes optimale pour le reste des expériences.

IV.7. Effet du barbotage d'oxygène

Cette partie vise à déterminer l'influence du barbotage d'oxygène sur la cinétique de dégradation et l'énergie consommée durant le traitement du MO par le procédé E-Fenton.

Afin de vérifier cette effet, dans une cellule d'un volume réactionnel de 250ml, une concentration 40 mg/L de MO, une intensité de courant 0.3A et distance inter-électrodes 1cm, pH 3, avec en plus un barbotage d'O₂ à l'aide d'une pompe utilisée dans les aquariums et qui permet le pompage de l'air, a un faible débit pour ne pas perturber les réactions du procédé, pour une durée de traitement de 2 h.

Les résultats sont exprimés sur les figures (IV-14, IV-15), et le tableau IV-7 (annexe) :

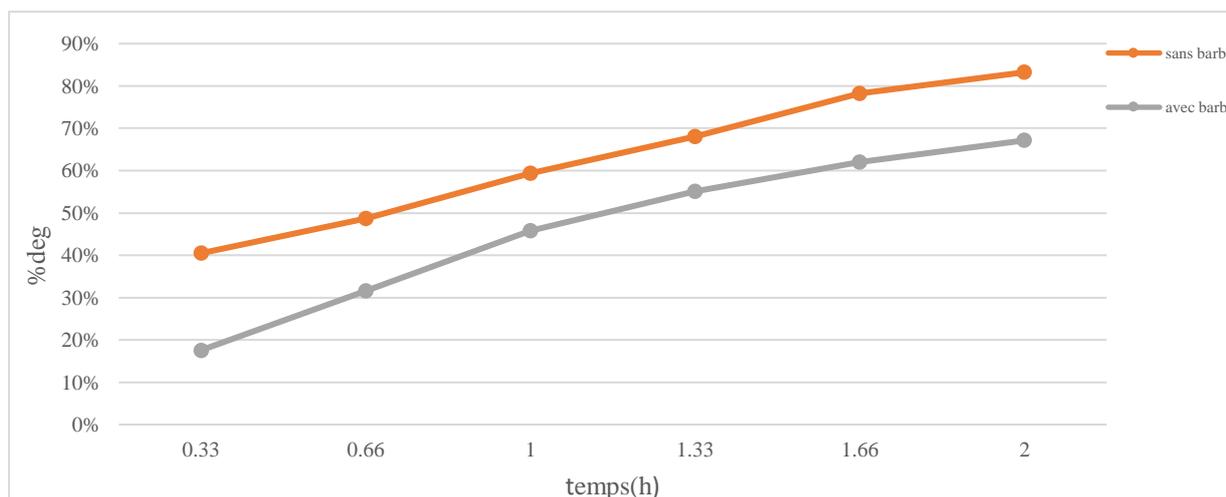


Figure IV-14 : Taux de dégradation en fonction du temps avec et sans barbotage ([MO]= 40mg/L, [Na₂SO₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm).

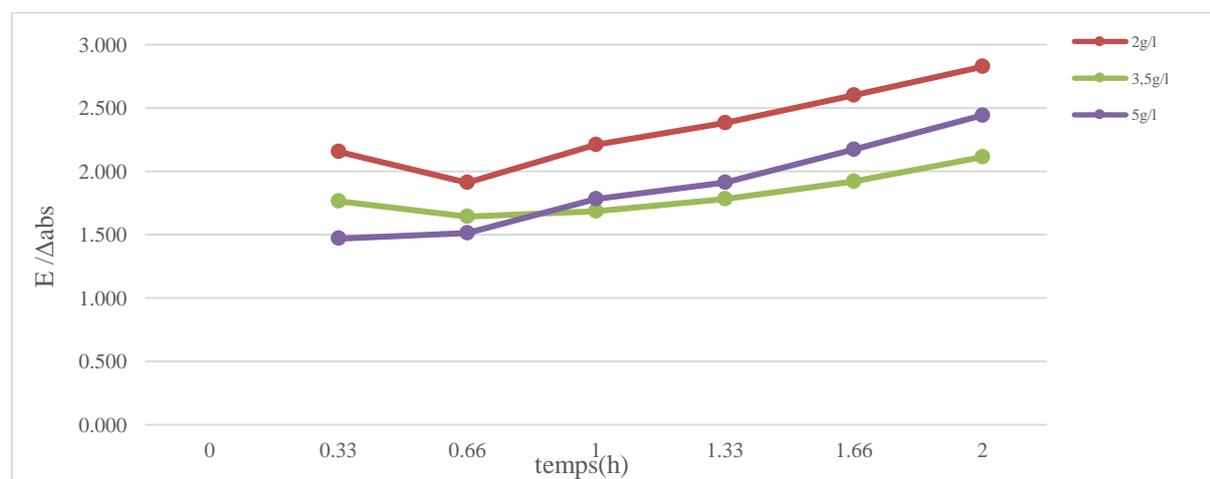


Figure IV-15 : Energie consommée par rapport Δ abs en fonction du temps ([MO]= 40 mg/L, [Na₂SO₄]= 3,5 g/L, I= 0.3A, pH 3, d=1 cm)

Les résultats de traitement du MO en présence et en absence du barbotage sont représentés sur le tableau IV-9 suivant :

Tableau IV-9 : Taux de dégradation et énergie consommée par rapport Δ abs avec et sans barbotage du procédé

| Barbotage | Energie / Δ abs(Wh) | % dégradation |
|-----------|----------------------------|---------------|
| Sans | 0,9574 | 83% |
| Avec | 0,9043 | 67% |

Les résultats illustrés sur les figures (IV-14, IV-15) montrent que :

- ✓ La figure IV-14 le procédé dégrade mieux le colorant en absence du barbotage
- ✓ La figure IV-15 La consommation d'énergie un peu plus élevée en absence du barbotage

Les résultats enregistrés montrent que le système consomme moins d'énergie avec un taux de dégradation important lorsque le traitement EF s'effectue sans barbotage.

Ce qui signifie que le barbotage entrave la cinétique de la réaction par le phénomène d'électroflottation ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du procédé. Donc on propose d'anticiper le procédé par l'injection l'oxygène pure.

IV.8. Effet de l'irradiation lumineuse

La combinaison des rayonnements entre EF et photocatalyse, connue sous le nom de processus électro photo-Fenton, produit plus de radicaux hydroxyles, et par conséquent, il accélère la minéralisation des polluants organiques. [99]

A ce stade nous allons voir l'influence de l'électro photon-fenton (EPF) sur le rendement de traitement et l'énergie consommée par le procédé.

Des expériences sont réalisées à l'aide des lampes à UV et visible de longueurs d'ondes et puissances différentes. Les lampes placées à une distance de 10 cm du montage électrochimique. Un test solaire est effectué, on exposant la même cellule directement à la lumière du soleil. Le passage a été effectué de 11h30 à 13h30.

Pour réaliser cette effet nous avons fixés les paramètres préalablement optimisées, un volume réactionnel de 250ml, 40 mg/L du MO, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=3,5\text{g/L}$ une intensité de courant 0.3A et distance inter-électrodes 1cm, pH 3, et la durée de traitement de 2 h.

Les résultats sont exprimés sur les figures (IV-16, IV-17), tableau IV-8 (annexe).

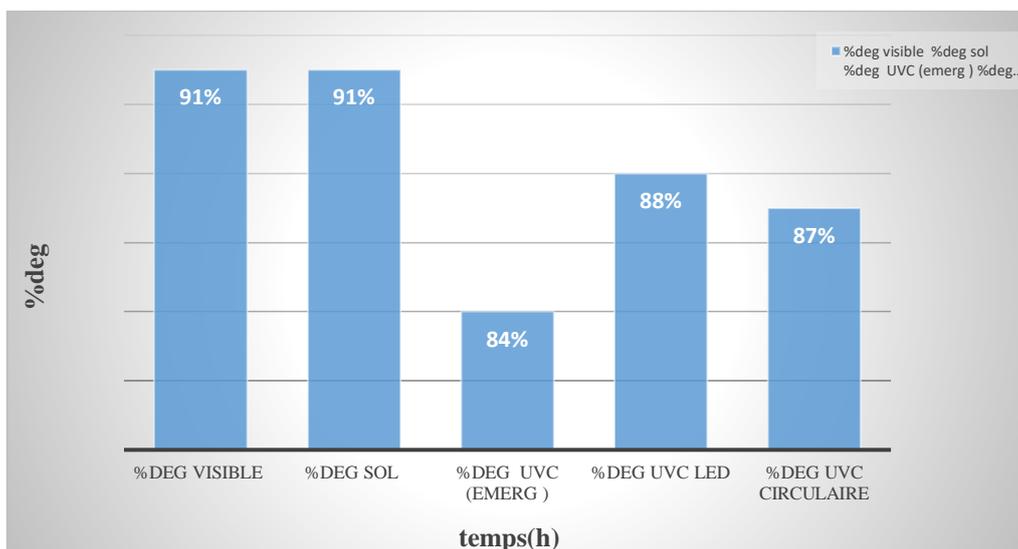


Figure IV-16 : Histogramme du taux de dégradation en fonction du temps pour différentes lumières ($[MO]=40\text{mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=3.5\text{g/L}$, $I=0.3\text{A}$, $\text{pH}=3$, $d=1\text{ cm}$).

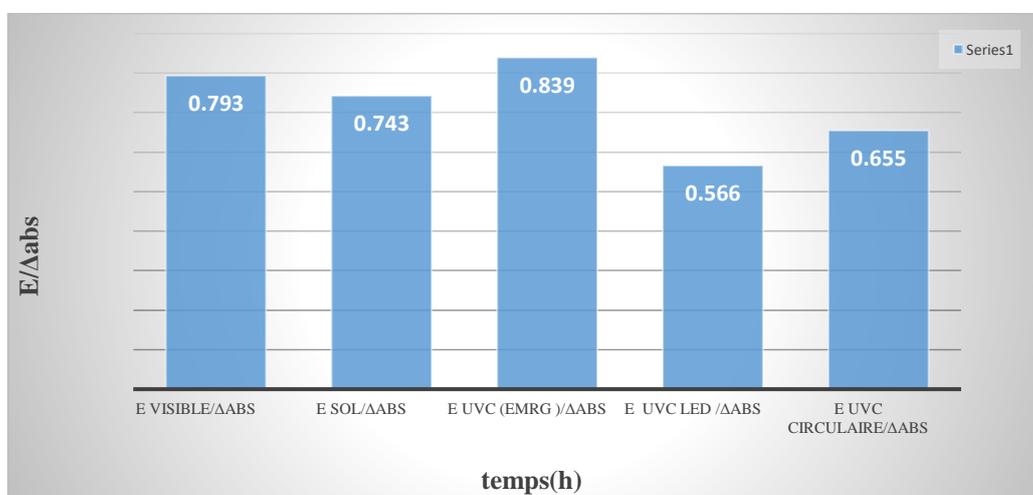


Figure IV-17 : Histogramme d'énergie consommée par rapport $\Delta\text{ abs}$ en fonction du temps avec différentes lumières ($[MO]=40\text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=3,5\text{ g/L}$, $I=0.3\text{A}$, $\text{pH}3$, $d=1\text{ cm}$)

Les résultats de traitement du MO pour les différentes irradiations lumineuses sont représentés sur le tableau IV-10 suivant :

Tableau IV-10 : Taux de dégradation et énergie consommée avec différentes lumières d'irradiations.

| lumières | Energie / Δ abs (Wh) | % dégradation |
|-------------------------|-----------------------------|---------------|
| Procédé à l'ombre | 0,957 | 83% |
| visible | 0,767 | 91% |
| solaire | 0,715 | 91% |
| UV émergée | 0,778 | 84% |
| UV LED | 0,558 | 88% |
| UV Circulaire tubulaire | 0,658 | 87% |

On remarque que :

- ✓ La figure IV-16 les lumières visible et solaire représente les taux de dégradation les plus élevés (91%).
- ✓ Les résultats du tableau IV-10 montrent que la présence d'irradiation a une influence positive sur le procédé
- ✓ Selon la figure IV-17 l'irradiation par UV LED consomme moins d'énergie durant le traitement.

On suggère que la lumière agit dans la production des radicaux hydroxyles, la régénération du catalyseur EF. Le booste du traitement électro-Fenton en présence d'irradiation lumineuse est due à la régénération de Fe^{2+} suivant (l'Eq.IV-9). [100]



Le rayonnement UV favorise la régénération photochimique des ions ferreux par photo-réduction des ions ferriques et produit plus quantité d' $\cdot OH$ [100]. Un autre effet possible de la lumière UV est la génération du $\cdot OH$ de la photolyse directe du peroxyde d'hydrogène :



Les premiers résultats de Davide et panizza [101], montrent que la présence d'irradiation a une influence positive sur le processus EF. Le temps nécessaire à l'enlèvement, de la couleur de la solution passe de 50 min à 20 min en fonctionnant avec EF et PEF-100 W ou SPEF-2, respectivement. Cette prestation l'amélioration est due à l'action couplée de l'électrochimique

processus et irradiation. Rapporte également l'élimination du colorant par photolyse uniquement en présence d'UVA ou d'irradiation solaire. Pour tous ces trois cas (UVA-25 W, UVA-100 W et solaire), une très faible élimination après 60 min suggère que la lumière agit dans la production de radicaux hydroxyle, la régénération du catalyseur Fenton par photolyse directe du colorant.

Cependant la lumière solaire atteint un rendement le plus élevé avec une consommation moins élevée, mais l'inconvénient de l'intensité des irradiations solaires dépendent des saisons, de l'heure de la journée et de la position géographique.

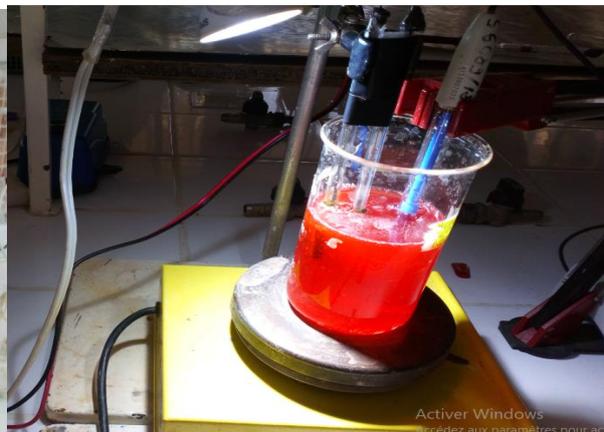
Nous constatant après 2 h de traitement que l'activité électro photon fenton est bien supérieur sous irradiation UV LED avec un rendement de 88% et une consommation énergétique moins élevée, par conséquent elle représente l'optimum pour la suite de l'expérimentale.



(a) : réacteur (EPFS) solaire



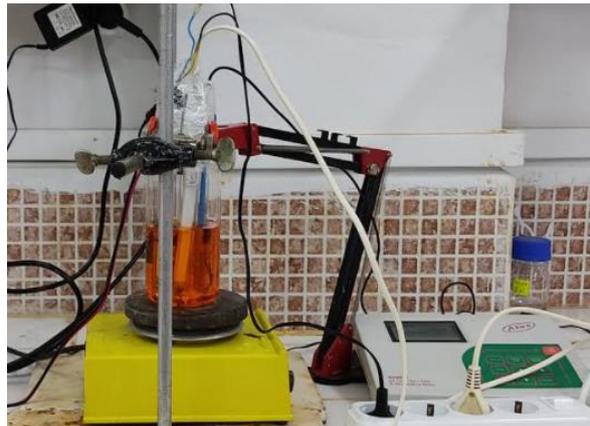
(b) : réacteur (EPF) a UV circulaire



(c) : réacteur (EPF) a lumière visible



(d) : réacteur (EPF) a UV LED



(e) : réacteur (EPF) a UV émergé.

Figure IV-18 : différents réacteurs optimisés

IV.9. Étude cinétique

Dans cette étude, la cinétique de l'élimination du méthyle orange à l'aide de l'EF a également été étudiée pour déterminer conditions optimales. Les cinétiques de réaction de dégradation ont été étudiées en traçant les variations de C_0/C_t en fonction de temps d'oxydation. La relation (IV-11) directe entre ces deux paramètres a démontré que la :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} \times t \quad \text{IV- 11}$$

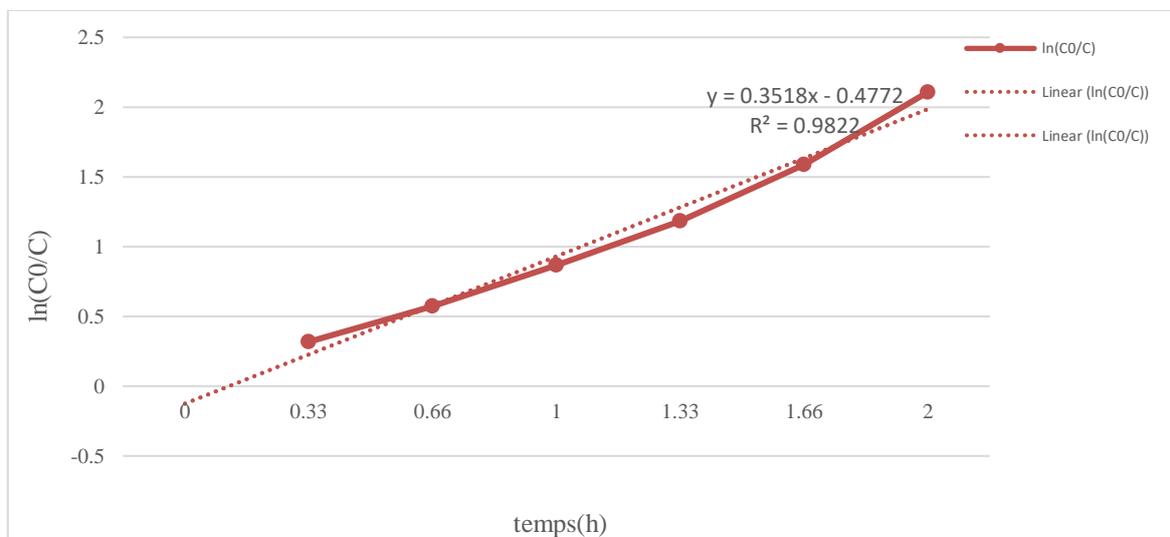


Figure IV-19 : cinétique de dégradation du rejet réel

D'après figure VI-19, la minéralisation est pseudo premier ordre avec un coefficient de corrélation de 0.9822, avec $K=0.3518$ et temps de demi réaction $t=1.97$ h

$$t\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\ln(2)}{K}$$

IV-12

IV.10. Application sur rejet réel de Textile –Blida

La dernière partie de cette étude, on a appliqué les conditions optimisées précédemment sur un rejet réel de textile (Usine de textile-Blida), dont la composition est inconnue.

Les résultats obtenus montrent que le procédé électro photon fenton était efficace et les conditions prise ont dégradé efficacement le rejet qui sont représentés comme suit :

- ✚ pH 3 de la réaction électro photon Fenton.
- ✚ La concentration du $\text{FeSO}_4 = 5 \text{ mM}$ pour une production optimale des radicaux $\cdot\text{OH}$.
- ✚ L'intensité = 0.3 A minimise les réactions compétitives.
- ✚ Na_2SO_4 à 3.5 g/L représente meilleur électrolyte pour améliorer la conductivité électrique et éviter la formation des sous-produits d'oxydation.
- ✚ la distance entre les électrodes 1cm pour diminuer la résistance du milieu par la suite la consommation énergétique.
- ✚ La lumière UV LED, augmente la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ donc une augmentation du rendement suivie d'une diminution de la consommation d'énergie.
- ✚ temps de traitement 2h 40 min pour augmenter le taux de dégradation du colorant et atteindre la minéralisation.

➤ Procédure expérimentale

- Les résultats de l'application sur le rejet réel de textile ont démontré que le Na_2SO_4 à 3.5 g/L améliore les rendements du procédé Electro-photofenton.
- La conductivité (**figure IV-20**) du rejet très élevée puisque l'industriel utilise l'eau de robinet elle doit être chargée des chlorure, nitrate, carbonate, bicarbonate...etc.



Figure IV- 20 : mesure de la conductivité électrique de rejet réel

Pour pouvoir déterminer l'influence de l'électrolyte sur le rendement et la consommation d'énergie, on a réalisé deux expériences avec et sans l'ajout d'électrolyte support. Les résultats obtenus sont représentés sur les figure IV-21 et IV-22.

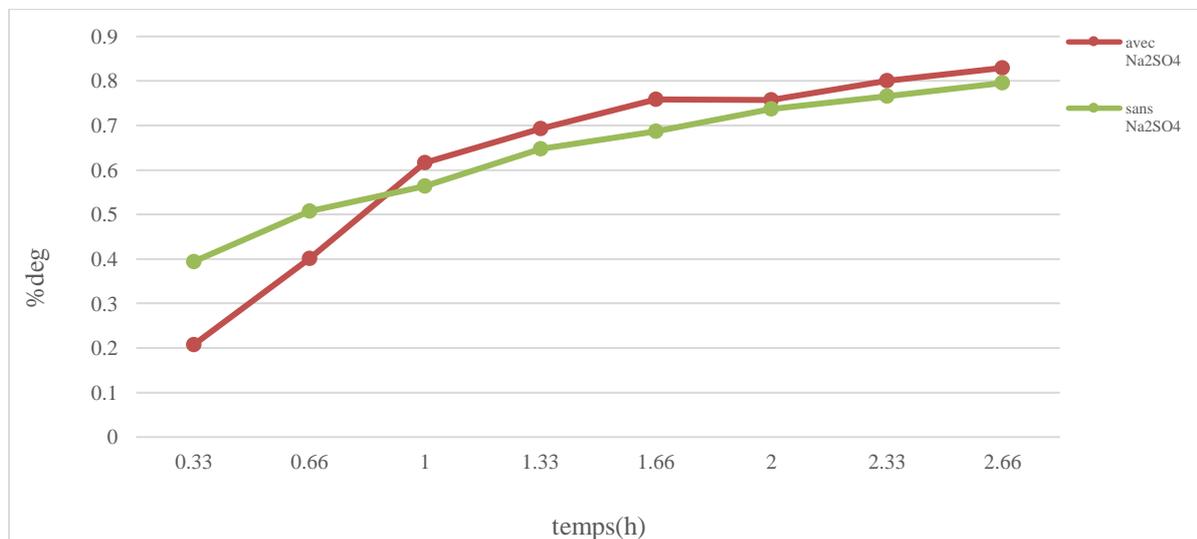


Figure IV-21 : Taux de dégradation en fonction du temps du rejet réel avec et sans électrolyte ($[Na_2SO_4]=3.5g/L$, $I=0.3A$, $pH\ 3$, $d=1\ cm$).

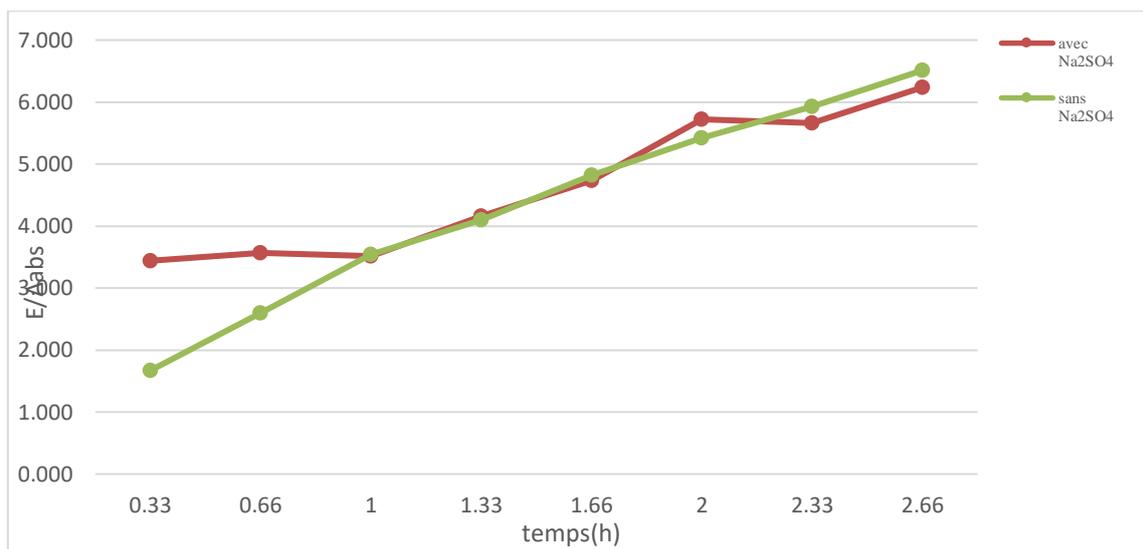


Figure IV-22 : Energie consommée/ Δ abs en fonction du temps du rejet réel avec et sans électrolyte ([Na₂SO₄]= 3.5g/L, I=0.3A, pH 3, d=1 cm).

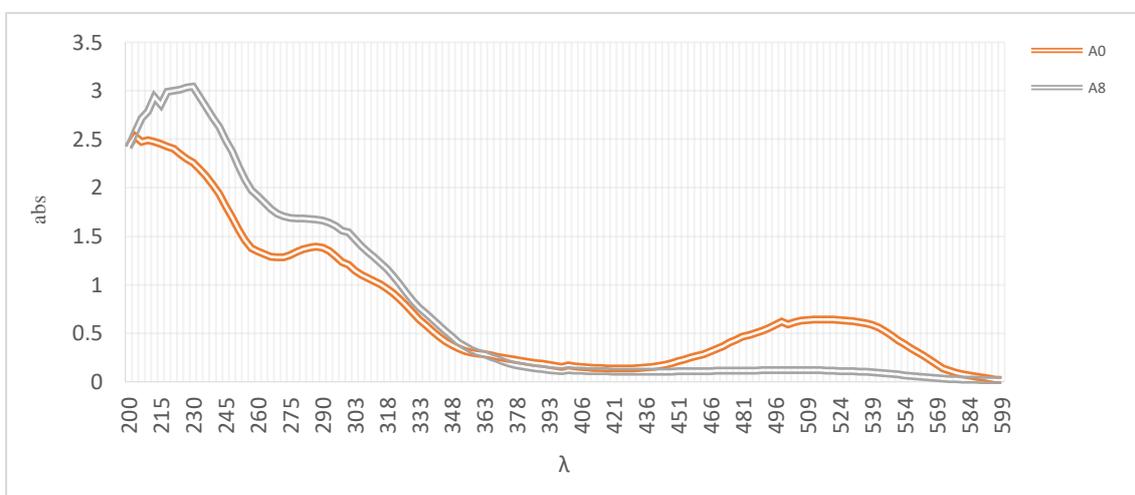


Figure IV-23 : Spectre d'absorbance de dégradation de rejet réel avec électrolyte.

Tableau IV-11 : Résultats d'extrapolation Energie consommée /Δ abs avec et sans Na₂SO₄.

| Rejet réel | Energie/Δ abs (Wh) | % Dégradation |
|------------------|--------------------|---------------|
| Avec électrolyte | 6,237 | 83 % |
| Sans électrolyte | 6,511 | 80 % |

- ✓ D'après la figure IV-21 le procédé avec électrolyte support dégrade mieux le rejet réel de textile.
- ✓ La figure IV-22 montre que le procédé consomme moins d'énergie avec la présence d'électrolyte support.
- ✓ Figure IV-23 formation de deux sous-produits d'oxydation en fin de réaction avec une importante concentration dans le domaine ultraviolet.

D'après cette expérience, on constate que l'ajout du Na_2SO_4 à 3.5g/L améliore le rendement du procédé, avec un taux de dégradation de 83% et un gain énergétique de 0.274Wh. Ce résultat peut être dû à un rapport directe avec la présence inhibitrice des sels minéraux notamment les chlorure, sodium, nitrate, carbonate, bicarbonate...etc, on absence du Na_2SO_4 , ce qui concorde avec la première partie de l'expérimentale. Par conséquent l'eau traitée avec électrolyte est choisi pour la suite des expériences.

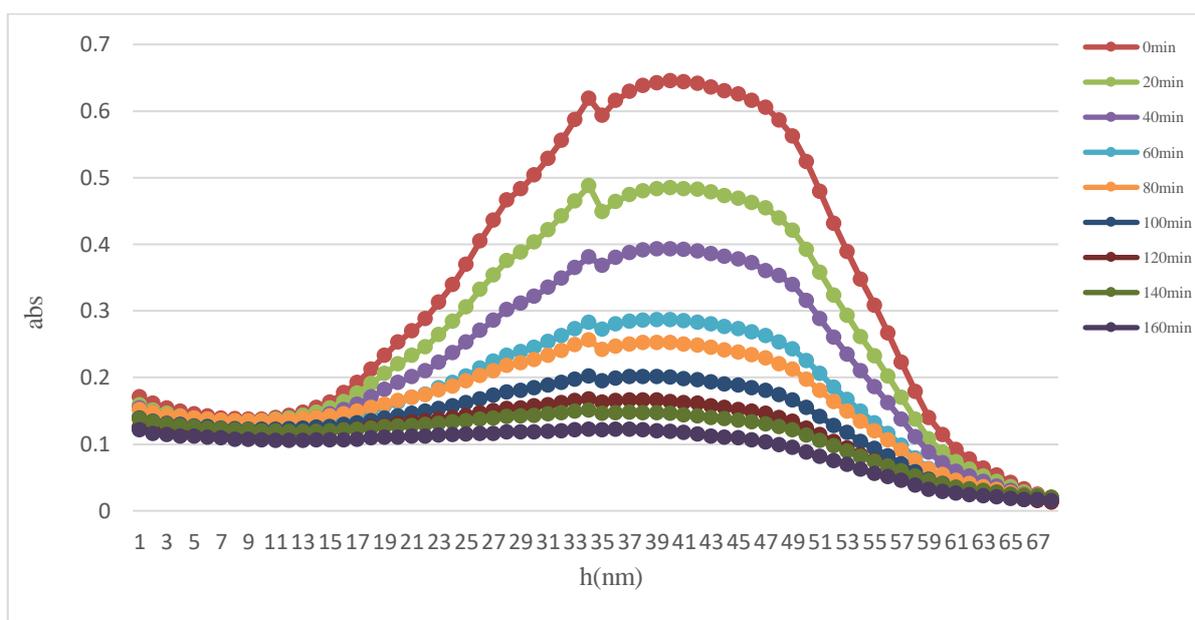


Figure IV-24 : Spectre d'absorbance de dégradation de rejet réel.



Figure IV-25 : Echantillons de 3ml à chaque 20min pendant 2h40min du traitement du rejet réel.

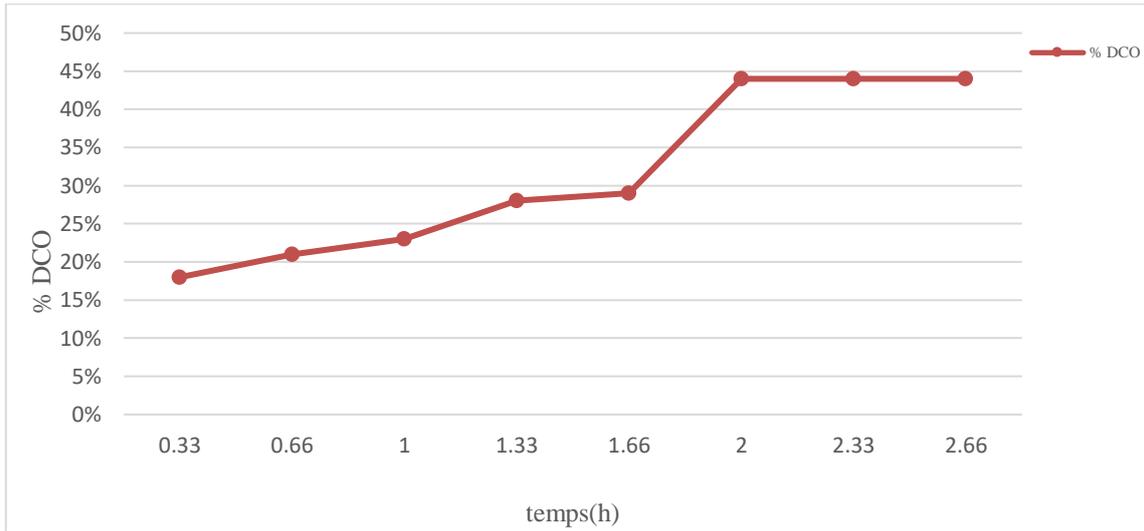


Figure IV-26 : Abatement de la DCO en fonction du temps de rejet réel (I=0.3 A, pH 3, Fe =5mM, d=1cm, UV LED, [Na₂SO₄] = 3.5g/L)

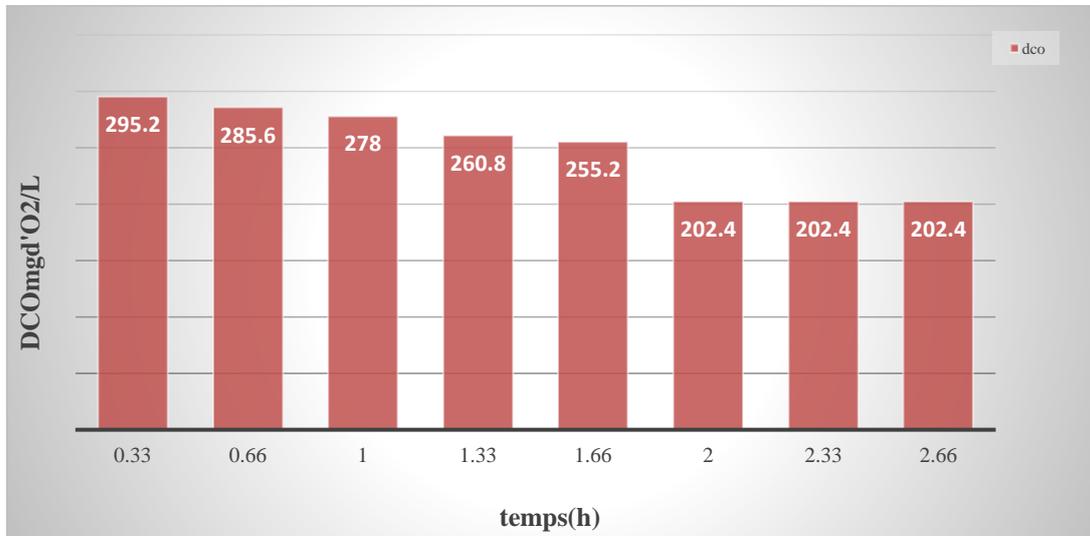


Figure IV-27 : Effet de l'EPF sur la DCO de rejet réel de textile.

Tableau IV- 12 : Caractéristiques du rejet réel après traitement

| Temps(h) | 0 | 0,33 | 0,66 | 1 | 1,33 | 1,66 | 2 | 2,33 | 2,66 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance | 0,679 | 0,538 | 0,407 | 0,261 | 0,209 | 0,164 | 0,155 | 0,136 | 0,116 |
| % abs | 0 | 21% | 40% | 62% | 69% | 76% | 77% | 80% | 83% |
| E/Abs (Wh) | 0 | 3,440 | 3,567 | 3,517 | 4,160 | 4,738 | 5,720 | 5,664 | 6,237 |
| DCO (mgd'O ₂ /L) | 360,8 | 295,2 | 285,6 | 278 | 260,8 | 255,2 | 202,4 | 202,4 | 202,4 |
| %DCO | 0 | 18% | 21% | 23% | 28% | 29% | 44% | 44% | 44% |

La figure IV-26 montre un optimum du taux de minéralisation à 44%. Et sur la figure IV-26 on constate un arrêt de la minéralisation après 2 h de traitement, en revanche il y a l'apparition des quantités importantes des sous-produits.

Tableau IV-13 : Caractéristiques du rejet réel avant et après traitement

| Etat | Initial | Final | Rendement |
|---|---------|-------|-----------|
| DCO (mg d'O ₂ /L) | 90 | 50.6 | 44% |
| DBO ₅ (mg d'O ₂ /L) | 90 | 51 | 43.33% |
| MES (mg/L) | 410 | 210 | 48.78% |

Tableau IV-14 : Valeurs limites des paramètres de rejet industriel dans un milieu récepteur (Journal officiel de la république algérienne N° 26, 23 avril 2006)

| Industrie textile | | | |
|------------------------|------|---------|---------|
| Température | °C | 30 | 30 |
| pH | / | 5.5-8.5 | 5.5-8.5 |
| DBO ₅ | mg/L | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | " | 0.4 | 0.5 |
| Matière non décantable | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| permanganate | " | 20 | 25 |

IV.11. Test de performance

➤ Test de croissance des plantules du blé

Afin de réaliser cette expérience nous avons rassemblé tous les grains germés et nous avons mesuré la longueur des coléoptiles après quatre jours de croissance.

Selon la littérature le blé favorise le pH 6 à 6.5, et comme le pH de l'eau traitée est à pH 3, on a ajusté ce dernier à 6.5 avant le test.

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau IV- 15.

Tableau IV-15 : Longueur moyenne des coléoptiles des plantules de blé après quatre jours de croissance.

| L'eau | Longueur de feuilles de blé | Aspect de blé après 4 jours |
|------------------------|-----------------------------|---|
| Eau de robinet | 7.5 cm |  |
| L'eau distillée | 2 cm |  |
| L'eau avant traitement | 4 cm |  |
| L'aux après traitement | 6 cm |  |

D'après le tableau IV-15, nous remarquons bien une importante différence de croissance, sachant que la longueur des coléoptiles des plantules du blé, après quatre jours d'implantation est plus importante dans les lots (eau de robinet et après traitement) avec des longueurs moyennes de 7.5 et 6 cm respectivement.

En revanche, pour le lot du rejet avant traitement, la longueur des coléoptiles est faible et pâle et elle ne dépasse pas 4 cm. De là l'influence des substances toxiques contenues dans l'effluent non traité ont eu un effet négatif sur la croissance des plantules de blé, alors que l'effluent traité n'a pas d'effet important sur la croissance.

➤ Tests microbiologiques

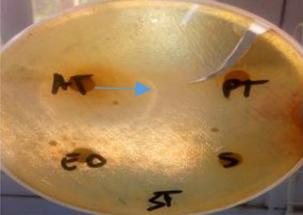
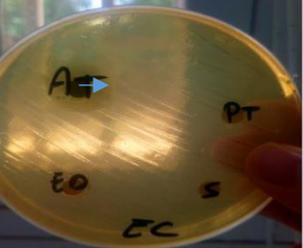
Ces biotests sont réalisés sur trois types de bactéries : *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Pseudomonas* 27853 et *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, c'est derniers sont utilisés pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.

Ces bactéries sont mises en culture séparément dans des boîtes de Pétri contenant un milieu solide (gélose Mueller-Hinton 'G.M.H'). Dans chacune de ces boîtes sont disposés des disques de papier imprégnés soit d'eau distillée, soit de rejet traité, soit de rejet non traité. S'il y a

inhibition de la croissance des bactéries, un halo blanc (zone d'inhibition) sera observé autour du disque de papier. Le diamètre de cette zone sera d'autant plus grand que l'inhibition sera plus importante.

Après 48 heures d'incubation dans une étuve thermostatée à 37° C, les boîtes sont examinées, Les résultats sont représentés sur le tableau IV- 16 suivant :

Tableau IV-16 : Croissance des bactéries après incubation.

| Croissance des bactéries | Les références de bactérie |
|---|--|
|  | <p>Pseudomonas 27853 0</p> |
|  | <p>Staph aureus ATCC 25923 1cm</p> |
|  | <p>Escherichia coli ATCC 25922 0.8cm</p> |

Après 24 heures on a remarqué une résistance de la bactérie dans toutes les boites pétrie. En revanche après 48h d'incubation, on a observé un halo blanc (zone d'inhibition), dans les boites qui contiennent Escherichia coli et staphylococcus aureus un halo blanc au tour du disque.

D'après le tableau IV-16, on constate que le rejet avant traitement a fortement inhibé la croissance de deux bactéries Escherichia coli et staphylococcus aureus. La zone d'inhibition de staph est plus importante que celle d'E.colie, par contre Pseudomonas a développé une résistance, et E.colie plus résistante que staphe à la toxicité du rejet .Cependant, comme pour le témoin, pour le rejet traité nous n'observons aucune zone d'inhibition de la croissance. Cela signifie que l'effluent traité ne contient aucune substance toxique pouvant inhiber la croissance. Ce résultat traduit encore une fois l'efficacité du procédé d'EPF pour le traitement des rejets industriels de textile.

CONCLUSION

Avec la demande accrue de produits textiles, l'industrie de ces derniers génère des grands volumes d'eaux usées, qui ont augmenté proportionnellement avec l'augmentation de la production mondiale, ce qui en fait l'une des principales sources des graves problèmes de pollution dans le monde. Le traitement des eaux usées textiles est l'un des problèmes environnementaux les plus difficiles car il contient une large gamme de colorants et des produits chimiques toxiques. Le rejet direct de ces eaux usées sans un traitement approprié dans les plans d'eau cause des dégâts irréversibles à l'environnement.

Ce travail montre que l'électro-photo-fenton est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traité. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Une étude d'optimisation de plusieurs paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur la dégradation du méthylorange à savoir :

- La quantité de FeSO_4 (5 mM), pour une production optimum des radicaux OH.
- L'intensité de courant de 0.3 A donne le rendement le plus grand 89% par rapport aux autres intensités de courant
- L'électrolyte favorable à notre électrolyse est le Na_2SO_4 avec une concentration de 3,5g/L et qui présente une très grande efficacité vue l'énergie consommée par rapport aux autres électrolytes.
- La concentration de polluant optimale est 40 ppm qui consomme moins d'énergie pour un grand rendement 83%.
- Le barbotage d'oxygène inhibe le contact entre les radicaux et notre polluant.
- La Distance entre les électrodes 1 cm pour diminuer la résistance du milieu par la suite la consommation énergétique avec le rendement le plus grand 83%.
- L'irradiation lumineuse UV LED avec un rendement de 88% et une consommation énergétique moins élevée, par conséquent elle représente l'optimum pour la suite de l'expérimentale.

Le traitement de 2h de l'effluent réel de textile (Usine de textile-Blida) par électro-photo-fenton sous irradiation UV LED a permis d'obtenir une élimination de l'ordre de 83 ; 42,8 ; 61 et 44 % respectivement de dégradation, du DBO5, MES et de la DCO, et qui correspondent à des

valeurs finales inférieures aux normes de rejet. Celui-ci traduit la performance du procédé vis-à-vis les polluants émergents de textiles.

La vérification de notre procédé par le test microbien était une autre preuve de l'efficacité du procédé, car la croissance des trois types de bactéries utilisés (*Escherichia coli* et *Pseudomonas* et *Staphylococcus aureus*) n'ont pas été inhibée après traitement par électro-photo-fenton.

Le procédé électro-photo-fenton peut être ainsi appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants. D'après notre étude nous pouvons déduire que 24 kw est l'énergie nécessaire pour produire 1 m³ d'eau ultra pure destiné à usage pharmaceutique.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1]-M. Haddou « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse »Thèse de Doctorat, L'université DE TOULOUSE, février 2010
- [2]-D. CHEBLI « Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. » These Doctorat Université FERHAT ABBAS, 2012
- [3]-C.A Murray., S.A et Parsons., "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes", *Chemosphere*, V. 54, (2004), 1017-1023
- [4]-Z.M Li., P.J Shea., S.D Comfort., "Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation", *Chemosphere*, (1998), V. 36, 1849-1865.
- [5]-M.J Liou, M.C Lu., J.N Chen., "Oxidation of explosives by Fenton and photo- Fenton processes", *Water Res.*, (2003), V. 37, 3172-3179
- [6]-M.A Oturan, "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D", *J. Appl. Electrochem.*, (2000), V. 30, 477- 478.
- [7]-A Kesraoui-Abdessalem., N Oturan., N Bellakhal., M Dachraoui., M. A Oturan., "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", *Appl. Catal. B: Environ.* (2007), V. 78, 334–341
- [8]-S Lin, , C Lin, , H Leu., "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation", *Wat Res.*, (1999), V. 3 , 1735-1741.
- [9]-D.N Silva, P.J Zagatto, R Guardani, C.A Nascimento, "Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent", *Brazilian Arch.Biolo. Technol.*, (2005), V. 48, 257-265.
- [10]-G Yardin, S Chiron, "Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin", *Chemosphere*, (2006) , V. 62 , 1395-1402.
- [11]-M.Bennajah, «traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift». Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [12]-M. Laure Carolle DA,«Dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé fenton en utilisant la latérite : cas du colorant synthétique bleu de méthylène »,Burkina Faso, Juillet 2015.
- [13]-F. HARRLEKAS, « Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile », Laboratoire des Sciences du Genie Chimique - CNRS ENSIC - NANCY – France, Février 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [14]-S. Hammami , «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement ». Université de Marne la Vallée, Français, 2008.
- [15]-Sandberg, Richard G,Henderson, Gary H.; White, Robert D.; Eyring, Edward M. « Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange». The Journal of Physical Chemistry 76 (26) (1972) : 4023–4025
- [16]-A. Mittal, A. Malviya. D.Kaur, G.Mittal,L.Kurup ,g Hazard Mater ,148(2007)229.
- [17]-J.KEIRSSE, « spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique », thèse doctorat, université de rennes 1, 2003, p19
- [18]-I.Bousnoubra, « étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux », mémoire magistère,université mentouri constantine ,2010.
- [19]-H.Trabelsi, «Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse », thèse de doctorat, université de Monastir Tunisie 2014.
- [20]-H .Ben Mansour, W .Boughzala , D .Dridi, D. Barillier , L. Chekir-Ghedira et R .Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement »,Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238
- [21]-S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A : Lewis publisher, 1994.
- [22]-N.J Willmott, J.T Guthrie, G. Nelson. «The biotechnology approach to colour removal from textile effluent». JSDC, 1998, 114, 38-41
- [23]-U. Pagga, D. Brown, « The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests». Chemosphere, 1986, 15, 4, 479-491.
- [24]-R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. : Virginia polytechnic institute and state university: 1992, 193 p
- [25]-M.A. Brown, S.C Devito, Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environ.Sc & Techn., 1993, 12, 3, 405- 414
- [26]-S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research, 2002, 506-507, 55-63.
- [27]-Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars 1999.
- [28]-Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov 1999.

BIBLIOGRAPHIE

- [29]-C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, et al, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, 1998, 19-30.
- [30]-R.Hadidane, H.Boussalem, «Elimination de la pollution industrielle de textile par électrocoagulation», Université De M'SILA 2019 /2020.
- [31]-T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, et K. Lindner, « Detection of polar organic substances relevant for drinking water », *Waste Manag.*, vol. 19, no 2, p. 77-99, avr. 1999.
- [32]-A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, et C. Feidt, « Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure », *Chemosphere*, vol. 91, no 4, p. 530-535, avr. 2013.
- [33]-T. Wang, Y. Wang, C. Liao, Y. Cai, et G. Jiang, « Perspectives on the Inclusion of Perfluorooctane Sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1 », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no 14, p. 5171-5175, juill. 2009.
- [34]-R.S. Dariani, A. Esmaili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour, Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *International Journal for Light and Electron Optics* 127 (2016) 7143–7154.
- [35]-R. Ayeche, « Treatment by Coagulation-Flocculation of Dairy Wastewater with the Residual Lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba) », *Energy Procedia*, vol. 18, p. 147-156, 2012.
- [36]-T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, et S. Babel, « Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals », *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no 1-2, p.83-98, mai 2006.
- [37]-DIELING Z., PENG W., QIPENG Z., NINGPING C., XIANMAO L. Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation. *Desalination* 348 (2014) 26–32
- [38]-KHOUNI I, MARROT B, MOULIN P, BEN AMAR R. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination* 268 (2011) 27–37
- [39]-LEIKNES T. The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 8-12.
- [40]-Boukary Sawadogo. (Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso). *Génie des procédés*. Université Montpellier ; Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, (2018). Français. NNT : 2018MONTG085

BIBLIOGRAPHIE

- [41]-D. Mansour, « Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels », Thèse de doctorat, Universités de Carthage, Tunisie, 2015.
- [42]-J. Gou, M. Al-Dahhan, «Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst». *Industrial & engineering chemistry research*, 42(12), 2450-2460, (2003)
- [43]-H.Y.Hu, M.Prasad and Y.Liu.Schorl, «A novel catalyst in mineral, catalyzed Fenton, like system for dyeing waste water discoloration» *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1186-1192, (2009).
- [44]-H.Y.Hu, M.Prassad, P.Wang, «Enhanced removal of phenol from aquatic solution in a schorl, catalyzed Fenton-like system by acid-modified schorl». *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(4), 803-807, (2010)
- [45]-I. Bouaziz Karim, « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorptionoxydation électrochimique », These 2014
- [46]-KRAZINI imane, (Elimination d'un colorant anionique par adsorption), Université de Mostaganem, (2014).
- [47]-J. A. O. Méndez, J. A. H. Melián, J. Araña, J. M. D. Rodríguez, O. G. Díaz, et J. P. Peña, « Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, p. 63-73, févr. 2015.
- [48]-M. Zhang, G. Liu, K. Song, Z. Wang, Q. Zhao, S. Li, et Z. Ye, « Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic–aerobic microbial filters », *Chem. Eng. J.*, vol. 259, p. 876-884, janv. 2015.
- [49] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A.Benhammou, Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chem. Eng*
- [50]-Abbas.M et Messaad.A, (Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile), université MOHAMED BOUDIAF – MSILA, (2017).
- [51]-V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*. Academic New York, 1970, 172.
- [52]-Sihem Helali. «Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B)». Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [53]-Poyatos J. M., Muñoz M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water Air Soil Pollution*, 205,187–204.

BIBLIOGRAPHIE

- [54]-Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B. : Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O-) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data.* 1988. 17:2 p.513-759.
- [55]-RIVAS F.J., BELTRAN F.J., FRADES J., BUXEDA P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Wat. Res.* 35 (2001) 387-396.
- [56]-Djebbar K., Aliouche S., Chenini H., Sehili T., Decolourization process of an azoic dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination*, 247 (2009), pp. 412-422.
- [57]-Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs) : Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH, 2003
- [58]-Fenton H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.*, 65, 899
- [59]-BENITEZ F.J., ACERO J.L., REAL F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.* 35 (2001) 1338-1343.
- [60]-DE HEREDIA J.B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J.R., PERES J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
- [61]-J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84 ; Erratum, 37, 2007, 273-275.
- [62]-A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water », *Chemosphere*, vol. 81, no 5, p. 594-602, oct.2010.
- [63]-S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, et M. A. Oturan, « Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 610, no1, p. 75-84, nov. 2007.
- [64]-E. Brillas et J. Casado, « Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment », *Chemosphere*, vol. 47, no 3, p.241–248, 2002.
- [65]-A. Özcan, Y. Sahin, A. S. Kopalal, et M. A. Oturan, « A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prothionamide from water », *Appl. Catal.B Environ.*, vol. 89, no 3-4, p. 620-626, juill. 2009.
- [66]-A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, et J. Ge, « Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode », *Dyes Pigments*, vol. 65, no 3, p. 227-233, juin 2005.

BIBLIOGRAPHIE

[67]-M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC Press, 2003.

[68]-M. Diagne, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent », *Chemosphere*, vol. 66, no 5, p. 841-848, janv. 2007.

[69]-E. 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, Marne-la-Vallée, 2004.

[70]-J. Chen, M. Liu, J. Zhang, Y. Xian, et L. Jin, « Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions », *Chemosphere*, vol. 53, no 9, p. 1131- 1136, déc. 2003.

[71]-H. Gallard, J. De Laat, et B. Legube, « Étude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂ », *Rev. Sci. Eau*, vol. 12, no 4, p. 713-728, 1999.

[72]-M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, et N. Serpone, « Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe²⁺ + H₂O₂) », *Chemosphere*, vol. 16, no 10-12, p. 2225-2237, 1987.

[73]-Z. Qiang, J.-H. Chang, et C.-P. Huang, « Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes », *Water Res.*, vol. 37, no 6, p. 1308-1319, mars 2003.

[74]-P. W. K. M. HARBEN, *A global Geology. Industrial Minerals*, Industrials Information Ltd., Metal Bulletin, PLC, london, 1996.

[75]-SAHMI A, (Application du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des Rejets liquides des raffineries de pétrole. Cas de la Raffinerie d'Alger de Sidi R'Cine), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, mémoire de magister, Algérie, (2014)

[76]-Yahiaoui N., Mémoire de magister "étude de l'absorbance des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et carbon actif ", Université mouloud mammerim Tizi ousou, 2012

[77]-C.Derradji ; février 2012 ; traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. ; Thèse de Doctorat ; université ferhat abbas sétif ; 187 p.

[78]-SALIM ZODI, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation application à l'industrie textile et papetière, Université de lorraine, France, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [79]-M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Sep. Purif. Technol.* 573 (2007) 380–387
- [80]-C.T. Wang, W.L. Chou, M.H. Chung, Y.M. Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination* 253 (2010) 129–134.
- [81]-T.S.N. Sankara Narayanan, G. Magesh, N. Rajendran, Degradation of Ochlorophenol from aqueous solution by electro-Fenton process, *Fresenius Environ. Bull.* 12 (7) (2003) 776–78
- [82]-M. Panizza, G. Cerisola, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, *Water Res.* 35 (2001) 3987–3992.
- [83]-M. Perez, F. Torrades, J.A. Garcia-Hortal, X. Domenech, J. Peral, Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photoFenton conditions, *Appl. Catal., B* 36 (2002) 63–7
- [84]-P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi / *Desalination* 299 (2012) 1–15
- [85]-Wang Q, Lembley AT J., *Agric. Food Chem.*, (2002), 50:2331-2337
- [86]-H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *J. Hazard. M*
- [87]-Mme BOUAFIA Souâd épouse CHERGUI le 18 Octobre 2010 « DEGRADATION DES COLORANTS TEXTILES PAR PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE BASEE SUR LA REACTION DE FENTON Application à la dépollution des rejets industriels » paris est
- [88]-J. Cheng-chun, Z. Jia-fa, Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 8 (7) (2007) 1118–1125.
- [89]-H. S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, N. M. Zidan. Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination*, 264 (2010), 143–150.
- [90]-L. Feng, E. D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, M. A. Oturan. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes, A review, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 944–964.
- [91]-K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 431–436.
- [92]-G. R. P. Malpass, G. R. Salazar-Banda, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, A. J. Motheo. Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. *Environmental Technology*, 34 (2013), 1043-1051.

BIBLIOGRAPHIE

- [93]-Lin J-L, Ren J, Tian N, Zhou Z-Y & Sun S-G (2013) In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution: The effects of concentration. *J. Electroanal. Chem.* 688:165-171.
- [94]-Karama jardak, Développement d'un procédé d'oxydation électro-catalytique pour la dégradation de l'éthylène glycol, Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Mai 2015
- [95]-Mettler-ToledoAG, «Guide des mesures de conductivité théorie et pratique sur la conductivité,» Suisse, 2014.
- [96]-E. Fockedey, A.V. Lierde, Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes, *Water Res.* 36 (16) (2002) 4169–4175.
- [97]-Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Kooshaiian, S. (*Dyes and Pigments*, 74, 249-257,(2007).
- [98]-Kamaraj,R.,Vasudevan,S.(*Chemical Engineering Research and Design*), 03.021,(2014)
- [99]-Brillas, E,2020.A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies.*Chemosphere* 250,126198.
- [100]-Brillas.E, 2014.Areview on thedegradation of organic pollutants in waters by UVphotoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton.*J.Braz.Chem.soc.*25.393-417.
- [101]-Chemosphere Davide et Panizza .Electro-Fenton, solar photoelectro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton: Degradation of Erythrosine B dye solution.*Chemosphere* 270(2021).

