كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵉⵡⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⵎⴰⵙⵙⴰⵏⵉⵏ ⴷ ⵜⵙⵏⵉⴳⵉⵜⵉⵏ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵓⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre /2019

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Melle : Kaouthar OUKILI

Spécialité : Sciences et Génie de l'environnement

Sujet de la thèse :

TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS CHARGES EN COLORANTS ORGANIQUES : APPLICATION AUX EFFLUENTS DES TANNERIES ET DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Thèse présentée et soutenue le 7 décembre devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
EL HADRAMI EL MESTAFA	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
FOUAD KHALIL	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
TALEB ADBESLAM	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Rapporteur
SOUABI SALAH	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Rapporteur
LOUKILI ABDELLATIF	PES	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Examinateur
ELBACHTIRI RACHID	PES	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Examinateur
LOUKILI MOHAMMED	PES	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Procédés, Énergies Renouvelables et Environnement

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

A mes chers parents qui ont toujours cru en moi

A ma sœur Nada et mes frères

A ma famille

Remerciements

Les travaux de recherche de la présente thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Procédés, Énergies Renouvelables et Environnement (PERE) de l'Ecole Supérieure de Technologie, de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, sous la direction de Monsieur le Professeur ***Mohammed LOUKILI****.*

Je saisis cette occasion pour lui adresser mes vifs remerciements d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude, pour sa disponibilité, son aide inestimable, et de m'avoir dirigé et guidé avec sérieux tout le long de ce travail. J'ai pu apprécier pendant ma thèse ses précieux conseils et sa grande expérience scientifique.

Monsieur ***El Mestafa EL HADRAMI****, Vice Doyen chargé de la recherche, de la formation continue et des relations extérieures à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, m'a fait le grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très grande reconnaissance.*

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur ***Khalil FOUAD,*** *Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, ainsi qu'à Monsieur* ***Adbeslam TALEB*** *et à Monsieur* ***Salah SOUABI,*** *Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, qui ont bien voulu me faire le privilège d'être rapporteurs de ma thèse.*

J'adresse l'expression de ma sincère reconnaissance à Monsieur ***Abdellatif LOUKILI*** *et à Monsieur* ***Rachid ELBACHTIRI****, Professeurs à l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, qui m'ont honoré en acceptant d'examiner ce travail.*

Je remercie particulièrement tous les enseignants-chercheurs et le personnel de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès pour leur soutien et conseil lors de l'élaboration de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire PERE. Un grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Je souhaite témoigner ma profonde gratitude à ma famille, et plus particulièrement à mes chers parents, Monsieur ***Mohammed OUKILI*** *et Madame* ***Zoubida Ezzarda****, pour leur*

*soutien inconditionnel et leurs encouragements, mon oncle Monsieur **Ahmed OUKILI**, pour le soutien qu'il m'a apporté en toute circonstance. Je ne saurais terminer sans remercier et souligner l'apport inestimable des autres membres de ma famille et ma chère tante **Latifa OUKILI**.*

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

La pollution de l'environnement par des contaminants organiques réfractaires tels que les colorants est un enjeu majeur que doivent relever les scientifiques et les responsables de l'écologie et du développement durable. La présence des colorants organiques dans les rejets liquides industriels représente une menace considérable pour les ressources en eau. Leur accumulation dans les eaux naturelles peut entrainer des effets nocifs pour la santé humaine et pour l'écosystème en général.

Les colorants sont persistants et toxiques pour l'homme et l'environnement et, par conséquent, nécessitent une technique de dépollution adaptée. Cependant, les méthodes classiques de leur élimination (biologiques, physiques et chimiques) sont souvent limitées et insuffisantes pour un traitement simple et efficace. Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation ou même la minéralisation en milieu aqueux de ces polluants.

Ce travail porte sur l'application d'un POA basé sur l'électrochimie, oxydation anodique (directe ou indirecte), au traitement des eaux contaminées par des colorants employés dans les industries de textile (MO) et de tanneries (B5RN et BNT). Ce procédé repose sur l'électrogénétration, à la surface anodique, des espèces oxydantes très puissantes (•OH et chlore actif) capables de dégrader efficacement les composés organiques présents dans l'eau jusqu'à la minéralisation totale.

Dans le cas des colorants étudiés (MO, B5RN et BNT), il a été montré que la cinétique de dégradation par le procédé d'oxydation anodique est largement influencée par les paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliqué, la nature et la concentration de l'électrolyte support, le pH du milieu, la température, etc. La méthodologie de la surface de réponse a été appliquée dans ce mémoire afin d'optimiser les paramètres opératoires les plus influents du procédé et d'obtenir une meilleure performance. Dans les conditions optimales obtenues (I = 4,6 A, pH = 4 et temps d'électrolyse = 65 min), le procédé permet d'atteindre des taux de décoloration et de minéralisation de l'ordre de de 98 et 80 % respectivement.

L'étude du traitement électrochimique des effluents réels (chargés en colorants B5RN et BNT) issus d'une tannerie marocaine a montré que le procédé d'oxydation anodique est capable de décontaminer presque totalement les effluents industriels sans aucun ajout de réactifs chimiques supplémentaires et avec une consommation énergétique réduite. L'estimation des coûts de fonctionnement a permis également d'évaluer le procédé en terme de faisabilité économique afin de vérifier son application à l'échelle industrielle.

Les résultats obtenus dans ce mémoire confirment l'efficacité des procédés électrochimiques d'oxydation avancés (oxydation anodique) dans le traitement des eaux polluées par des colorants.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, Traitement des eaux usées, Oxydation anodique, Colorants synthétiques, Effluents de tanneries, Chlore actif, Minéralisation.

Abstract

Environmental pollution by refractory organics, such as dyes, from aqueous medium has become a major issue facing the scientists and the ecologists. The presence of organic dyes in industrial liquid discharges poses a considerable threat to water resources. Their accumulation in the environment can lead to adverse effects on human health and ecosystem in general.

Dyes are persistent and toxic organic molecules, therefore, require a suitable removal technique. However, traditional depollution methods (biological, physical and chemical) are often limited and insufficient for simple and effective treatment. Advanced oxidation processes (AOP) allow the full degradation or even the mineralization of these pollutants.

This work concerns the application of an AOP based on electrochemistry: anodic oxidation (direct or indirect), to treatment of wastewater containing dyes used in textile (MO) and tannery (B5RN and BNT) industries. This process is characterized by the generation, on the anodic surface, of very powerful oxidizing species ($^{\bullet}OH$ and active chlorine) which are able to oxidize any organic molecule until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

In the case of the studied dyes (MO, B5RN and BNT), it has been shown that the kinetic of degradation by the anodic oxidation process is largely influenced by the experimental parameters such as current intensity, nature and concentration of the supporting electrolyte, medium pH, etc. Response surface methodology has been applied in this study in order to optimize the most influential operating parameters of the process and to obtain a better performance. Under the obtained optimum conditions (I = 4.6 A, pH = 4 and electrolysis time = 65 min), anodic oxidation process can lead to a total degradation of MO dye solution: 98 and 80% of color and COD abatement are obtained, respectively.

The study of the electrochemical treatment of real effluents (contaminated with B5RN and BNT dyes) from a Moroccan tannery has shown that the anodic oxidation process is capable of decontaminating almost completely the industrial effluents without any addition of supplementary chemical reagents and with reduced energy consumption. The estimation of operating costs also made it possible to evaluate the electrochemical process in term of economic feasibility in order to verify its large-scale applicability.

The obtained results in this thesis confirm the effectiveness of advanced electrochemical oxidation processes (anodic oxidation) in the treatment of wastewaters contaminated with organic dyes.

Keywords: Advanced oxidation processes, Wastewater treatment, Anodic oxidation, Synthetic dyes, Tannery effluents, Active chlorine, Mineralization.

Publications et Communications

Le travail présenté dans ce mémoire a donné lieu aux publications et communications suivantes :

Articles publiés

OUKILI Kaouthar, SBAI Ghita, et LOUKILI Mohammed. Studies on electrochemical degradation of the azo dye Methyl Orange by anodic oxidation. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 2017, vol. 8, no 2, p. 597-604 (**ISSN:0975-8585**).

SBAI G, OUKILI K et LOUKILI M., Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2016, vol. 16, no 2, p. 272-279 (**ISSN: 2028-9324**).

OUKILI Kaouthar et LOUKILI Mohammed. Optimization of textile azo dye degradation by electrochemical oxidation using Box-Behnken Design. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2019, vol. 8, no 5, p. 410-419 (**ISSN: 2028-3997**).

OUKILI Kaouthar, LOUKILI Mohammed. Electrochemical Oxidation Treatment of Leather Dyeing Wastewater using Response Surface Methodology. *Desalination and Water Treatment*, *2019*, vol. 167, p. 302–312 (ISSN: 1944-3986).
doi: 10.5004/dwt.2019.24561

Articles en cours de publication

OUKILI Kaouthar, LOUKILI Mohammed. Electrochemical oxidation of COD from real leather dyeing wastewater: Effect of degradation process parameters. *Desalination and Water Treatment.* **(Soumis)**

Communications orales

- Congrès international sur l'Energie et l'Environnement (CI2E), Fès, 28-29 Mars 2018/ Intitulée : Optimization of Textile Azo Dye Degradation by Electrochemical Oxidation Using Box-Behnken Design/ Auteurs : K.oukili, M.LOUKILI.

- Congrès de l'association marocaine de thermique AMT'2016 (4éme édition) à Meknès, Maroc 19 et 20 Avril 2016/ Intitulée : Etude de dégradation du Méthyl Orange par oxydation électrochimique/ Auteurs : K.oukili, M.LOUKILI.

Communications par poster

- 1er Forum des Doctorants Pôle de Recherche Eau et Environnement (PR2E) à FST de Fès, 23 novembre 2015/ Intitulée : Contribution à l'étude de traitement des effluents liquides industriels/ Auteurs : K.OUKILI, M.LOUKILI.

- 5ème édition des Doctoriales FSR 2016 « Recherche Scientifique Eco-Innovatrice : Acquisition du Savoir et Perfectionnement des Compétences » à Rabat 09,10 et 11 Mars 2016/ Intitulée : Studies on electrochemical degradation of the azo dye Methyl Orange by anodic oxidation / Auteurs : K.OUKILI, G.SBAI et M.LOUKILI.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE……..……1

CHAPITRE I : COLORANTS ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE…….……4

I-1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS ……...……5
I-1-1. DÉFINITION DES COLORANTS……..…….....5
I-1-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS……...6
I-1-2-1. Classification chimique ……...……7
I-1-2-2. Classification tinctoriale ……...……8
I-1-3. COLORANTS AZOÏQUES ……8
I-1-4. TOXICITE DES COLORANTS AZOÏQUES……8
I-1-5. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES COLORANTS……...…9
I-2. GÉNÉRALITÉS SUR LES EFFLUENTS DE TANNERIES.……10
I-2-1. PROCÉDÉ DE FABRICATION DU CUIR ……..…10
I-2-2. IMPACTS DES REJETS DES TANNERIES SUR L'ENVIRONNEMENT……....11
I-3. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES COLORANTS SYNTHÈTIQUES ……..……12
I-3-1. PROCÉDÉS BIOLOGIQUES……12
I-3-2. PROCÉDÉS PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES……..……13
I-3-2-1. Filtration sur membrane…….……13
I-3-2-2. Coagulation/floculation……..……13
I-3-2-3. Adsorption (sur charbon actif)…….……13
I-3-3. MÉTHODES D'OXYDATION CLASSIQUES ……...…14
I-3-4. COMPARAISONS DES PROCÉDÉS CITÉS PRÉCEDEMMENT ……..……14
I-4. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE…….……16
I-5. PROCÉDÉS ÉLECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCÉE (PEOA)……..20
I-6-1. OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE. TÉCHNIQUES GÉNERALES……...…23
I-6-2. OXYDATION ANODIQUE ……..……23
I-6-2-1. Oxydation des composés organiques via les radicaux hydroxyles (OH•)…….……25
I-6-2-2. Oxydation anodique indirecte…….……30
I-6-2-2-1. Oxydation des composés organiques via l'électrogénétration du chlore …….……30
I-6-2-2-2. Génération électrochimique du chlore actif.……...……31
I-6-2-2-3. Formation des réactions secondaires parasites……..33

I-6-2-2-4. Exemples d'effluents traités par oxydation indirecte vial'électrogénétration du chlore actif.. 34
I-6-3. ÉLECTRO-FENTON (OXYDATION INDIRECTE À LA CATHODE) ……35
I-6-3-1.Procédé Fenton.……35
I-6-3-2.Procédé Électro-Fenton.……36
I-6-4. PHOTO-ÉLECTRO-CATALYSE (PEC).……38
I-7. CONCLUSION.……39
RÉFERENCES……40

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES……..…….. 47

II-1. PRODUITS CHIMIQUES ……...……48
II-2. FLUIDES UTILISÉS……49
II-2-1. COLORANTS ÉTUDIÉS……49
II-2-2. EFFLUENTS RÉELS……...…50
II-3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL……..……51
II-4. TECHNIQUES ANALYTIQUES……53
II-4-1. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE UV-VISIBLE.……..53
II-4-1-1. Analyse des colorants……..……53
II-4-1-2. Dosage des ions nitrates et nitrites……..……..55
II-4-2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMÈTRIE DE MASSE……....55
II-4-3. SPECTROMETRIE INFRAROUGE..……56
II-4-4. DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)..……...57
II-4-5. CARACTERISATION ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES…..……..58
II-5. CONCLUSION…… ……58
REFERENCES..…….…….……59

CHAPITRE III : TRAITEMENT DES COLORANTS SYNTHÉTIQUES DE L'INDUSTRIE TEXTILE ET DE TANNERIE PAR OXYDATION ANODIQUE…….....60

III-1. INTRODUCTION……61
III-2. CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES COLORANTS ORGANIQUES PAR OXYDATION ANODIQUE...…….…61
III-3. ÉTUDE DES PARAMÈTRES QUI INFLUENCENT L'OXYDATION DES COLORANTS MO, B5RN ET BNT……...……65
III-3-1. EFFETS DU COURANT APPLIQUÉ ET D'ÉLECTRLYTE DE SUPPORT ……65
III-3-2. INFLUENCE DU pH SUR LA CINÉTIQUE DE DÉCOLORATION DU MO ET B5RN……72
III-3-3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE MO ET B5RN…….....75
III-3-4. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE MO ET B5RN…….....77
III-4. OPTIMISATION DE LA DÉGRADATION DU COLORANT AZOÏQUE MO : APPLICATION DU PLAN BOX-BEHNKEN……..…….……..79
III-5. ETUDE DE LA MINÉRALISATION DU COLORANT MO……86
III-5-1. SUIVI DU TAUX D'ABATTEMENT DE LA DCO AU COURS DU TRAITEMENT ……87
III-5-2. SPECTRE UV-VISIBLE……..…..88

III-5-3. IDENTIFICATION DES SOUS–PRODUITS DE DÉGRADATION ……..…….89
III-5-3-1. Suivi des ions inorganiques formés lors de l'oxydation électrochimique du MO ...……..89
III-5-3-1 Identification des intermédiaires aromatiques..…….……90
III-6. CONCLUSION…….……...……93
RÉFÉRENCES....…….95

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE.APPLICATION AUX EFFLUENTS DES TANNERIES……...…….....99

IV-1. INTRODUCTION……...…100
IV-2. CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DE L'EFFLUENT BLEU (B5RN) PAR OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ……100
IV-2-1. EFFET DE L'INTENSITÉ DU COURANT SUR LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES EFFLUENTS…….……...101
IV-2-2. EFFET DE LA CONCENTRATION DE NaCl AJOUTÉ……..……..…106
IV-2-3. EFFET DE LA TEMPERATURE…….……..……108
IV-2-4. ESTIMATION DE L'ÉNERGIE SPÉCIFIQUE CONSOMMÉE……...……112
IV-2-5. SUIVI DU pH DE LA SOLUTION AU COURS DU TRAITEMENT……115
IV-2-6. SUIVI DES IONS NITRATES LIBERÉS AU COURS DU TRAITEMENT…….…...117
IV-3. ÉTUDE DE LA MINERALISATION DE L'EFFLUENT NOIR (BNT).……118
IV-3-1. ABATTEMENT DE LA DCO ET LA TURBIDITÉ DE L'EFFLUENT NOIR (BNT)…..…118
IV-3-2. SUIVI DU pH ET DE LA CONDUCTIVITE AU COURS DU TRAITEMENT……...119
IV-3-3. OPTIMISATION DE LA MINERALISATION DE L'EFFLUENT NOIR (BNT) ……....123
IV-3-3-1. Ajustement du modèle et analyse statistique……..……124
IV-3-3-2. Effet des paramètres sur les deux réponses……127
IV-3-4. EFFICACITE DU COURANT……..……...128
IV-3-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS NITRATES ET NITRITES LIBERÉS AU COURS DU TRAITEMENT……..……..132
IV-3-6. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER ……...132
IV-4. CALCUL DU COÛT DE FONCTIONNEMENT DU PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ……..……134
IV-5. CONCLUSION……..……137
RÉFÉRENCES……..……..……..…139

CONCLUSION GÉNÉRALE...……...143

ANNEXES....……...……....147

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : COLORANTS ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.……..…….…….……...6
Tableau I-2 : Classification chimique des colorants synthétiques…….……..7
Tableau I-3 : Avantages et inconvénients des principales méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants organiques…….....15
Tableau I-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux……..17
Tableau I-5 : Principales réactions de génération des radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydations avancées …….....19
Tableau I-6 : Classification et propriétés des anodes les plus couramment utilisées pour l'oxydation
électrochimique ……..……..29
Tableau I-7 : Oxydation indirecte par l'électrogénétration du chlore actif des différents effluents organiques ……...…34

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse..……48
Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Orange…….49
Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents étudiés….……50

CHAPITRE III : DÉGRADATION DES COLORANTS SYNTHÉTIQUES DE TEXTILE ET DE TANNERIE PAR OXYDATION ANODIQUE

Tableau III-1 : Constantes de vitesse apparente calculées à partir du graphique $LnC_0/Ct = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1er ordre de la réaction d'oxydation…….65
Tableau III-2 : Constantes de vitesses apparentes de la dégradation électrochimique des colorants étudiés en présence de deux types d'électrolyte et de différentes intensités du courant…..……..…….70
Tableau III-3 : Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln (C_0 /C) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1er ordre……..……72
Tableau III-4 : Constantes de vitesse apparentes calculées pour l'oxydation des colorants MO et B5RN par procédé d'oxydation électrochimique..…….75
Tableau III-5 : Constantes de vitesse apparentes calculées pour la dégradation par oxydation électrochimique de MO et B5RN pour des solutions à différentes températures (20, 40 et 60 °C)...…….……75
Tableau III-6 : Constantes de vitesse apparentes de l'oxydation électrochimique des colorants B5RN et BNT à différentes concentrations initiales du colorant…….....79
Tableau III-7 : Valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires pour l'optimisation de dégradation du MO par oxydation anodique…….....80

Tableau III-8 : Matrice d'expérience du plan de Box Behnken et résultats expérimentaux…...81
Tableau III-9 : Analyse (ANOVA) pour le taux de décoloration du MO……...82
Tableau III-10 : Intermédiaires aromatiques identifiés lors de la dégradation du MO par CG-MS ……..……..91

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE.APPLICATION AUX EFFLUENTS DES TANNERIES

Tableau IV-1 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur le taux d'abattement de la DCO de l'effluent bleu (B5RN) à différents temps de traitement……...102
Tableau IV-2 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation de l'effluent (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique……..119
Tableau IV-3 : Valeurs minimales et maximales des paramètres expérimentaux étudiés……121
Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux du plan central composite du taux d'abattement de la DCO et de la consommation énergétique spécifique……....123
Tableau IV-5 : Analyse de variance des réponses étudiées : le taux d'abattement de la DCO (Y_1) et la CES (Y_2). ……126
Tableau IV-6 : Résultats obtenus après optimisation du procédé……....130
Tableau IV-7 : Résumé des résultats de quelques études sur l'oxydation électrochimique des effluents de tanneries……...131
Tableau IV-8 : Estimation du coût de réactifs ajoutés, coût énergétique et coût du fonctionnement total du procédé d'oxydation électrochimique des deux effluents industriels étudiés : Bleu (BRN) et Noir (BNT)……...135

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : COLORANTS ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Différents procédés d'oxydation avancée……..…….…….. 18
Figure I-2 : Applicabilité des technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO….……..……..…...……..20
Figure I-3 : Pourcentage des publications consacrées aux PEOA (entre 2011- 2014). Classement par : (a) techniques électrochimiques, (b) type de polluants……...22
Figure I-4 : Schéma de principe d'une oxydation anodique a) Oxydation directe, b) Oxydation indirecte radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) adsorbés, et c) indirecte via la formation des espèces électroactives. (C^{+} : espèce électro-active intermédiaire, R : polluant)..…23
Figure I-5 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MOx) ……..……...26
Figure I-6 : Principales réactions d'oxydation indirecte des polluants organiques en présence des ions chlorures. (R : polluant organique et P : produit de l'oxydation de R)…..32
Figure I-7 : Schéma de la production des radicaux hydroxyles par procédés électro-Fenton...37

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Figure II-1 : Réacteur électrochimique……..……52
Figure II-2 : Spectre d'absorption du Méthyl Orange (λ_{max} = 460 nm) ……53
Figure II-3 : Courbe d'étalonnage du colorant MO……..…….54
Figure II-4 : Courbe d'étalonnage des ions NO_3^- et NO_2^-.……..……55

CHAPITRE III : DÉGRADATION DES COLORANTS SYNTHÉTIQUES DE TEXTILE ET DE TANNERIE PAR OXYDATION ANODIQUE

Figure III-1 : Cinétique de décomposition des colorants MO, BNT et B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO]= [B5RN] = [BNT]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C…… 62
Figure III-2 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de la réaction de dégradation des trois colorants étudiés par oxydation anodique en fonction du temps avec : I = 5A, [MO]= [B5RN] = [BNT]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C…….64
Figure III-3 : Effet de l'intensité du courant imposée lors du traitement électrochimique sur la cinétique de dégradation du MO. Conditions opératoires : [MO]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C. ……..…….66
Figure III-4: Effet de l'intensité du courant appliquée sur la cinétique de dégradation du B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation électrochimique. Conditions opératoires : [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C. …….66

Figure III-5 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition de MO lors du traitement par procédé d'oxydation électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [Electrolyte] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C……67
Figure III-6 : Cinétique de disparition du colorant BNT lors du traitement par oxydation anodique à différentes intensités du courant et en présence de (a) NaCl et (b) Na_2SO_4 comme électrolyte support. Conditions opératoires : [BNT] = 50 mg.L^{-1}, [Electrolyte] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C. ……...……..…….69
Figure III-7 : Effet de la concentration de NaCl sur la cinétique de dégradation de MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : [MO] = 50 mg.L^{-1}, courant appliqué = 5A, T= 25°C …….……71
Figure III-8 : Effet du pH de la solution sur le taux de décoloration du colorant MO après 30 min de traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C. ……..73
Figure III-9 : Influence du pH sur la cinétique de la dégradation d'une solution aqueuse du colorant B5RN au cours du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C. ……..……..……...73
Figure III-10 : Distribution des différentes formes de système chlore-eau. Conditions opératoires : [NaCl] = 0,1 M ; Température = 25 ° C ; Cellule électrochimique non divisée……..……..……..74
Figure III-11 : Cinétique de dégradation du MO au cours du traitement par procédé d'oxydation anodique et à différentes températures. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}. ……..……76
Figure III-12 : Influence de la température sur la cinétique d'oxydation du B5RN au cours du traitement électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}. ……..…….…….76
Figure III-13 : Effet de la concentration initiale du MO sur la cinétique de dégradation par oxydation électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T=25 °C. ……..……..……..78
Figure III-14 : Cinétique de disparition du B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation anodique à différentes concentrations. Conditions opératoires : I = 5A, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C …….……..…….78
Figure III-15 : Analyse graphique des effets des différents facteurs étudiés et leur influence sur la dégradation du colorant MO par oxydation électrochimique. …….83
Figure III-16 : Diagramme de surface et tracé du contour du taux de décoloration du colorant MO lors du traitement par oxydation anodique en fonction du temps d'électrolyse et du pH initial de la solution. ……..……84
Figure III-17 : Diagramme de surface et tracé de contour du taux de décoloration de MO lors de l'oxydation électrochimique en fonction du pH de la solution et de l'intensité du courant appliqué. ……..……..……85
Figure III-18 : Diagramme de surface et tracé du contour du taux de décoloration du colorant azoïque MO en fonction de l'intensité du courant appliquée et du temps d'électrolyse. ……..……..……...86
Figure III-19 : Abattement de la DCO au cours de la dégradation du colorant MO par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I= 4,6 A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, pH 4, T= 25°C……...…….87
Figure III-20 : Spectre UV-Visible du colorant azoïque MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique à différents temps d'électrolyse. I = 5A ; [MO] =50 mg/L; pH de la solution 4 ; [NaCl] = 2,5 g/L, T= 25°C …….……88

Figure III-21 : Evolution des ions nitrates au cours du traitement d'une solution aqueuse du colorant MO par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C ……90
Figure III-22 : Chromatogramme GC obtenu après de la dégradation du MO traité par oxydation anodique (temps de traitement = 30 min).……..92
Figure III-23 : Schéma de minéralisation du MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique……..……..……...93

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE.APPLICATION AUX EFFLUENTS DES TANNERIES

Figure IV-1 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par oxydation anodique. ……..……..……...101
Figure IV-2 : Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation de l'effluent (B5RN) en fonction de l'intensité du courant appliquée lors du traitement par oxydation anodique. ……..……103
Figure IV-3 : Évolution de l'efficacité du courant à différentes intensités lors du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique. [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} ; T = 25 °C.……..……..……..104
Figure IV-4 : L'influence de la concentration de NaCl ajouté sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par oxydation anodique. ……..……105
Figure IV-5 : Constante cinétique apparente et efficacité du courant en fonction de la concentration de NaCl ajouté au cours du traitement de l'effluent (B5RN)……107
Figure IV-6 : L'effet de la température du milieu sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique……..……..….108
Figure IV-7 : Evolution de la concentration en chlore actif en fonction de la température du milieu et du temps du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique. ……..…….110
Figure IV-8 : Effet du pH de l'effluent bleu (B5RN) sur le taux d'abattement de la DCO par procédé d'oxydation anodique après 60 et 120 min du traitement. I = 7,5 A ; [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} ; T = 25 °C. ……..…….111
Figure IV-9 : Influence de l'intensité du courant appliquée sur la consommation énergétique spécifique lors de la dégradation par oxydation électrochimique de l'effluent bleu (B5RN). [NaCl]= 2,5 g.L^{-1} ; T= 25 °C. ……113
Figure IV-10 : Influence de la concentration de NaCl ajouté sur la consommation énergétique spécifique au cours du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique. I= 7,5 A ; T= 25 °C ……..……...113
Figure IV-11 : Variations de la consommation énergétique spécifique en fonction de la température et du temps du traitement de l'effluent industriel bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique. [NaCl]= 2,5 g.L^{-1} ; I= 7,5 A…….....114
Figure IV-12 : Evolution du pH de l'effluent bleu (B5RN) en fonction de l'intensité du courant appliquée au cours du temps du traitement par procédé d'oxydation anodique..115
Figure IV-13 : Influence de la concentration de NaCl ajouté de sur l'évolution du pH de l'effluent bleu (B5RN) lors du traitement par procédé d'oxydation anodique..116

Figure IV-14 : Evolution des ions nitrates libérés au cours du traitement de l'effluent industriel bleu (B5RN) par oxydation anodique à différentes intensités du courant……117
Figure IV-15 : Evolution du taux d'abattement de la DCO et de la turbidité de l'effluent noir (BNT) au cours du temps du traitement par procédé d'oxydation anodique. I = 5 A ; T=25 °C. ……..…….…….118
Figure IV-16 : Variations du pH et de la conductivité de l'effluent noir (BNT) au cours temps lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. …….120
Figure IV-17 : Comparaison des valeurs prédites et expérimentales du taux d'abattement de la DCO……..……..…….125
Figure IV-18 : Analyse graphique de Pareto……..…….126
Figure IV-19 : Courbes de surfaces de réponses représentant les variations du taux d'abattement de la DCO de la consommation d'énergie spécifique en fonction de : (a) et (b) Temps d'électrolyse et l'intensité du courant, (c) et (d) Température et l'intensité du courant. ……..……127
Figure IV-20 : Efficacité du courant et consommation énergétique spécifique en fonction des différents paramètres opératoires : (a) intensité du courant, (b) température et (c) temps d'électrolyse……..……129
Figure IV-21 : Evolution des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement de l'effluent noir (BNT) par oxydation électrochimique dans les conditions optimales ….132
Figure IV-22 : Spectres IRTF de l'effluent noir (BNT), (A) avant traitement et (B) après traitement par procédé d'oxydation anodique sous les conditions optimales de minéralisation. …….……..…….133

LISTE DES ABRÉVIATIONS

B5RN	Blue *5R*N
BNT	Black *NT*
BDD	Diamant Dopé au Bore
CES	Consommation Énergétique Spécifique
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
EC	Efficacité du Courant
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
I	Intensité du courant
K_{app}	Constante de vitesse apparente
MES	Matière en Suspension
MO	Méthyl Orange
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PEOA	Procédés Électrochimiques d'Oxydation Avancée
Ti/Pt	Titane Platiné
TS	Taux de Solide

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Ces dernières années, le Maroc a connu un développement industriel remarquable grâce à l'implantation de grandes industries. Toutefois, le principal problème qui se pose dans ces industries est celui des quantités d'eau évacuées et de leur charge polluante intense qui contribuent à l'altération de l'environnement. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau et de réactifs chimiques on trouve celle de textile et de la tannerie. Leurs activités engendrent d'énormes quantités d'eaux résiduaires et de déchets solides.

Ces effluents liquides sont fortement chargés en polluants organiques toxiques et non biodégradables tels que les colorants. L'accumulation de ces colorants dans l'environnement semble présenter des effets toxiques pour l'être humain (mortalité, effets mutagéniques et cancérigènes) et pour l'écosystème en général, d'où la nécessité de traiter les effluents liquides contenant ces colorants avant leur rejet dans le milieu naturel.

La protection de l'environnement est devenue progressivement un sujet de préoccupation économique et politique majeure. En effet, le Maroc s'est engagé dans la mise en place d'une législation environnementale qui a incité les industriels en fonction de leur activité à adopter une gestion améliorée des eaux usées et à s'équiper d'unités de traitement de leurs effluents avant leur rejet afin d'en diminuer les concentrations en polluants en dessous des valeurs limites imposées.

Le traitement des eaux usées d'origine industrielle s'effectue généralement par des procédés classiques tels que l'adsorption, l'oxydation biologique, floculation et coagulation, etc. Cependant, du fait de la composition très variable des effluents et de la complexité structurale des composés polluants, la plupart de ces méthodes conventionnelles sont insuffisantes pour un traitement simple et efficace.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches se sont intéressées à une nouvelle techniques d'oxydation *: les procédés d'oxydation avancée (POA).* Ces technologies offrent des alternatives intéressantes pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que le CO_2 et H_2O. Parmi ces POA, les procédés d'oxydation électrochimique ont prouvé leur efficacité dans le traitement des polluants organiques toxiques et non biocompatibles. Ces procédés reposent sur l'électrogénétration des espèces oxydantes très puissantes permettant la dégradation totale des composés organiques présents dans l'eau sans générer de polluants secondaires.

L'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité et l'importance des procédés d'oxydation électrochimique, et en particulier l'oxydation anodique, sur la dégradation des colorants employés dans les industries textiles et en tannerie. En effet, l'étude a porté en premier lieu sur l'oxydation d'un colorant azoïque (le Méthyl Orange (MO)) et deux autres colorants organiques utilisés dans la teinture des cuirs (le bleu *5R*N (B5RN) et le noir *NT* (BNT)). Le MO a été choisi à cause de sa fréquente utilisation dans l'industrie de textile. En raison de sa toxicité et sa stabilité, ce colorant résiste à la majorité des techniques classiques de traitement biologiques. Nous nous intéressons par la suite à la dépollution des effluents réels issus de l'industrie de tannerie et plus particulièrement de la phase de retannage qui génère un flux énorme d'effluents fortement chargés en colorants organiques.

Le présent travail est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui rassemble les généralités sur les colorants organiques, les effluents de tanneries et les procédés électrochimique d'oxydation avancée.

Dans le deuxième chapitre, consacré aux méthodes expérimentales, nous présentons le matériel et les méthodes analytiques utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré au traitement électrochimique des solutions synthétiques des trois colorants choisis (MO, B5RN et BNT) par procédé d'oxydation anodique. En premier lieu, nous étudierons l'effet des différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de décomposition. Par la suite, un plan d'expérience basé sur la méthodologie de surface de réponse est utilisé afin de déterminer les conditions opératoires optimales de dégradation du MO. Enfin, les produits intermédiaires formés au cours de l'électrolyse du colorant sont identifiés afin de pouvoir proposer un mécanisme de minéralisation.

Le quatrième chapitre porte sur le traitement de deux types d'effluents réels issus d'une tannerie de la ville de Fès, et plus précisément de l'étape de retannage (chargés de colorants B5RN et BNT). Une estimation du coût énergétique et du coût de fonctionnement total pour la minéralisation des deux effluents industriels étudiés sera réalisé afin d'évaluer l'applicabilité du procédé d'oxydation anodique à grande échelle.

Une conclusion générale clôturera ce mémoire.

CHAPITRE I

COLORANTS ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Depuis des siècles, l'homme a utilisé les colorants dans plusieurs domaines liés à la vie quotidienne (la peinture et la teinture du papier, des peaux et des vêtements, etc.). Très tôt, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. De nombreux composés aromatiques provenant essentiellement des extraits de plantes (l'alizarine et l'indigo) étaient utilisés.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais william Henry Perkin, dans un essai de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Depuis, de très nombreux colorants synthétiques ont été élaborés et mis sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement remplacés les colorants naturels [1].

Aujourd'hui, les colorants synthétiques constituent un marché économique considérable [2]. Près de 800 000 tonnes et 10 000 types de colorants et pigments synthétiques sont produits chaque année dans le monde entier [3], et il est estimé que 15 % de ces colorants sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application [3]. Ces colorants synthétiques et en raison de leur stabilité chimique, leur facilité de synthèse, ainsi que leur variété de couleurs, sont largement utilisés dans les industries textiles (60 %), du papier (10 %) et des matières plastiques (10 %) [4,5].

I-1-1.DÉFINITION DES COLORANTS

Les colorants synthétiques sont des composés capables de teindre un ensemble de substances d'une manière durable. Ces matières ont la propriété d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), et possèdent des groupements chromophore (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition) qui sont responsables de la coloration de la molécule et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation permanente sur les substrats. L'intensité de la coloration dépend de la facilité du groupement chromophore à donner un électron (la couleur est plus foncée lorsque le groupe chromophore donne facilement un électron) [7].

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 π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy…) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [8].

Les composés organiques assemblant les groupes chromophores et auxochromes sont appelés des chromogènes. Dans le tableau I-1, ces groupements sont classés par intensité croissante

Tableau I-1 : *Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9]*

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
Groupe azoïque (-N=N-)	Amino (NH_2)
Groupe nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Groupe carbonyle (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Groupe vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Groupe Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d’électrons

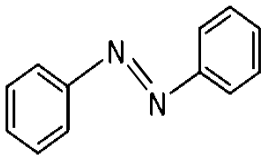
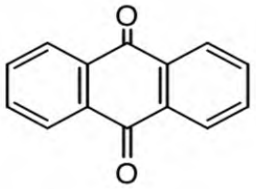
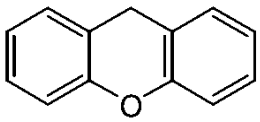
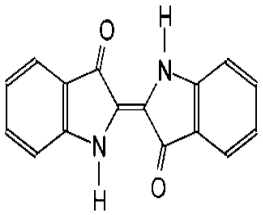
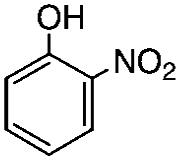
I-1-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

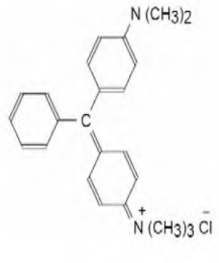
Les matières colorantes organiques sont classifiées de plusieurs manières : pas leur constitution chimique ou par leur domaine d’application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I-1-2-1. Classification chimique

Le tableau I-2 donne la classification chimique des colorants en se basant sur la nature du groupe chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [10].

Tableau I-2 : *Classification chimique des colorants synthétiques*

Colorants azoïques	Les plus communément utilisés. Caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.	
Colorants anthraquinoniques	Caractérisés par le groupement chromophore hydroxyle, leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique. Ils représentent la deuxième classe de colorants textiles la plus importante après les colorants azoïques.	
Colorants xanthéniques	Dotés d'une intense fluorescence, ces colorants sont composés de la fluorescéine halogénée. Ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accident maritime ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, et aussi en tant que teinture.	
Colorants indigoïdes	Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorants en textile et comme additifs en produits pharmaceutiques.	
Colorants nitrés et nitrosés	Caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ils forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne	

Colorants triphénylméthanes	Sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Ces composés et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.	

I-1-2-2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant-substrat. Les différentes catégories tinctoriales sont énumérées dans le tableau reporté dans l'annexe A.

Les colorants organiques faisant l'objet de ce travail seront traités plus en détail dans le chapitre II.

I-1-3. COLORANTS AZOÏQUES

C'est la classe des colorants la plus répandue, puisqu'elle représente 50% environ de la production mondiale de matières colorantes dont la majeure partie est utilisée par les industries textiles [11]. Les composés azoïques sont répartis en colorants acides, basiques, directs, réactifs solubles dans l'eau, dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Ils sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères [6].

À l'issue de la phase de teinture, des quantités non négligeables (10 à 15%) des colorants azoïques sont évacuées directement dans les eaux usées [12]. Or, ces composés sont très stables, peu biodégradables et résistent à la majorité des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées [13,14]. L'accumulation de ces polluants dans le milieu naturel peut entrainer des effets nocifs pour la santé humaine et pour l'écosystème en général.

I-1-4. TOXICITE DES COLORANTS AZOÏQUES

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués pour étudier la toxicité des colorants synthétiques tant sur les organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) que sur les mammifères. Par ailleurs, d'autres recherches ont été réalisées pour déterminer l'effet de ces

colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux usées.

Parmi les colorants synthétiques, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques. Cette catégorie de colorants a été largement étudiée ces dernières décennies, et semble présenter des effets toxiques (mortalité, effets mutagéniques et cancérigènes) pour l'homme et l'animal. Ceci implique la nécessité de traiter les effluents contenant ces colorants avant leur rejet dans le milieu naturel.

La toxicité de ces composés a été examinée en premier lieu par Rehn en 1895 [15], qui a constaté que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie chez des ouvriers de l'industrie textile, est directement reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques (sauf ceux à groupement amine libre). Cependant, la rupture de la liaison azoïque sous l'action enzymatique des organismes mammifères peut entrainer la formation des composés amino mutagéniques et cancérigènes.

Parmi les dérivés aminés des colorants azoïques responsables de ces effets cancérigènes on peut citer, à titre d'exemples : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine.

I-1-5. IMPACTS DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT

La présence des colorants synthétiques dans l'eau est très visible et indésirable (même à très faibles concentrations) [16]. Elle contribue aussi à l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne et d'odeurs pestilentielles [17]. Le rejet de ces colorants résiduels dans le milieu naturel est une source de pollution considérable, d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique [18]. En outre, il favorise, par réaction chimique de nature diverse, la formation des sous-produits souvent plus toxiques que les composés initiaux, ce qui présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, 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 [8].

I-2. GÉNÉRALITÉS SUR LES EFFLUENTS DE TANNERIES

Autrefois, les activités de tannage étaient organisées pour répondre à la demande locale en cuir pour chaussures, instruments musicaux et divers articles. Aujourd'hui, avec le développement des populations, et la forte demande sur les articles en cuir a conduit à la création de grandes unités commerciales de tannerie.

Généralement, deux procédés de tannage sont utilisés, le tannage minéral et le tannage végétal. De nos jours, le procédé de tannage le plus couramment utilisé est le tannage au chrome (entre 70 et 80% du cuir sont produits par cette méthode) [19,20], car il permet la transformation de la peau animale en produits inaltérables et imputrescibles.

L'industrie de tannerie est considérée, par les associations environnementales, comme l'une des plus polluantes au monde et grandes consommatrices de réactifs chimiques, comme les surfactants, les acides, les colorants, les huiles sulfonées, les sels et surtout des agents tannants. En effet, la complexité de la transformation des peaux des animaux en cuirs exige l'emploi d'un grand nombre d'agents chimiques, soit 300 kg de produits chimiques par tonne de peaux sont ajoutés au cours de procédé de tannage [21]. En outre, cette activité consomme énormément d'eau. À l'échelle mondiale, le volume d'effluents liquides générés atteint 30-40 x 10^7 m^3 par an, ce qui correspond à 9 x 10^6 tonnes de peaux traitées par an [22].

I-2-1. PROCÉDÉ DE FABRICATION DU CUIR

Le traitement du cuir consiste en trois étapes principales :

L'étape de prétannage (ou l'atelier de rivière) correspond à une série d'opérations permettant de débarrasser les peaux des matières non désirées. Cependant, elle consomme une grande quantité d'eau (50% de l'eau consommée au cours de ce processus), générant ainsi des eaux résiduaires à charge élevée en polluants. Par exemple, les rejets liquides de l'opération d'épilage-pelanage sont très toxiques, alcalines et hautement chargés en matières organiques, en protéines, en sulfures, en matières en suspension et en sels [23].

La deuxième phase concerne le tannage. Il s'agit de la stabilisation de la structure de la peau par addition de sels de chrome (dans le cas du tannage au chrome). Cette étape consomme 20% de l'eau nécessaire au traitement du cuir. Les effluents liquides de tannage sont acides et contiennent des concentrations élevées en matières organiques, matières en suspension, chlorures, sulfates ainsi qu'en chrome.

L'étape de finissage humide comprend plusieurs opérations notamment le retannage et la teinture des cuirs. Elle utilise différents produits chimiques (les agents de retannage, les huiles, les tensioactifs, les colorants, etc.) afin de garantir la qualité et les propriétés physico-chimiques souhaitées [24]. Les eaux usées évacuées à ce stade présentent des teneurs élevées en polluants organiques.

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la phase de retannage qui pose le problème des effluents chargés en matières colorantes organiques.

I-2-2. IMPACTS DES REJETS DES TANNERIES SUR L'ENVIRONNEMENT

Les conséquences environnementales des activités de tannage sont cruciales en raison de la pollution qui en résulte. Les industries de tanneries produisent des quantités énormes d'eaux résiduaires et de déchets solides. Ces rejets liquides sont dotés d'une charge polluante intense (de nature minérale et organique) affectant la qualité de l'eau et créant, par conséquent, des conditions défavorables à la vie aquatique.

Les matières biogéniques des peaux (poils, lipides, protéines, etc.) évacuées avec ces rejets peuvent augmenter la turbidité de l'eau. Ainsi, les polluants minéraux des tanneries déversées sur le sol occasionnent des effets nocifs sur les végétaux et le sol (stérilisation du sol). D'autre part, la présence du métal chrome à de fortes concentrations, notamment sous sa forme oxydée (le chrome (VI)), a des effets toxiques et mutagènes.

- *Impacts des rejets de la phase de retannage*

L'opération de teinture est réalisée à l'étape de finition humide de l'industrie du cuir. Au cours de ce processus, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdus par manque d'affinité avec les peaux. Le volume des eaux évacuées au cours du processus de teinture est estimé à environ de 7 litres par kilogramme de peau traitée avec une concentration de colorants supérieur à 0,5 $g.L^{-1}$ [25]. Ces colorants persistent longtemps en raison de leur

stabilité et de leur résistance aux processus naturels de dégradation biologique et, par conséquent, engendrent des impacts négatifs sur l'environnement [26].

Les effluents des tanneries sont à l'origine d'une pollution intense une fois évacués dans l'environnement sans aucun traitement préalable. Ainsi, la présence des composés chimiques et toxiques persistants dans l'environnement pose de sérieux problèmes associé aux traitements de ces effluents.

I-3. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES COLORANTS SYNTHÈTIQUES

D'après ce qui précède, l'impact des colorants synthétiques sur l'environnement s'est avéré incontestable. Plusieurs méthodes de traitement (physico-chimiques, biologique…) sont utilisées pour l'élimination de ces polluants organiques, afin de limiter la contamination de l'environnement aquatique. Ces techniques sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et appliquées à grande échelle.

Parmi les procédés les plus importants de traitement des rejets industriels chargés en polluants organiques, on trouve : les procédés biologiques, physiques et physico-chimiques, procédés d'oxydation chimique et l'incinération.

I-3-1. PROCÉDÉS BIOLOGIQUES

Les procédés d'épuration biologiques sont couramment utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ces méthodes reposent sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, et peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [28].

Beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation d'un grand nombre de polluants organiques par voie biologique. Néanmoins, ces procédés ne sont pas applicables sur la plupart des effluents industriels de textile, notamment sur les colorants azoïques et les colorants réactifs, en raison de leur stabilité et leur récalcitrance à la biodégradation [29].

Bien qu'ils soient économiques, ces procédés sont inefficaces en présence des effluents fortement concentrés en polluants, toxiques ou non biodégradables. De plus, ils conduisent à la formation des quantités importantes de boues biologiques à traiter, créant ainsi un problème de pollution secondaire. Selon Loehr [30], la biodégradation est favorable pour les polluants

présentant un rapport DCO/DBO_5 (degré de dégradation biochimique) supérieur à 0,5, par contre, elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Les colorants biorécalcitrants nécessitent alors d'autres techniques d'épuration plus efficaces que celles adoptées dans les procédés de purification conventionnelle.

I-3-2. PROCÉDÉS PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

Les procédés physiques et physico-chimiques regroupent la filtration membranaire, les procédés de séparation solide-liquide (coagulation/floculation) et les techniques d'adsorption.

I-3-2-1. Filtration sur membrane

Les procédés membranaires sont couramment utilisés en traitement des eaux résiduaires. Ils se déclinent en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou encore en osmose inverse. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus performants à la réduction partielle de la couleur [31,32], mais l'osmose inverse semble être la méthode la plus prometteuse et la plus efficace. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran".

I-3-2-2. Coagulation/floculation

Les procédés de coagulation/floculation sont également souvent utilisés pour le traitement des eaux usées chargées en colorants [33,34]. Cependant, ils ne peuvent être utilisés pour les colorants fortement solubles dans l'eau [35]. Ces techniques permettent l'élimination des matières en suspension. Les particules colloïdales ou les solides en fine suspension, sont coagulés par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium), puis éliminés sous formes de flocs. Par ailleurs, ces procédés de traitement sont souvent couplés aux procédés biologiques et, sont appliqués en tant que procédés de prétraitement afin d'améliorer le rendement d'élimination des composés organiques.

I-3-2-3. Adsorption (sur charbon actif)

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des matières colorantes. Elle est basée sur la fixation des molécules organiques à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. D'après la littérature, le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment employé grâce à sa capacité d'adsorption élevée pour éliminer les colorants

[36].Toutefois un grand nombre de matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles…) pouvant être utilisés dans ce procédé de décoloration des eaux usées. La principale limite de cette technique réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur l'adsorbant (charbon actif) qui doit être traité par la suite afin de le régénérer [37].

Les procédés physico-chimiques sont simples à appliquer et efficaces pour l'élimination des colorants, permettant d'atteindre des taux de décoloration importants. Cependant, ces techniques sont seulement séparatives, et ne permettent pas la dégradation partielle ou totale de la molécule colorante [38]. Par ailleurs, elles présentent certains inconvénients tels que la génération des concentrats de polluants et des boues, ainsi que la consommation importante des réactifs chimiques et le coût énergétique élevé du traitement.

I-3-3. MÉTHODES D'OXYDATION CLASSIQUES

Ces méthodes de traitement sont couramment appliquées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques, y compris des colorants, résistants à la biodégradation. Elles peuvent être ainsi utilisées en prétraitement avant les procédés biologiques. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout, dans la solution à traiter, des agents oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non du catalyseur.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Cependant, l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour le traitement des colorants présents en fortes concentrations et persistants [39]. En effet, il a été observé, que la décomposition des colorants organiques par l'oxydation chimique, est partielle dans certains cas, et que les sous-produits de dégradation formés peuvent être plus toxiques que le polluant lui même.

I-3-4. COMPARAISONS DES PROCÉDÉS CITÉS PRÉCEDEMMENT

Le Tableau ci-dessous présente les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques, décrits auparavant, appliqués pour le traitement des effluents chargés en colorants.

***Tableau I-3** : Avantages et inconvénients des principales méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants organiques [9].*

Techniques	Avantages	Inconvénients
Procédés biologiques	- économiques - appropriés pour les colorants insolubles (pour les traitements aérobiques) - réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site (pour les traitements anaérobiques)	- importantes quantités de boue générées - spécifiques à certains colorants - besoins énergétiques importants - inefficaces en présences de polluants toxiques - nécessitent des grands réservoirs d'aération (pour les traitements anaérobiques)
Filtration Membranaires	- utilisation simple et rapide - pas d'addition de réactifs chimiques - grands volumes d'eaux usées traitées	- investissement important et coût énergétique élevé - colmatage rapide des membranes - pré et post traitements nécessaires
Coagulation/ Floculation	- équipement simple - décoloration relativement rapide - réduction significative de la DCO	- formation de boues - utilisation de produits chimiques nécessaire - coagulants non réutilisables
Adsorption	- réduction significative de la couleur - technologie simple à appliquer	- coûts d'investissement et de fonctionnement élevés - lent et limité en volume - formation de boues
Méthodes Chimiques	- décoloration rapide et efficace - opération simple - oxydant puissant	- coûteuses - efficacité limitée pour certains colorants

La présence des colorants organiques dans les rejets représente une menace considérable pour les ressources en eau. Ces colorants sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Cependant, les procédés classiques de leur élimination sont souvent limités et insuffisants pour un traitement simple et efficace. Pour pallier à ce problème, il apparait nécessaire de trouver des techniques complémentaires ou alternatives aux traitements classiques. Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés dans ce sens et sont de plus en plus utilisés.

I-4. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'élimination des polluants organiques sont insuffisantes. En effet, ils ont été signalés en 1987 par Glaze *et al.* [41], comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO_2 et H_2O. Durant les dernières décennies, les POA ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications. Ces procédés sont appliqués dans plusieurs domaines de traitement, à savoir le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, le conditionnement des boues, la désinfection, le traitement des composés organiques volatils et le contrôle d'odeur [42,43]. Ils peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques ou biologiques afin de réduire le coût global du traitement. Ainsi, ils peuvent être utilisés également en étape de prétraitement pour augmenter la biodégradabilité de certains composés persistants.

Les POA sont basés sur la génération d'espèces oxydantes très réactives, particulièrement les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$), en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau, dans des conditions de pressions et de températures ambiantes. Le tableau I-5 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. En effet, le radical $^{\bullet}OH$ ($E° = 2,8$ V/ESH à 25°C) est une espèce très oxydante et instable, avec des concentrations instantanées et une durée de vie très faible (estimée à quelques nanosecondes) [43]. Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants, car d'une part il est l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E°= 3,03$ V/ESH à 25 °C) et d'autre part, il est relativement

non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^6-10^9 M^{-1} s^{-1} [44].

Ce radical est capable d'oxyder la plupart des polluants organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale, et est susceptible de réagir sur ces composés par trois types de réaction [42]:

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

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(I-1)}$$

- *Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) :*

$$ArX + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet} \qquad \text{(I-2)}$$

- *Transfert d'électrons (oxydo-réduction) :*

$$RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{\bullet +} + OH^{-} \qquad \text{(I-3)}$$

Tableau I-4 : *Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux*

Oxydant	**Potentiel d'oxydation (V/ESH)***
$^{\bullet}OH$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl	1,36
O_2	1,23

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

Les POA offrent une large variété de méthodes pour la génération, de façon continue, de ces radicaux hydroxyles (figure I-1). Ils incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène : basés sur le réactif de Fenton (H_2O_2/Fe(II)), l'ozonation (O_3/OH^-) et la peroxonation (O_3/H_2O_2) ; des procédés photochimiques : photocatalyse homogène (H_2O_2/UV, O_3/UV) ou photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV) ; et photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV) ; des procédés basés sur l'électrochimie (oxydation anodique, électro-Fenton) et des procédés d'oxydation basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons) [45].

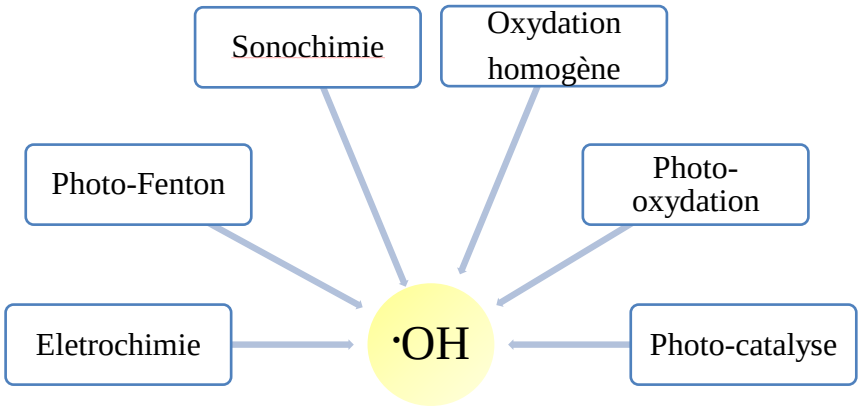


Figure I-1 : *Différents procédés d'oxydation avancée [46]*

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être, produits de façon continue au moyen d'une de ces méthodes (chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique, ...). Une classification des principales réactions de production de ces radicaux est donnée par le tableau I-6.

Tableau I-5 : *Principales réactions de génération des radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydations avanc*ées

POA		**Réactions**
Peroxonation	O_3/H_2O_2	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + HO_2^{\bullet} + O_2$
Fenton	H_2O_2/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$
Photocatalyse homogène		
• **Photo-Fenton**	$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$	$Fe^{2+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$ $Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH$ $Fe(OOCR)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$
• **Photo-peroxonation**	$O_3/UV/H_2O_2$	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2{}^{\bullet}OH + 3O_2$
Photocatalyse hétérogène	TiO_2/UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$
Sonolyse	Irradiation par les ultrasons	H_2O + ultrasons $\rightarrow {}^{\bullet}OH + H^{\bullet}$
Electrochimie	Procédés électrochimiques d'oxydation avancée	

Parmi les différentes techniques de POA, l'oxydation par méthodes électrochimiques s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des polluants organiques réfractaires présents dans l'eau. Ces techniques peuvent être appliquées aux effluents dont la demande chimique en oxygène est comprise dans l'intervalle de 0,1 à 100 g L^{-1} [47] comme le montre la figure I-2. De plus, ces procédés fonctionnent généralement à température ambiante et en condition de pression normale. En effet, le principal inconvénient est lié à leur coût de fonctionnement élevé en raison des besoins énergétiques et, quelquefois, en réactifs chimiques (la faible conductance de nombreux effluents nécessite l'addition d'un électrolyte support).

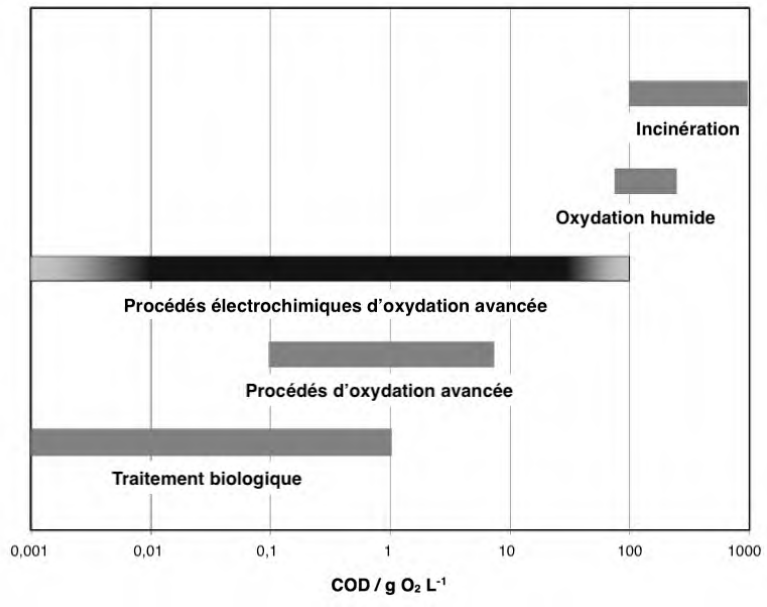


Figure I-2 : *Applicabilité des technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [47]*

I-5. PROCÉDÉS ÉLECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCÉE (PEOA)

Au cours des dernières années, de nouveaux POA basés sur l'électrochimie ont été développés [48,49,50]. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) ont prouvé leur efficacité dans la prévention et la remédiation des problèmes de pollution, ceux-ci grâce à leur compatibilité avec l´environnement (car l´électron est un réactif propre), leur

facilité d'automatisation et leur efficacité énergétique. Les études de l'oxydation électrochimique pour la dépollution des effluents remontent au XIXème siècle, où la dégradation électrochimique des cyanures a été étudiée [51]. Généralement, on rencontre quatre catégories principales de procédés d'oxydation électrochimique : l'oxydation anodique, l'oxydation via le réactif de Fenton : Électro-Fenton (EF), la Photo-Électro-Catalyse (PEC), et l'oxydation Sono-Électrochimique (SE).

Parmi les PEOA cités, l'oxydation anodique s'est avérée la plus appropriée pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme on peut le voir sur le graphique de la figure I-3-a, ces dernières années, la majorité des travaux publiés ont été focalisés sur l'application de l'oxydation anodique comme méthode de dépollution des eaux usées chargées en polluants organiques. Aussi, les procédés électro-Fenton et photo-électro-catalyse ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches. Cependant, très peu d'études ont été consacrées à l'oxydation Sono-Électrochimique

Par ailleurs, de nombreuses études réalisées ont clairement prouvé l'efficacité de ces procédés pour le traitement de divers types d'effluents. En outre, les composés organiques tels que les phénols et les colorants synthétiques, comme l'illustre la Figure I-3-b, sont souvent utilisés comme polluants modèles car ils sont souvent décelés dans les rejets industriels et urbains.

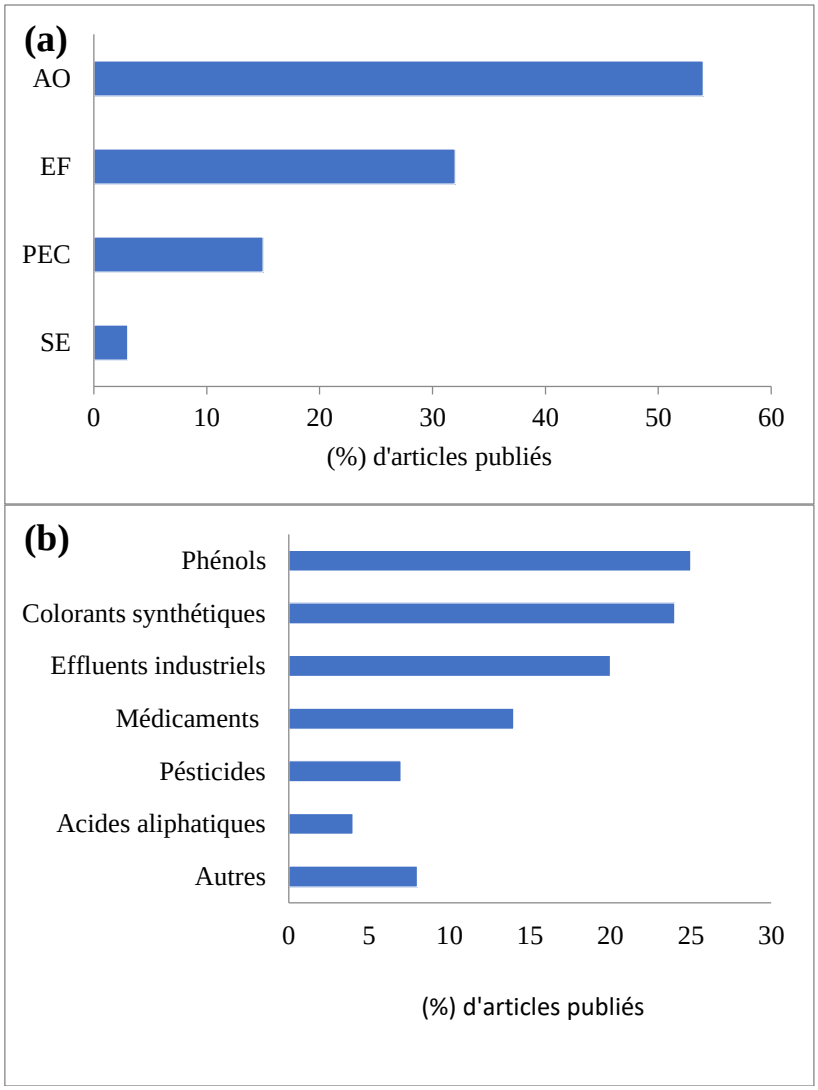


Figure I-3 : *Pourcentage de publications consacrées aux PEOA (entre 2011- 2014). Classement par : (a) techniques électrochimiques, (b) type de polluants [52].*

De nos jours, les PEOA ont atteint un degré de développement significatif, grâce aux recherches intensives qui ont amélioré l'activité électrocatalytique et la stabilité des matériaux d'électrodes, et aussi l'optimisation de la géométrie des réacteurs [52]. Cependant, le développement et l'application de ces procédés dans les filières de dépollution des eaux usées restent encore limités en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés. Dans la suite de ce chapitre, l'accent sera mis sur les procédés électrochimiques d'oxydation avancée les plus répandus avec une attention plus particulière pour le procédé de l'oxydation anodique.

I-5-1. OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE. TÉCHNIQUES GÉNERALES

De façon générale, lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont transférés entre une molécule de substrat et l'électrode. La cellule électrochimique consiste en deux électrodes, une anode et une cathode. Une de ces électrodes, l'électrode de travail, est le siège de la réaction chimique d'intérêt, l'oxydation à l'anode ou la réduction à la cathode. La seconde électrode est la contre-électrode, elle assure le passage du courant vers l'électrode de travail et où généralement une réaction simple inorganique a lieu, comme le dégagement d'hydrogène dans le cas d'une cathode ou l'évolution de l'oxygène dans le cas d'une anode.

I-5-2. OXYDATION ANODIQUE

Les mécanismes d'oxydation anodique, permettant la dégradation des composés organiques persistants dans les effluents industriels aqueux, qui sont subdivisés en trois catégories (figure I-4) :

- Oxydation par transfert direct des électrons à la surface de l'anode.
- Oxydation par les radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'anode
- Oxydation indirecte par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'anode.

Dans le cas d'oxydation directe, les composés organiques sont, après leur adsorption à la surface de l'anode, oxydés par échange direct d'électrons entre la molécule et l'accepteur d'électrons (l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode) [49,53].

$$R_{ads} - ze^- \rightarrow P_{ads} \qquad \text{(I-4)}$$

L'oxydation anodique directe des composés organiques est théoriquement possible avant le dégagement d'oxygène, dû à l'oxydation de l'eau. Cependant, en pratique, la réaction d'oxydation de ces composés étant très lente, on est confronté par une cinétique limitée, dépendante de l'activité électrocatalytique de l'anode [54]. Quelques auteurs affirment que l'utilisation des anodes électrocatalytiques, comme les métaux nobles (Pt, Pd,…) ou les oxydes de métaux (IrO_2, RuO_2-TiO_2, PbO_2,…) peuvent augmenter la cinétique d'oxydation anodique des composés organiques [49]. Toutefois, le principal problème de l'oxydation de ces composés à un potentiel anodique fixé en dessous de celui du dégagement de l'oxygène, est lié à la diminution de l'activité anodique suite à l'empoisonnement de la surface d'électrode (généralement provoqué par la polymérisation de certains composés à la surface de l'électrode).

Il en résulte que l'oxydation des polluants organiques par transfert direct d'électrons à la surface de l'anode conduit à une très basse décontamination [55]. Pour cela, les réactions d'oxydation doivent être catalysées ou faire intervenir des oxydants puissants [53].

Dans le cas du mécanisme indirect, l'oxydation des polluants organiques ne résulte pas d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit via la formation des espèces électro-actives, agissant comme des intermédiaires transporteurs d'électrons entre l'électrode et les composés organiques. Ces espèces peuvent être générées électrochimiquement par un processus réversible, comme par exemple dans le cas des couples redox métalliques (Ag^{2+}/Ag^{+}, CO^{2+}/CO^{3+} et Ce^{4+}/Ce^{3+}) ou des ions inorganiques (Cl^{-}/ClO^{-}, Br^{-}/BrO^{-}) présents ou ajoutés à l'électrolyte, ou par un processus irréversible sous forme d'oxydants chimiques forts comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène [56,54]. L'oxydation indirecte des composés organiques peut également s'effectuer par la génération des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) adsorbés par la décharge anodique de l'eau sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène.

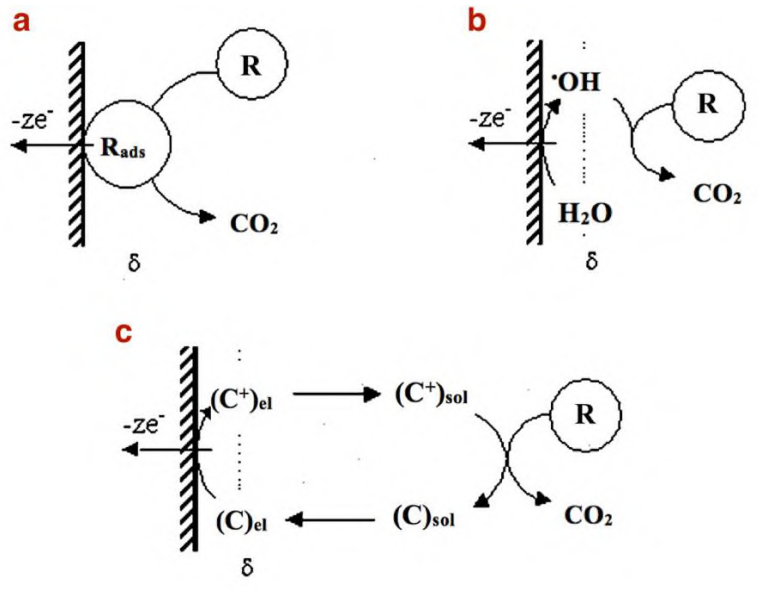


Figure I-4 : *Schéma de principe d'une oxydation anodique a) Oxydation directe, b) Oxydation indirecte radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) adsorbés, et c) indirecte via la formation des espèces électroactives. [56] (C^{+} : espèce électro-active intermédiaire, R : polluant)*

I-5-2-1. Oxydation des composés organiques via les radicaux hydroxyles (OH•)

L'oxydation anodique favorise non seulement l'oxydation directe des polluants organiques, mais aussi la génération, à la surface de l'anode, soit de l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($OH^{\bullet}$), soit de l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO_{x+1}). L'action oxydante de ces espèces sur les polluants organiques conduit à leur minéralisation totale ou partielle [57].

Deux approches principales ont été proposées pour la destruction des polluants organiques par ces radicaux hydroxyles adsorbés [58]:

- La conversion électrochimique où les produits organiques non biocompatibles sont transformés par voie électrochimique (par des radicaux hydroxyles chimisorbés) en produits biocompatibles aptes à être ensuite traités par voie biologique.
- La combustion électrochimique où les produits organiques sont complètement oxydés en H_2O et CO_2 par des radicaux hydroxyles physisorbés.

La faisabilité de ce procédé dépend de trois paramètres principaux : la génération des radicaux hydroxyles (physisorbés ou chimisorbés), la nature des matériaux de l'anode et les réactions compétitives de dégagement d'oxygène.

- ***Mécanisme d'oxydation anodique par radicaux hydroxyles***

En général, le mécanisme d'oxydation des espèces organiques (R), proposé par Johnson *et al.* [59,60], est basé sur le transfert d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène via des radicaux hydroxyles (•OH), générés par l'oxydation de l'eau sur une anode à forte surtension d'oxygène, et adsorbés sur les sites actifs de cette anode:

$$S[] + H_2O \rightarrow S[^{\bullet}OH] + H^+ + e^- \qquad (I\text{-}5)$$

$$S[^{\bullet}OH] + R \rightarrow S[] + RO + H^+ + e^- \qquad (I\text{-}6)$$

Où (S) représente un site actif de l'anode sur laquelle les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) représente le produit organique oxydé.

Toutefois, des réactions anodiques compétitives (réactions parasites) peuvent avoir lieu et limiter la production des radicaux hydroxyles, tel que la réaction de dégagement d'oxygène.

$$S[\bullet OH] + H_2O \rightarrow S[] + O_2 + 3H^+ + 3e^- \qquad (I\text{-}7)$$

De plus, la faible capacité d'adsorption des radicaux hydroxyles (˙OH) générés à la surface de l'anode peut favoriser sa dimérisation en H_2O_2, ce qui conduit inévitablement à une diminution de l'efficacité du processus :

$$2\ S[\bullet OH] \rightarrow 2S[] + H_2O_2 \qquad (I\text{-}8)$$

Comninellis [58] a proposé le schéma du mécanisme réactionnel d'oxydation des polluants sur les anodes de type MO_x, présenté sur la figure ci-dessous :

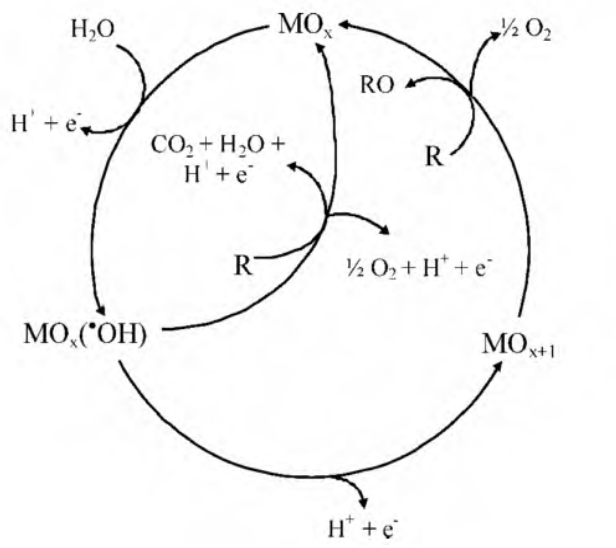


Figure I-5 : *Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MOx) [58]*

La nature de l'électrode influence fortement la sélectivité et l'efficacité du processus d'oxydation des polluants organiques [61]. Selon Comninellis [58], deux types d'électrodes anodiques peuvent être distingués: des électrodes dites actives et des électrodes dites non-actives. Dans les deux cas, la première étape du processus reste la production des radicaux hydroxyles adsorbés par oxydation de molécules d'eau (décharge anodique de l'eau) :

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(\bullet OH) + H^+ + e^- \qquad \text{(I-9)}$$

En effet, sur une anode active, les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent interagir fortement avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde pour former un « super oxyde » (oxyde supérieur) MO_{x+1} :

$$MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \qquad \text{(I-10)}$$

Le couple redox MO_{x+1}/MO_x jouant le rôle d'un médiateur/intermédiaire, conduit généralement à la conversion ou l'oxydation sélective des composés organiques R [49]:

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \qquad \text{(I-11)}$$

Les électrodes actives sont caractérisées, d'une part, par une grande activité électrochimique pour oxyder partiellement les composés organiques non biocompatibles, en attaquant leurs noyaux aromatiques (composants majeurs de ces composés), et, d'autre part, par une faible activité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation ultérieure des sous-produits (composés plus simples formés), tels que les acides carboxyliques aliphatiques qui sont généralement biocompatibles.

En revanche, dans le cas d'une anode non active, Les radicaux hydroxyles (oxygène actif physisorbé) faiblement adsorbés à la surface de l'anode, agissent sur les composés organiques, favorisant ainsi la combustion complète ou l'oxydation non sélective de ces polluants.

$$MO_x(^{\bullet}OH) + R \rightarrow MO_x + CO_2 + H_2O + Z\,H^+ + Z\,e^- \qquad \text{(I-12)}$$

Toutefois, les réactions I-11 et I-12 sont en compétition avec la réaction secondaire de décharge anodique produisant le dioxygène [54] :

$$MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow 1/2\ O_2 + H^+ + e^- + MO_x \qquad \text{(I-13)}$$

$$MO_{x+1} \rightarrow 1/2\ O_2 + MO_x \qquad \text{(I-14)}$$

D'après la littérature [53,61,62,15], les anodes à faible surtension d'oxygène, comme le Pt et les anodes de types DSA (IrO_2), privilégient l'oxydation sélective (l'oxydation a lieu par la formation d'un super oxyde MO_{x+1} dans la structure à cause de la forte enthalpie d'adsorption de M-OH). Par contre, les anodes qui possèdent une surtension d'oxygène élevée, tels que PbO_2 et BDD, permettent la minéralisation complète des polluants organiques (l'oxydation a lieu par les radicaux hydroxyles à cause de la faible interaction M-OH). En règle générale, plus cette interaction est faible, plus la réactivité de l'anode pour l'oxydation des composés organiques est forte [46].

Plusieurs matériaux d'électrode ont été appliqués pour l'oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles. A titre d'exemple, le tableau I-7 résume les anodes les plus couramment utilisées pour l'oxydation électrochimique avec leurs propriétés de base.

Tableau I-6 : *Classification et propriétés des anodes les plus couramment utilisées pour l'oxydation électrochimique*

Nature de l'anode	Composition	Activité électrocatalytique pour le dégagement de l'oxygène	Potentiel d'oxydation (V)	Surtension de dégagement d'oxygène	Enthalpie d'adsorption de M-OH)	Pouvoir d'oxydation de l'anode
Active	RuO_2 –TiO_2	Forte	1,4-1,7	0,18	$^{\bullet}OH$ chimisorbé	Inferieur
	DSA–Cl_2					
	IrO_2 –Ta_2O_5	Forte	1,5-1,8	0,25		
	DSA –O_2					
	Ti/Pt	Forte	1,7-1,9	0,30		
	Carbone et Graphite	Forte	1,7			
Non-active	Ti/PbO_2	Faible	1,8-2,0	0,50		
	Ti/SnO_2-Sb_2O_5	Faible	1,9-2,2	0,70		
	p-Si/BDD	Faible	2,2-2,6	1,3	$^{\bullet}OH$ physisorbé	Supérieur

I-5-2-2. Oxydation anodique indirecte

Dans ce cas, la principale réaction qui se produit à la surface de l'anode est celle de l'oxydation d'intermédiaires, des réactifs redox qui se réduisent en oxydant les polluants organiques présents dans les effluents [49]. Par exemple, en présence des ions inorganiques (Cl^-, SO_4^{2-}), ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et former des oxydants puissants, capables de dégrader ou de modifier la structure des molécules organiques réfractaires [63].

Les principales exigences pour que ce processus présente une efficacité maximale sont les suivantes [64] :

- le potentiel auquel l'intermédiaire redox oxydant est produit ne doit pas être proche de celui correspondant au dégagement d'oxygène, car une grande proportion du courant ne serait pas employée pour la réaction désirée.
- la vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant doit être élevée.
- la vitesse d'oxydation des polluants organiques par l'intermédiaire redox oxydant doit être plus élevée que toute réaction compétitive.
- l'adsorption à la surface de l'anode des polluants doit être minimale sous peine d'avoir une vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant fortement ralentie.

Les espèces chimiques responsables de la génération des oxydants sont parfois ajoutées aux effluents en tant que réactifs. Pour cela différents mécanismes peuvent être mis en jeu.

I-5-2-2-1. Oxydation des composés organiques via l'électrogénétration du chlore actif

La dégradation des polluants organiques peut également s'effectuer par génération in-situ du chlore actif qui agit en tant que médiateur d'oxydation. Il a été appliqué pour le traitement de divers effluents industriels, tels que les colorants textiles [65,66,67], les composés pharmaceutiques [50] et les effluents des tanneries [68].

Le chlore actif est l'agent oxydant le plus fréquemment étudié, pour trois raisons principales [55] :

- l'efficacité d'élimination des polluants augmente avec l'addition des ions chlorures dans le milieu, où la dégradation totale des polluants est réalisée grâce à la

génération du chlore actif à la surface d'anode sous forme, d''ion hypochlorite ClO^-, acide hypochloreux HClO et dichlore Cl_2 [69].

- les ions chlorures sont présents dans la plupart des effluents liquides industriels et dans les eaux naturelles.

- la dégradation par l'électro-génération des espèces de chlore actif peut, dans certains cas, conduire à la formation de sous-produits chlorés potentiellement toxiques tels que les oxychlorures, les composés organochlorés et les chloramines [55,49].

I-5-2-2-2. Génération électrochimique du chlore actif

L'action indirecte, obtenue par génération du chlore actif, est également intéressante pour la dégradation des composés organiques réfractaires. En effet, en présence d'ions chlorures, ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et former l'acide hypochloreux et les ions hypochlorites par les réactions suivantes [70] :

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^- \qquad \text{(I-15)}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ Cl^- \qquad \text{(I-16)}$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + ClO^- \qquad \text{(I-17)}$$

Ces oxydants, dont la concentration dépend fortement du pH du milieu, sont très puissants, et capables d'oxyder les molécules organiques réfractaires à la surface de l'anode ou en solution comme dans le cas, par exemple, d'un milieu alcalin [71]:

$$\text{Polluants organiques} + ClO^- \rightarrow \text{Sous-produits} \rightarrow CO_2 + Cl^- + H_2O \qquad \text{(I-18)}$$

Par ailleurs, l'action indirecte, pour la dégradation des polluants organiques, peut également s'effectuer par la participation des radicaux chloro et oxychloro, formés et adsorbés à la surface d'anode selon les réactions suivantes :

$$MO_x(^{\bullet}OH) + Cl^- \rightarrow MO_x(HOCl^{\bullet -}) \rightarrow MO_x(HOCl) + e^- \qquad \text{(I-19)}$$

$$\text{Polluants organiques} + MO_x(HOCl) \rightarrow \text{Sous-produits} \rightarrow MO_x + CO_2 + Cl^- + H_2O + H^+ \qquad \text{(I-20)}$$

En outre, certains travaux de recherche [72,73] ont mis en évidence le rôle important que jouent ces radicaux dans le mécanisme d'oxydation des composés organiques. Par exemple, De Battisti et son groupe [74,75] ont étendu le modèle réactionnel général proposé par Comninellis, au cas où le transfert d'atomes d'oxygène est réalisé par des radicaux oxychloro adsorbés à la surface d'anode, qui agissent en tant qu'intermédiaires de l'oxydation au lieu des radicaux hydroxyles. Le schéma réactionnel modifié par De Battisti et son groupe est présenté dans l'annexe B.

Dans ce type de procédé, il est à remarquer que la réaction d'oxydation des composés organiques par la génération du chlore actif, peut coexister avec les autres réactions d'oxydation anodique, à savoir : l'oxydation directe à la surface de l'anode et les réactions de génération des radicaux hydroxyles, chloro et oxychloro. Ceci conduit à un système électrochimique assez complexe, accompagné de différents mécanismes réactionnels, mais en même temps, permet d'obtenir un degré de destruction des polluants organiques plus important. La figure ci-dessous décrit les mécanismes réactionnels mis en jeu en présence des ions chlorures.

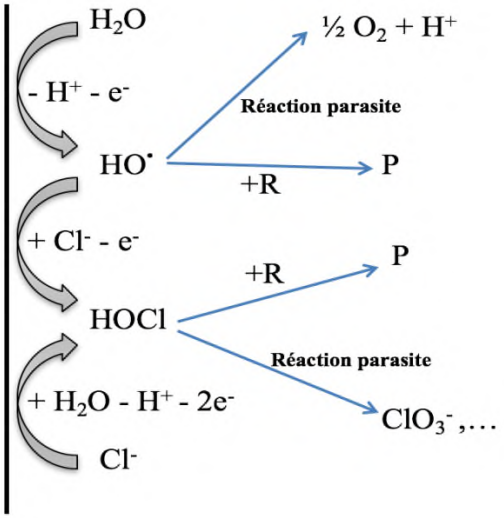


Figure I-6 : *Principales réactions d'oxydation indirecte des polluants organiques en présence des ions chlorures [55]. (R : polluant organique et P : produit de l'oxydation de R)*

I-5-2-2-3. Formation des réactions secondaires parasites

Il existe de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques parasites qui entrent en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques [76,77], parmi lesquelles on peut citer :

- les réactions de dégagement d'oxygène à la surface d'anode :

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad \text{(I-21)}$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \quad \text{(I-22)}$$

- les réactions de formation chimique et électrochimique des chlorates et perchlorates :

$$OCl^- + 2HClO \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \quad \text{(I-23)}$$

$$6OCl^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + ½\ O_2 + 6e^- \quad \text{(I-24)}$$

$$Cl^- + 3H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \quad \text{(I-25)}$$

$$Cl^- \rightarrow OCl^- \rightarrow OCl_2^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_4^- \quad \text{(I-26)}$$

Les chlorates et perchlorates sont suspectés d'avoir des effets toxiques sur l'environnement. De plus, leur faible pouvoir oxydant peut limiter la vitesse de dégradation et la minéralisation des composés organiques aromatiques. Par ailleurs, la réduction des oxydants à la cathode peut aussi affecter négativement l'efficacité du procédé d'oxydation (cas d'une cellule électrochimique non divisée) :

$$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \quad \text{(I-27)}$$

I-5-2-2-4. Exemples d'effluents traités par oxydation indirecte via l'électrogénétration du chlore actif.

De nombreux travaux de recherche ont été menés en vue d'étudier l'efficacité de l'oxydation anodique indirecte, par génération du chlore actif, pour le traitement de plusieurs types d'effluents. Le tableau ci-dessous en donne quelques exemples significatifs.

Tableau I-7 : *Oxydation indirecte par l'électrogénétration du chlore actif des différents effluents organiques*

Compositions organiques	**Electrodes**	**Rendement**	**Références**
Eaux synthétiques contenant le violet de méthyl 2B	Ti/IrO_2	51% d'abattement de DCO, 75% COT	[78]
Bleu basique 9	Ti/RuO2	100 % de décoloration, 94% d'abattement de DCO	[79]
Acid Brown 14	$Ti/TiO_2–RuO_2$	67 % d'abattement de DCO 100 % de décoloration	[80]
Azote ammoniacal	Ti/IrO_2-RuO_2	95% d'élimination d'ammoniac	[81]
Cyanide	$Ti/TiRuO_2$	90 d'abattement de DCO	[82]
Eaux usées des tanneries	graphite	70% d'abattement de DCO	[83]
Lixiviats de la décharge	DSA	29 % d'abattement de DCO, 36.1% d'élimination d'ammoniac	[84]
Eaux usées de l'industrie textile	Ti/Pt	86% d'abattement de DCO, 71% DBO_5	[85]
Effluent textile synthétique	$Ti/TiO_2–RuO_2–IrO_2$	82.8% d'abattement de DCO, 44.7% COD	[65]

Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de traitement des effluents organiques. Dans la littérature, plusieurs matériaux ont été utilisés pour la génération du chlore actif, parmi lesquels, on trouve le Pt [86,87,88], le graphite [89,90], le BDD [91,92] et les oxydes métalliques(RuO_2, TiO_2, IrO_2) [93,94,95]. Kraft [96] a montré que l'électro-génération du chlore actif est plus importante avec des oxydes métalliques qu'avec des électrodes en Pt ou en BDD. Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés électro-catalytiques vis à vis de la réaction de dégagement du chlore, ainsi qu'une excellente stabilité mécanique et chimique [49].

I-5-3. ÉLECTRO-FENTON (OXYDATION INDIRECTE À LA CATHODE)

I-5-3-1. Procédé Fenton

Les propriétés oxydantes de H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} ont été découvertes par Henry J. Fenton en 1894, en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux, il a montré que le mélange (H_2O_2 + Fe^{2+}), nommé « réactif Fenton » était un oxydant puissant pour une grande variété des composés organiques. En 1930, Haber et Weiss avaient identifié le radical hydroxyle comme étant l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton. Par la suite, le mécanisme d'oxydation par le réactif de Fenton en solutions aqueuses a été développé et approfondi. Depuis, le nombre de publications de la réaction de Fenton appliquée au traitement des eaux usées n'a pas cessé d'augmenter.

La réaction de Fenton constitue la source de production des radicaux hydroxyles par voie chimique. Il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation par le réactif de Fenton en milieux aqueux est la suivante [97,98] **:**

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH° \qquad \text{(I-28)}$$

Les radicaux hydroxyles libérés agissent sur les polluants organiques pour les dégrader. Puisque cette réaction s'effectue en milieu acide, elle peut également être écrite sous la forme suivante [42]:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + OH° \qquad \text{(I-29)}$$

Le système Fe^{II}/H_2O_2 pour l'oxydation des composés organiques fonctionne de manière optimale pour les valeurs de pH de 2,8 à 3. Pour des pH supérieurs, le fer ferrique précipite et par conséquent, l'efficacité du système diminue. Par ailleurs, seulement une petite quantité de du fer ferreux est requise, car ce dernier est régénéré par la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (réaction I-30). Aussi, la forte concentration de catalyseur n'est pas favorable à cause de la diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction I-31).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad \text{(I-30)}$$

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \text{(I-31)}$$

Les radicaux $HO_2^{\bullet}$ ($E° = 1,7$ V vs SHE) générés sont aussi susceptibles d'oxyder les composés organiques, mais ils sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles.

Les principales limitations du procédé de Fenton sont le coût du fonctionnement élevé (lié à l'ajout de doses élevées de réactifs) et la production importante de boues d'hydroxydes ferriques [99]. Ces inconvénients peuvent être surmontés en réalisant la réaction de Fenton par voie électrochimique (procédé électro-Fenton).

I-5-3-2. Procédé Électro-Fenton

C'est l'un des procédés d'oxydation avancée, qui utilisent des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement via la réaction de Fenton, pour dégrader les polluants organiques plus rapidement et sans génération de nouvelles espèces toxiques. Ce procédé permet une minéralisation totale des polluants organiques, avec un minimum de réactifs chimiques et un coût énergétique le plus faible possible [99]. Il a été appliqué pour la minéralisation de différentes variétés de polluants, tels que les pesticides [100], les résidus médicamenteux [101] et les eaux usées chargées de colorants textiles [102,103].

Le procédé électro-Fenton est basé sur la régénération, in situ et en utilisant l'énergie électrique, des réactifs de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) nécessaires à la production des radicaux hydroxyles. En effet, il s'agit de la réaction de Fenton (réaction I-28) assistée par électrochimie. Le peroxyde d'hydrogène est produit à la cathode par réduction de l'oxygène dissous (réaction I-32). L'oxygène est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé. Quant aux ions

ferreux, ils sont injectés initialement dans le système, puis régénérés électrochimiquement par la réduction des ions ferriques à la cathode (réaction I-33).

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I-32)}$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(I-33)}$$

Par la suite, la réaction de Fenton (réaction I-28) prend lieu pour former des radicaux hydroxyles, initiant ainsi une série de réactions d'oxydation permettant d'obtenir une meilleure minéralisation des composés organiques.

Par ailleurs, le dioxygène moléculaire, produit par l'oxydation de l'eau sur une anode à faible surtension de dégagement d'O_2, est utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène nécessaire pour la réaction de Fenton. 75 % d'oxygène utilisé par ce système est généré par la réaction anodique [104] :

$$H_2O \rightleftarrows \tfrac{1}{2}\, O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(I-34)}$$

Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par l'électrochimie. La figure I-7 schématise la production électrocatalytique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton.

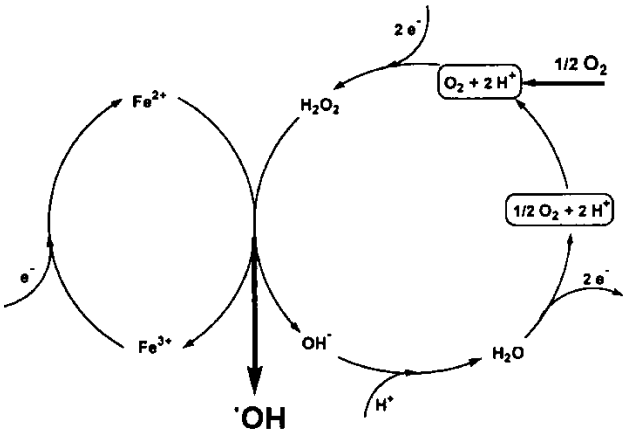


Figure I-7 : *Schéma de la production des radicaux hydroxyles par procédés électro-Fenton [104].*

I-5-4. PHOTO-ÉLECTRO-CATALYSE (PEC)

Le procédé photo-électro-catalyse (PEC) peut être décrit comme étant le procédé photocatalytique hétérogène, qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur, assisté par l'électrochimie. Le principe de ce procédé se base sur l'irradiation d'une photoanode (semi-conducteur), permettant l'absorption des photons ayant une énergie supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle. La photo-excitation de ce semi-conducteur permet de promouvoir le passage des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), conduisant à la formation de paires électrons-trous ($e_{CB}^- + h_{VB}^+$) au niveau de la BV.

Les trous photogénérés au niveau de la bande de valence du métal, sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical $HO^\bullet$ selon les réactions suivantes [105]:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e_{CB}^- + h_{VB}^+) \qquad \text{(I-35)}$$

$$TiO_2(h_{VB}^+) + H_2O_{ads} \rightarrow HO_{ads}^\bullet + TiO_2 + H^+ \qquad \text{(I-36)}$$

$$TiO_2(h_{VB}^+) + OH_{ads}^- \rightarrow HO_{ads}^\bullet + TiO_2 \qquad \text{(I-37)}$$

Ces trous sont également le siège de l'oxydation des polluants adsorbés (RH_{ads}) à la surface de la photoanode :

$$TiO_2(h_{VB}^+) + RH_{ads} \rightarrow R_{ads}^{\bullet+} + H^\bullet + TiO_2 \qquad \text{(I-38)}$$

Les photoélectrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, réagissent avec l'oxygène dissous pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ [106]:

$$TiO_2(e_{CB}^-) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + TiO_2 \qquad \text{(I-39)}$$

I-6. CONCLUSION

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre nous a permis de faire une synthèse sur les colorants organiques et les méthodes de traitement des eaux polluées par ces colorants. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de dépollution de ces effluents et plus précisément, les effluents colorés et ceux de la teinture du cuir, qui sont caractérisés par une forte charge polluante organiques.

Comme tous les composés organiques dangereux, les rejets colorés posent un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique, et par conséquent, nécessitent des traitements spécifiques. Mais les techniques traditionnelles de traitement les plus couramment rencontrées s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire de ces colorants.

Les procédés d'oxydation avancée constituent une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques. Ces procédés comprennent une grande variété de méthodes chimiques, photochimiques, photocatalytique et électrochimiques directes et indirectes caractérisées par la génération d'oxydants puissants, notamment les radicaux hydroxyles et le chlore actif, capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et de réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Ce chapitre a également mis l'accent sur les procédés électrochimiques d'oxydation avancée qui présentent l'avantage d'éliminer complètement ou de réduire l'ajout de réactifs chimiques, et a démontré que l'oxydation anodique est l'une des techniques les plus adaptées pour la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques et plus précisément, les colorants. Cette caractéristique a encore été renforcée par de nombreux travaux publiés dans ce domaine.

RÉFERENCES

[1] Welham A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *116*(5), 140-143.

[2] Zhu X., Feng X., Yuan C., Cao X., Li J. (2004). Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben in suspension of TiO2: identification of intermediates and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214(2), 293-300.

[3] Pant D., Singh A., Satyawali Y., Gupta R. K. (2007). Effect of carbon and nitrogen source amendment on synthetic dyes decolourizing efficiency of white-rot fungus, Phanerochaete chrysosporium. *Journal of environmental biology*, *29*(1), 79.

[4] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M. A. (2003). Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, *1*(1), 38-44.

[5] Singh K. D., Sharma S., Dwivedi A., Pandey P., Thakur R. L., Kumar V. (2007). Microbial decolorization and bioremediation of melanoidin containing molasses spent wash. *Journal of Environmental Biology*, 28(3), 675-677.

[6] Mansour H., Boughzala O., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R. (2011). 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*, *24*(3), 209-238

[7] Capon M., Courilleu V., VALTTE C. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. *Nantes France*.

[8] Hammami S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.

[9] Guivarch E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*. 2004. Thèse de doctorat. Université de Marne-la-Vallée.

[10] Kacha S., Ouali M., Elmaleh S. (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, *10*(2), 233-248.

[11] Wu J., Wang T. (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, *35*(4), 1093-1099

[12] Bauer C., Jacques P., Kalt A. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *140*(1), 87-92

[13] Khare S. K., Srivastava R. M., Panday K. K., Singh V. N. (1988). Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbent. *Environmental Technology*, *9*(10), 1163-1172.

[14] Hunger K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.

[15] Rehn L., (1895). Blasengeschwulste bei Fuchsin-Arbeiten. *Arch Klin Chir*, 50, 588-600.

[16] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001). Remediation of dyes in

textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, *77*(3), 247-255.

[17] Willmott N., Guthrie J., Nelson G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *114*(2), 38-41.

[18] Kaushik G., Gopal M., Thakur I. S. (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor. *Bioresource technology*, *101*(12), 4296-4305.

[19] Yatribi A., Nejmeddine A. (2000). Impact écotoxicologique du traitement chimique des eaux usées de tanneries: analyse technico-économique. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, *13*(2), 107-118.

[20] Hitrec P., Muic M. (2005). Influence of different concentrations of Al2 (SO4) 3 and anionic polyelectrolytes on tannery wastewater flocculation. *Desalination*, *171*(1), 13-20.

[21] Samaké Dr., *Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile*. 2008. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

[22] Aboulhassan M., Souabi S., Yaacoubi A., Zaim N., Bouthir F. (2008). Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, *21*(4), 463-473.

[23] Cooman K., Gajardo M., Nieto J., Bornhardt C., Vidal G. (2003). Tannery wastewater characterization and toxicity effects on Daphnia spp. *Environmental Toxicology: An International Journal*, *18*(1), 45-51.

[24] Piccin J. S, C. S. Gomes, B. Mella, and M. Gutterres, "Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent," *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016.

[25] Piccin J. S., Gomes C. S., Mella B., Gutterres M. (2016). Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of environmental chemical engineering*, *4*(1), 1061-1067.

[26] Mella B., Barcellos B. S. D. C., da Silva Costa D. E., Gutterres M. (2018). Treatment of leather dyeing wastewater with associated process of coagulation-flocculation/adsorption/ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, *40*(2), 133-140

[27] El Haité H., *Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation*. 2010. Thèse de doctorat. Université Jean Monnet de Saint-Étienne

[28] Haddou M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. 2010. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[29] Kunz A., Mansilla H., Duran N. (2002). A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. *Environmental technology*, *23*(8), 911-918.

[30] Loehr R. C. (1978). Hazardous solid waste from agriculture. *Environmental health perspectives*, *27*, 261-273.

[31] Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T. M. (2009). Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*, *249*(1), 12-17.

[32] Avlonitis S. A., Poulios I., Sotiriou D., Pappas M., Moutesidis K. (2008). Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*, *221*(1-3), 259-267.

[33] Choo K. H., Choi S. J., Hwang E. D. (2007). Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. *Desalination*, *202*(1-3), 262-270

[34] Papić S., Koprivanac N., Božić A. L. (2000). Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant. *Coloration Technology*, *116*(11), 352-358.

[35] Chergui S., *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels*. 2010. Thèse de doctorat. Université Paris-Est

[36] Banat F., Al-Bastaki N. (2004). Treating dye wastewater by an integrated process of adsorption using activated carbon and ultrafiltration. *Desalination*, *170*(1), 69-75

[37] Trabelsi H., *Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse*. 2014. Thèse de doctorat. Université de Monastir.

[38] Forgacs E., Cserhati T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, *30*(7), 953-971.

[39] Henini H., Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique « Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène. 2012. Thèse de doctorat. Universite Mentouri-Constantine.

[40] Takigami H., Watanabe M., Kajiwara N. (2014). Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams. *Chemosphere*, *116*, 24-33.

[41] Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, *9*, 335-352.

[42] Brillas E., Sirés I., & Oturan M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, *109*(12), 6570-6631

[43] Janzen E. G., Kotake Y. (1992). Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. *Free Radical Biology and Medicine*, *12*(2), 169-173

[44] Ross F., Ross A. B. (1977). Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions, National Bureau of Standards, Washington DC.

[45] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, *53*(1), 51-59.

[46] Zaviska F., *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. 2011. Thèse de doctorat. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.

[47] Fryda M., Matthée T., Mulcahy S., Hofer M., Schafer L., Troster I. (2003). Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment. *Interface*, *12*(1), 40-44.

[48] Martinez-Huitle C. A., Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, *35*(12), 1324-1340.

[49] Panizza M., Cerisola G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, *109*(12), 6541-6569.

[50] Sirés I., Brillas E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment international*, *40*, 212-229.

[51] Kuhn A. T. (1971). Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluent streams-a literature review. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, *21*(2), 29-34.

[52] Sirés I., Brillas E., Oturan M. A., Rodrigo M. A., Panizza M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(14), 8336-8367.

[53] Weiss E., Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : application à la dépollution d'effluents aqueux. 2006. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse.

[54] Warnier L., *Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques*. 2007. Thèse de doctorat. Université Catholique de Louvain.

[55] Martinez-Huitle C. A., Rodrigo M. A., Sires I., Scialdone O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical reviews*, *115*(24), 13362-13407.

[56] Panizza M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In *Electrochemistry for the Environment* (pp. 25-54). Springer, New York, NY.

[57] Martínez-Huitle C. A., Andrade L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Quimica Nova*, *34*(5), 850-858.

[58] Comninellis C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, *39*(11-12), 1857-1862.

[59] Feng J., Johnson D. C. (1990). Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions Fe-Doped Beta-Lead Dioxide Electrodeposited on Noble Metals. *Journal of The Electrochemical Society*, *137*(2), 507-510.

[60] Johnson S. K., Houk L. L., Feng J., Houk R. S., Johnson D. C. (1999). Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environmental science & technology*, *33*(15), 2638-2644.

[61] Marselli B., *Electrochemical oxygen transfer reaction on Synthetic boron-doped diamond thin film electrode*. 2004. Thèse de doctorat. Université de Lausanne.

[62] Kapalka A., *Reactivity of electrogenerated free hydroxyl radicals and activation of dioxygen on boron-doped diamond electrodes*. 2008. Thèse de doctorat. Université de Lausanne.

[63] Canizares P., Martınez F., Dıaz M., Garcıa-Gómez J., Rodrigo M. A. (2002). Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, *149*(8), D118-D124

[64] Rajeshwar K. et Ibanez J. G. (1997). Fundamentals and application in pollution abatement. *In: Environmental Electrochemistry,* Academic Press San Diego, 127-138.

[65] Rajkumar D., Kim J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, *136*(2), 203-212.

[66] Rajkumar D., Kim J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, *136*(2), 203-212.

[67] Solano A. M. S., de Araújo C. K. C., de Melo J. V., Peralta-Hernandez J. M., da Silva D. R., Martínez-Huitle C. A. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Applied Catalysis B: Environmental*, *130*, 112-120.

[68] Szpyrkowicz L., Kaul S. N., Neti R. N. (2005). Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *Journal of Applied Electrochemistry*, *35*(4), 381-390

[69] Panizza M., Cerisola G. (2003). Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine. *Electrochimica acta*, *48*(11), 1515-1519.

[70] Szpyrkowicz L., Naumczykt J., Zilio-Grandi F. (1994). Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *44*(3-4), 189-202

[71] Scialdone O., Randazzo S., Galia A., Silvestri G. (2009). Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water research*, *43*(8), 2260-2272.

[72] Bonfatti F., De Battisti A., Ferro S., Lodi G., Osti S. (2000). Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. *Electrochimica Acta*, *46*(2-3), 305-314

[73] Grgur B. N., Mijin D. Ž. (2014). A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *147*, 429-438

[74] Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., De Battisti A. (2000). Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation. *Journal of the Electrochemical Society*, *147*(2), 592-596.

[75] Martinez-Huitle C. A., Ferro S., De Battisti A. (2005). Electrochemical incineration in the presence of halides. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *8*(11), D35-D39.

[76] Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. (2012). On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta*, *80*, 282-291.

[77] Comninellis C., Nerini A. (1995). Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of applied electrochemistry*, *25*(1), 23-28.

[78] Zaviska F., Drogui P., Blais J. F., Mercier G. (2009). In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *Journal of applied electrochemistry*, *39*(12), 2397-2408

[79] Yang C. H., Lee C. C., Wen T. C. (2000). Hypochlorite generation on Ru–Pt binary oxide for treatment of dye wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, *30*(9), 1043-1051.

[80] Raghu S., Basha C. A. (2007). Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor—a pilot plant study. *Journal of hazardous materials*, *139*(2), 381-390.

[81] Zhang C., He D., Ma J., Waite T. D. (2018). Active chlorine mediated ammonia oxidation revisited: Reaction mechanism, kinetic modelling and implications. *Water research*, *145*, 220-230.

[82] Arellano C. A. P., Martinez S. S. (2007). Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(15), 3163-3169.

[83] Szpyrkowicz L., Naumczykt J., Zilio-Grandi F. (1994). Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *44*(3-4), 189-202.

[84] Chiang L. C., Chang J. E., Wen T. C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water research*, *29*(2), 671-678

[85] Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., Papaioannou D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, *70*(1-2), 41-52.

[86] Salazar R., Ureta-Zañartu M. S., González-Vargas C., do Nascimento Brito C., Martinez-Huitle C. A. (2018). Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. *Chemosphere*, *198*, 21-29

[87] Maljaei A., Arami M., Mahmoodi N. M. (2009). Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination*, *249*(3), 1074-1078.

[88] Tavares M. G., da Silva L. V., Solano A. M. S., Tonholo J., Martínez-Huitle C. A., Zanta C. L. (2012). Electrochemical oxidation of methyl red using Ti/Ru0. 3Ti0. 7O2 and Ti/Pt anodes. *Chemical Engineering Journal*, *204*, 141-150.

[89] Cameselle C., Pazos M., Sanroman M. A. (2005). Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. *Chemosphere*, *60*(8), 1080-1086.

[90] Favre-Reguillon A., Lebuzit G., Foos J., Guy A., Draye M., Lemaire M. (2003). Selective concentration of uranium from seawater by nanofiltration. *Industrial & engineering chemistry research*, *42*(23), 5900-5904.

[91] Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M., Ferrara F. (2008). Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions. *Journal of applied electrochemistry*, *38*(7), 979-984.

[92] Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M., Palmas S., Ruiz J. R. (2009). Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. *Journal of Applied Electrochemistry*, *39*(11), 2083.

[93] Shi H. X., Qu J. H., Wang A. M., Ge J. T. (2005). Degradation of microcystins in aqueous solution with in situ electrogenerated active chlorine. *Chemosphere*, *60*(3), 326-333.

[94] Zhou M., Liu L., Jiao Y., Wang Q., Tan Q. (2011). Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, *277*(1-3), 201-206.

[95] Govindaraj M., Muthukumar M., Bhaskar Raju G. (2010). Electrochemical oxidation of tannic acid contaminated wastewater by $RuO_2/IrO_2/TaO_2$-coated titanium and graphite anodes. *Environmental technology*, *31*(14), 1613-1622.

[96] Kraft A. (2008). Electrochemical water disinfection: a short review. *Platinum metals review*, *52*(3), 177-185.

[97] De Laat J., Legube B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose′ s organiques par Fe II/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, *22*(3), 263-268.

[98] De Laat J., Le G. T., Legube B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe (II)/ H_2O_2 and Fe (III)/ H_2O_2. *Chemosphere*, *55*(5), 715-723.

[99] Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J. (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Méthodes de Dépollution*, 57–64

[100] Brillas E., Banos M. A., Skoumal M., Cabot P. L., Garrido J. A., Rodríguez R. M. (2007). Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, *68*(2), 199-209.

[101] Borràs N., Arias C., Oliver R., Brillas E. (2013). Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *689*, 158-167

[102] Bedolla-Guzman A., Sirés I., Thiam A., Peralta-Hernández J. M., Gutiérrez-Granados S., Brillas E. (2016). Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye. *Electrochimica Acta*, *206*, 307-316.

[103] Ruiz E. J., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J. M. (2011). Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, *82*(4), 495-501.

[104] Oturan M. A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S. (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *507*(1-2), 96-102.

[105] Yang J., Dai J., Chen C., Zhao J. (2009). Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO2-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *208*(1), 66-77.

[106] Trillas M., Peral J., Domenech X. (1996). Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2, 4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid over SupportedTiO2 in a Flow System. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, *67*(3), 237-242.

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

II-1. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés durant cette étude, présentés dans le tableau II-1, sont de qualité analytique et ont été employés sans purification préalable. Les solutions à traiter ont été préparées avec de l'eau distillée (conductivité ≈ 0,88 µs cm^{-1}).

Tableau II-1 : *Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse*

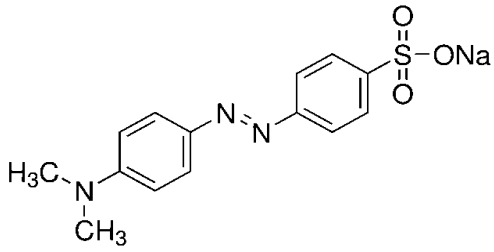
- Méthyl Orange, Fluka
- Chlorure de sodium, Fluka
- Sulfate de sodium : ≥ 99%, Fluka
- Sulfate d'argent : ≥ 99%, Sigma-Aldrich
- Dichromate de potassium, PRS Panreac
- Hydroxyde de sodium, Solvapur
- Sulfate de mercure : ≥ 98%, Sigma-Aldrich
- Chlorure de potassium, Fluka
- $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, Aldrich
- Nitrate de sodium, Aldrich
- Nitrate de potassium anhydre, Aldrich
- Nitrate d'argent, Merck
- Sulfate de fer hepta hydraté : 99,9 %, Aldrich
- Acétonitrile, Acros
- Méthanol : 98%, Acros
- Acide chlorhydrique, Merck
- Acide acétique : 99,8%, Acros
- Acide sulfurique : 95-97%, Sigma-Aldrich
- Azoture de sodium, Aldrich
- Carbonate de calcium : ≥ 99,7%, Fluka

II-2. FLUIDES UTILISÉS

II-2-1. COLORANTS ÉTUDIÉS

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un colorant azoïque : le Méthyl Orange (MO). Le choix de ce polluant est justifié par sa présence fréquente dans les eaux résiduaires issues de diverses industries, notamment l'industrie textile. Le tableau II-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II-2 : *Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Orange*

Structure Moléculaire	
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Appellation Chimique	4-dimethyl amino azo benzène-4'-sulfonic acid sodium salt
Masse molaire (g/mol)	327,33
Solubilité dans l'eau (g/L)	5,20 à 20 °C
Densité (g/cm^3)	1,28
Longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} (nm)	460

Nous nous sommes intéressés également à l'étude de deux autres colorants, le bleu 5RN (B5RN) et le noir NT (BNT), utilisés dans la teinture des cuirs. Ces colorants sont fournis par NEOCOLOR (Italie), et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

II-2-2. EFFLUENTS RÉELS

Les effluents industriels utilisés dans le cadre de cette étude ont été prélevés d'une tannerie à Fès (Maroc), plus précisément à la sortie de la phase de retannage. Deux types d'échantillons ont été prélevés :

- l'effluent 1 est issu lors de la teinture en colorant bleu B5RN.
- l'effluent 2 est issu lors de la teinture en colorant noir BNT.

Les deux échantillons ont été collectés, stockés dans des bouteilles et conservés à 4°C. Ces rejets sont particuliers par leur charge organique relativement importante et la présence de fortes concentrations en colorants. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées brutes sont données par le tableau II-3.

Tableau II-3 : *Caractéristiques physico-chimiques des effluents étudiés*

Paramètre	**Unité**	**Effluent B5RN**	**Effluent BNT**
Couleur	-	Bleu	Noir
pH	-	3,83	3,56
COD	$mg.L^{-1}$	3938	7189
DBO_5	$mg.L^{-1}$	977	1860
Turbidité	NTU	10,2	11
TS	$mg.L^{-1}$	1700	1330
Conductivité (à 25 °C)	mS/cm	13,8	13,5
Nitrate	$mg.L^{-1}$	0,69	0,742
Nitrite	$mg.L^{-1}$	-	0,578

Avant traitement, les effluents ont été sédimentés, filtrés avec du papier mou, et puis dilués (10 fois). La conductivité étant suffisante, les effluents étudiés ont été traités sans ajout de sels. Dans le cas de l'effluent bleu B5RN, quelques gouttes de l'acide sulfurique ont été ajoutés avant l'électrolyse. Par contre, le traitement de l'effluent noir BNT a été effectué sans ajout d'aucun produit chimique.

II-3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La dégradation des polluants organiques étudiés par procédé d'oxydation anodique a été réalisée dans un réacteur électrochimique en verre, comportant une cellule non divisée d'une capacité maximale de 6 litres. Le réacteur est équipé de deux électrodes disposées verticalement au centre de la cellule.

L'anode est une grille cylindrique en titane platinisé (Ti/Pt) d'une surface de 800 cm^2 et la cathode consiste en une tige de même métal, dont la surface constitue 5% de la surface totale de l'anode, fixée par une plaque en verre pour éviter son contact avec la grille cylindrique du Ti/Pt.

Le courant appliqué à ces deux électrodes est imposé par un générateur du courant continu (STATRON, 3256,1), dont l'intensité et la tension maximal sont 22 A et 36 V respectivement. Le réacteur est équipé aussi d'une double enveloppe reliée à un bain thermostaté, modèle ULTRATEMPS 2000 julabo F30, pour maintenir la température de la solution constante à la valeur souhaitée.

Avant le début de chaque traitement, une quantité du chlorure de sodium (NaCl) est ajoutée à la solution comme électrolyte support pour augmenter la conductivité électrique. Le pH initial des effluents traités a été ajusté par l'ajout de petits volumes d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium.

Les solutions étudiées ont été homogénéisées par un agitateur mécanique, de type BIOBLOCK SCIENTIFIC, tournant à une vitesse de 300 $tr.min^{-1}$. Les échantillons ont été prélevés manuellement à des intervalles de temps réguliers. La figure II-1 montre une vue de l'ensemble du montage installé au laboratoire.

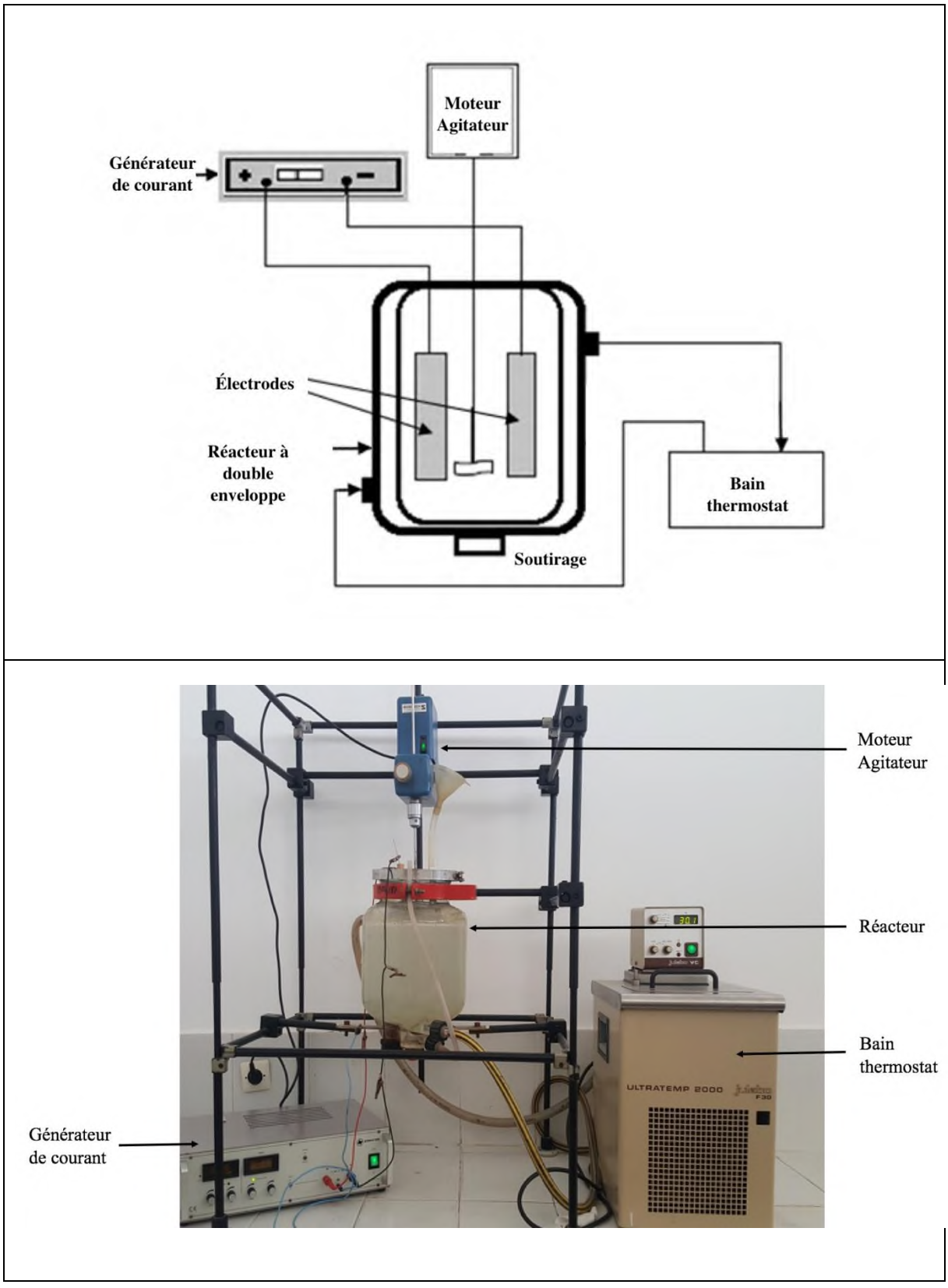


Figure II-1 : *Réacteur électrochimique*

II-4. TECHNIQUES ANALYTIQUES

Au cours de cette étude, diverses techniques d'analyse ont été employées, afin de suivre la cinétique de dégradation et déterminer les concentrations des composés organiques et minéraux. Les techniques analytiques utilisées sont la spectrophotométrie UV/Visible, la demande chimique en oxygène DCO, le dosage des ions nitrites et nitrates, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), et la spectroscopie infrarouge.

II-4-1. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE UV – VISIBLE

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans une plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm, désignée par « UV-Visible ».

II-4-1-1. Analyse des colorants

Les spectres UV-visible des différents échantillons de colorants synthétiques, prélevés au cours du traitement électrochimique, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu 1201. La figure II-2 représente le spectre d'absorption du Méthyl Orange.

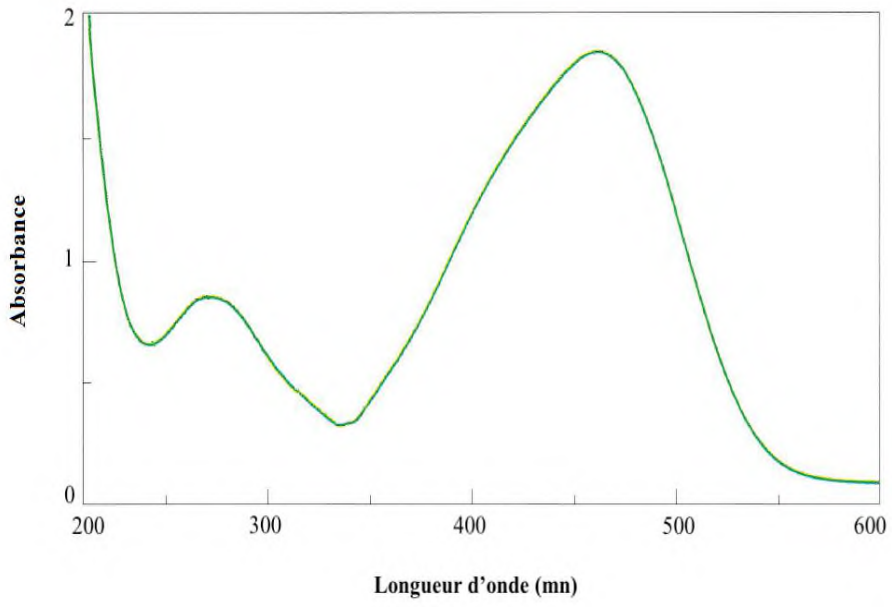


Figure II-2 : Spectre d'absorption du Méthyl Orange (λ_{max} = 460 nm)

Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des colorants B5RN et BNT sont 580 et 597 nm respectivement. Les différentes concentrations des colorants organiques étudiés sont calculées à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, en se basant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \varepsilon . L.C \qquad \text{(II-1)}$$

Avec :

A: Absorbance,

ε : Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$),

L: Epaisseur de la cellule optique (cm)

C: La concentration du soluté ($mol.L^{-1}$)

La courbe d'étalonnage du méthyl orange est représentée sur la figure II-3. Les courbes d'étalonnage des deux autres colorants (B5RN et BNT) ont été également réalisées, avec des concentrations en soluté variant de 0,05 à 0,4 mg/l.

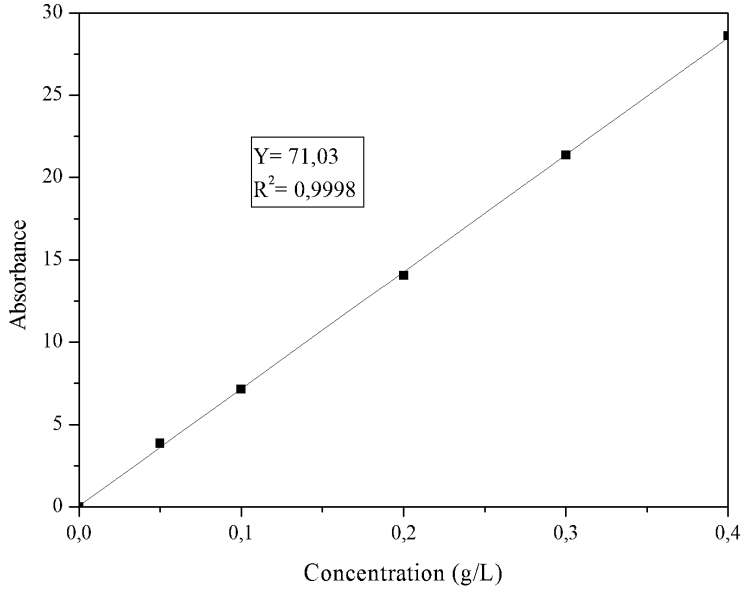


Figure II-3 : *Courbe d'étalonnage du colorant MO*

II-4-1-2. Dosage des ions nitrates et nitrites

L'analyse des ions nitrates et nitrites, au cours du traitement par oxydation électrochimique, est réalisée par spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu 1201 aux longueurs d'onde respectives 298 et 351 nm. La concentration des ions NO_2^- et NO_3^- a été déterminée, en se référant à la méthode de Rodier [1], par des courbes d'étalonnage établies à partir des solutions standard de $NaNO_2$ et KNO_3, respectivement. Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues sont données par la figure II-4.

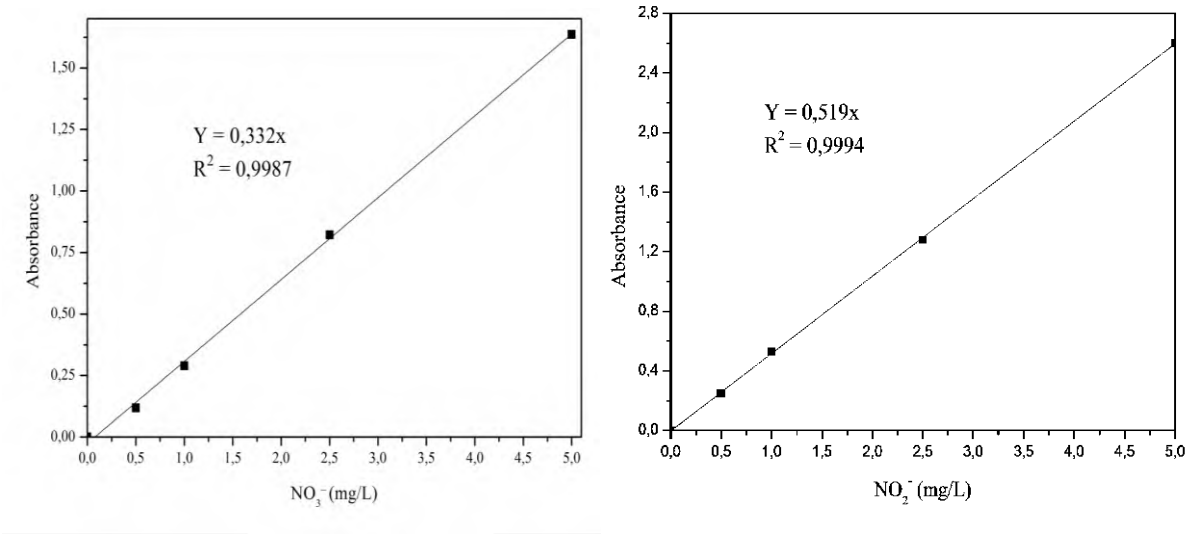


Figure II-4 : *Courbe d'étalonnage des ions NO_3^- et NO_2^-.*

II-4-2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMÈTRIE DE MASSE (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography mass spectrometry ou GC-MS) a été utilisée pour analyser et identifier les intermédiaires de la dégradation des colorants étudiés. Cette technique est très répandue et extrêmement sensible. Elle combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances. Elle est caractérisée par la spécificité et la richesse des informations accessibles permettant la caractérisation des composés analysés.

Dans ce travail, l'analyse GC-MS des échantillons du Méthyl Orange prélevés au cours du traitement par oxydation anodique a été réalisée à la cité d'innovation de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah. Avant de procéder à l'analyse, les échantillons liquides ont été extraits de la phase aqueuse par l'acétate d'éthyle à l'aide d'une ampoule à décanter. Les phases organiques récupérées ont été séchées sur le sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$) puis évaporées à sec sous rota-vapeur à 40°C.

II-4-3. SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse qui permet l'identification de la composition chimique d'une substance (solide, liquide ou gaz). Elle est largement utilisée pour la caractérisation des effluents liquides industriels. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon étudié.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 µm à 1000 µm. Il comprend 3 zones : le proche infrarouge (0,8 à 2,5 µm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 µm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 µm soit 400-10 cm^{-1}). La région du moyen infrarouge, correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules, est la plus adaptée pour l'étude de la composition moléculaire d'un échantillon

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la substance analysée. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de mettre en évidence les fonctions chimiques présentes dans la substance [2]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

La position des bandes d'absorption permet de renseigner sur la structure moléculaire de la substance analysée. En effet chaque type de liaison absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Les deux principaux modes de vibrations moléculaires qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les suivantes :

- vibrations de valence ou d'élongation (symétriques et asymétriques),
- vibrations de déformation (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

Dans cette étude, nous avons opté pour l'analyse par spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier (FTIR) afin de caractériser les effluents industriels de tanneries et d'étudier les modifications structurelles de ces effluents après traitement par oxydation électrochimique. Les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker Vertex 70. Les bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1}. Le domaine étudié est la région de vibration s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1}. Les effluents liquides ont été analysés en déposant une goutte d'échantillon entre les deux lames de KBr.

II-4-4. DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est un paramètre global caractérisant la solution [3], elle est définie comme étant la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la totalité de la matière organique d'une eau. Dans le cadre de notre étude, cette mesure nous a permis d'évaluer la quantité de matière organique en solution et, par conséquent, d'évaluer l'efficacité de dégradation par procédé électrochimique.

L'analyse de la demande chimique en oxygène dans ce travail a été effectuée selon la méthode standard [4]. Le principe de mesure de la DCO est basé sur une ébullition à reflux pendant deux heures, d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium (oxydant), en présence de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures).

La consommation d'oxygène par l'échantillon est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène. La valeur de la DCO est déterminée, par le titrage en retour des ions bichromates en excès par le sel de Mohr, selon la formule suivante :

$$\text{DCO (mg } O_2\text{/L)} = \frac{8000\ (V_0 - V_1) * T}{V} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec :

V_0 : volume sel de Mohr / dosage échantillon (mL)

V_1 : volume sel de Mohr / essai blanc (mL)

V : volume prise d'essai

T : Titre de la solution de bichromate

II-4-5. CARACTERISATION ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Les mesures des paramètres physico-chimiques des différents échantillons, prélevés au cours du traitement, ont été faites immédiatement après prélèvement afin de suivre le fonctionnement du processus d'oxydation électrochimique, de l'évaluer en termes d'efficacité et de comprendre les différents mécanismes mis en jeu. Les mesures du pH et de la conductivité électrique ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (HACH) et un conductimètre (HACH). Un turbidimètre (TURBIDIRECT) a également été utilisé afin de déterminer la turbidité initiale et au cours du traitement des effluents étudiés.

II-5. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons présenté le matériel et les méthodes analytiques utilisés au cours de cette étude. Dans un premier temps, nous avons présenté le dispositif ayant servi à l'étude du traitement électrochimique des effluents liquides chargés en colorants. Puis, nous avons décrit la composition des colorants synthétiques et des effluents liquides industriels utilisés.

Différentes techniques analytiques ont été présentées, telles que la spectrophotométrie UV-visible, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge et la demande chimique en oxygène. Ces techniques permettent de déterminer les concentrations des colorants étudiés et des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement, identifier les intermédiaires de la dégradation de ces colorants organiques et évaluer la minéralisation des solutions traitées.

RÉFERENCES

[1] Rodier, J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie. 7ème édition, Edition Dunod, Paris, 1383.

[2] TALEB I., Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic de carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. 2013. Thèse de doctorat. Universite De Reims Champagne-Ardenne.

[3] Weiss E., Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : application à la dépollution d'effluents aqueux. 2006. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse.

[4] American Public Health Association (APHA). (1998).Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association Publications, Washington.

CHAPITRE III :

TRAITEMENT DES COLORANTS SYNTHÉTIQUES DE L'INDUSTRIE TEXTILE ET DE TANNERIE PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE

III-1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur l'étude du traitement des solutions de colorants synthétiques fréquemment utilisés par les industries textiles et dans les tanneries, par le biais du procédé électrochimique d'oxydation avancée "oxydation anodique". Ce procédé favorise la génération d'agents oxydants forts permettant la dégradation totale (minéralisation) des molécules organiques colorantes persistantes et non biodégradables.

Dans une première partie, nous avons étudié la dégradation de trois colorants organiques à savoir : le Méthyl Orange (MO), le bleu *5R*N (B5RN) et le noir *NT* (BNT). L'effet des paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliquée, le type d'électrolyte support, la valeur du pH de la solution, la température et la concentration initiale des colorants sur la cinétique de dégradation ont été pris en considération. Ainsi les constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation des colorants étudiés ont été déterminées. Par la suite, un plan d'expérience basé sur la méthodologie de surface de réponse a été utilisé afin d'évaluer clairement l'effet des paramètres les plus influents sur l'efficacité de la dégradation du MO, et d'optimiser le processus d'oxydation anodique.

La dernière partie repose sur l'étude de la minéralisation du colorant organique MO dans les conditions optimales déterminées dans les parties précédentes. Elle est également consacrée à l'identification des sous-produits aromatiques générés lors de l'oxydation du MO en utilisant l'analyse GC-MS, et par la suite à l'évolution des concentrations des ions minéraux libérés dans la solution au cours de la dégradation. Enfin, cette étude permet de proposer un mécanisme de minéralisation du MO.

III-2. CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES COLORANTS ORGANIQUES PAR OXYDATION ANODIQUE

Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches ont montré que le procédé d'oxydation anodique est relativement efficace pour dégrader certains colorants organiques en produits éventuellement moins toxiques et plus biodégradables que les composés parents. Nous avons ainsi étudié l'efficacité de ce procédé pour la dégradation du colorant azoïque MO et deux autres colorants utilisés dans la teinture des peaux : B5RN et BNT. Afin de comparer la vitesse de disparition de ces colorants, nous avons effectué des essais avec des solutions de 50 mg/L de MO, B5RN et BNT, électrolysées à 5A et à température ambiante. Le chlorure de sodium

(NaCl) est ajouté à la solution pour assurer une meilleure conductivité, avec une concentration de 2,5 g/L. L'évolution des concentrations des colorants au cours du traitement est suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III-1.

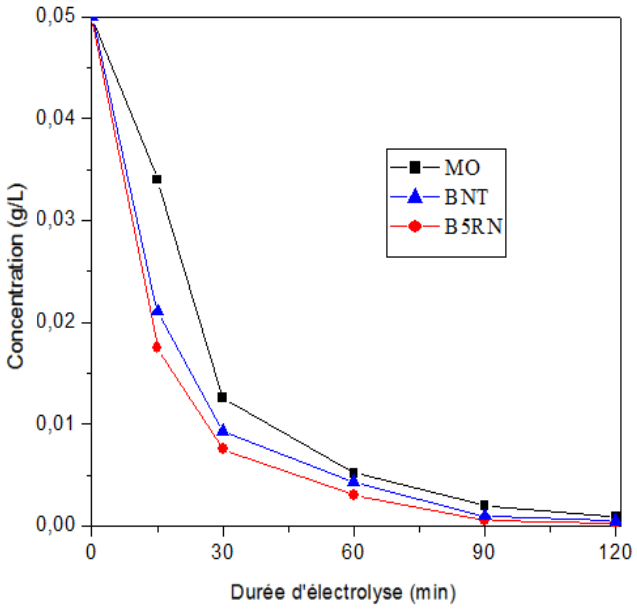


Figure III-1 : *Cinétique de décomposition des colorants MO, BNT et B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO]= [B5RN] = [BNT]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

Cette figure montre les courbes de cinétique de décomposition des colorants lors de l'oxydation électrochimique de MO, B5RN et BNT. Dans les trois cas, on atteint une dégradation complète de ces colorants, avec des vitesses de réaction différentes. Dans les mêmes conditions opératoires, la disparition de MO, B5RN et BNT est complète après 120, 90 et 115 min respectivement.

Dans cette étude, l'oxydation anodique des colorants organiques commence par la formation des radicaux hydroxyles (•OH) adsorbés lors des réactions de décharge de l'eau à la surface de l'anode :

$$Ti/Pt + H_2O \rightarrow Ti/Pt(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \qquad \text{(III-1)}$$

L’électrode du Ti/Pt est considérée comme une anode active, qui interagit fortement avec les radicaux hydroxyles pour former les oxydes de métaux supérieurs (Ti/Pt (O)) :

$$Ti/Pt\ (\bullet OH) \rightarrow Ti/Pt\ (O) + H^+ + e^- \qquad \text{(III-2)}$$

Dans ce cas, le couple redox (Ti/Pt (O) / Ti/Pt (˙OH)) joue le rôle du médiateur lors de la dégradation électrochimique, favorisant ainsi une oxydation sélective des colorants organiques présents dans la solution. L'oxydation de ces matières organiques est également réalisée par la génération du chlore actif, qui est considérée comme la principale espèce oxydante dans ce système [1].

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du chlore actif sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d’ordre 2 ou ordre 1 par rapport à la concentration en colorant et ordre 1 par rapport à la concentration en Cl_2. La vitesse de dégradation des colorants par le chlore actif s’écrit de la manière suivante (k' étant la constante de vitesse de la réaction entre le chlore actif et le colorant) :

$$V = -\frac{d\,[colorant]}{dt} = k'\,[colorant][Cl_2] \qquad \text{(III-3)}$$

Lors de l’oxydation anodique indirecte, le colorant organique est oxydé en solution par le chlore actif. Ce dernier se réduit en ion chlorure et peut participer à un nouveau cycle de dégradation. Le processus est ensuite répété de manière catalytique [2]. Par conséquent, on peut considérer que la concentration en chlore actif est constante. Ainsi, la vitesse de disparition des deux colorants peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre :

$$V = -\frac{d[colorant]}{dt} = k_{app}\,[colorant] \qquad \text{(III-4)}$$

$$\text{Avec} \qquad k_{app} = k'\,[colorant]$$

L‘intégration de cette équation aboutit à l‘équation suivante :

$$\text{Ln}\ \frac{[\text{colorant}]_t}{[\text{colorant}]_0} = -\,k_{app}\,t \qquad \text{(III-5)}$$

$$\frac{[\text{colorant}]_t}{[\text{colorant}]_0} = \exp[-(k_{app})\,t] \qquad \text{(III-6)}$$

Le graphe Ln C_0/C_t = f(t), montré dans la figure III-2, permet de déterminer les constantes de vitesse apparente de la réaction d'oxydation du MO, B5RN et BNT. Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation des colorant par le procédé d'oxydation anodique est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales obtenues. D'après le tableau III-1, on constate que la constante apparente (k_{app}) de réaction d'oxydation du MO est inférieure à celles des B5RN et BNT. En effet, le MO s'avère ainsi le colorant le plus difficile à décomposer par le procédé d'oxydation anodique.

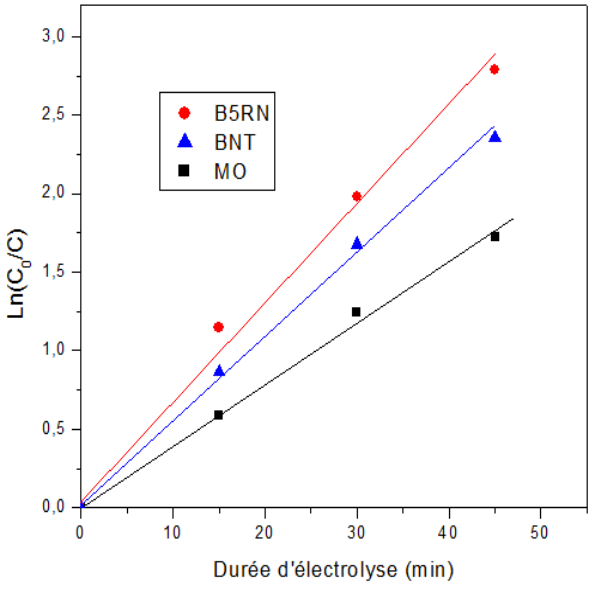


Figure III-2 : *Détermination des constantes de vitesse apparentes de la réaction de dégradation des trois colorants étudiés par oxydation anodique en fonction du temps avec : I = 5A, [MO]= [B5RN] = [BNT]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

***Tableau III-1** : Constantes de vitesse apparente calculées à partir du graphique $LnC_0/Ct = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1er ordre de la réaction d'oxydation.*

Colorant étudié	Concentration ($mg.L^{-1}$)	K_{app} (min^{-1})	R^2
MO	50	0,046	0,99
B5RN	50	0,064	0,98
BNT	50	0,051	0,99

III-3. ÉTUDE DES PARAMÈTRES QUI INFLUENCENT L'OXYDATION DES COLORANTS MO, B5RN ET BNT

L'efficacité du procédé d'oxydation anodique est fonction de nombreux paramètres tels que l'intensité du courant, la nature de l'électrolyte support et sa concentration initiale, le pH initial de la solution, la température du milieu et la concentration initiale du polluant organique. L'influence de ces paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation des colorants MO, B5RN et BNT a été étudiée.

III-3-1. EFFETS DU COURANT APPLIQUÉ ET D'ÉLECTRLYTE DE SUPPORT

Des solutions aqueuses de MO et de B5RN ont été électrolysées à température ambiante, pH 7 et intensité du courant variant de 1 à 10 A. L'effet de l'intensité du courant appliquée a été étudié par le suivi de la concentration des colorants en fonction du temps d'électrolyse. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III-3 et III-4.

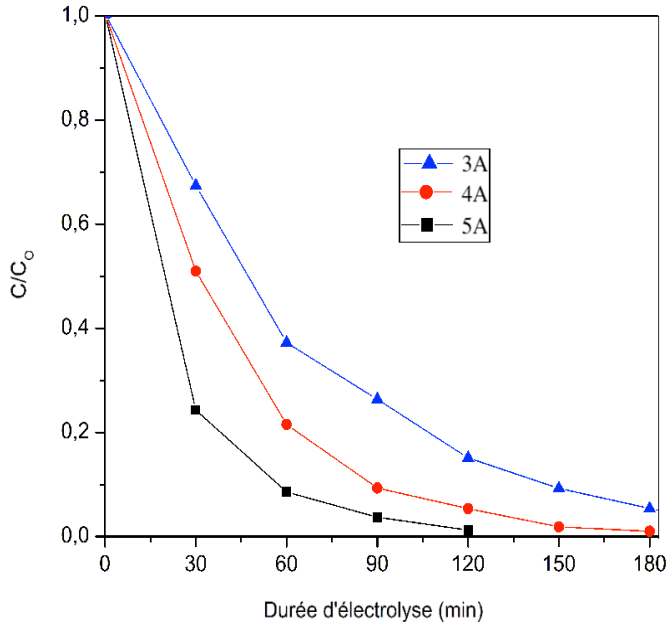


Figure III-3 : *Effet de l'intensité du courant imposée lors du traitement électrochimique sur la cinétique de dégradation du MO. Conditions opératoires : [MO]= 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

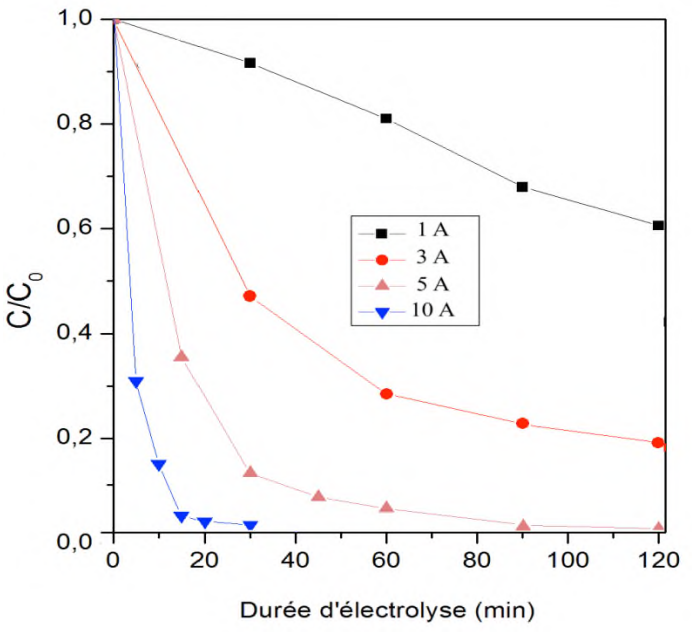


Figure III-4: *Effet de l'intensité du courant appliquée sur la cinétique de dégradation du B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation électrochimique. Conditions opératoires : [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

Il ressort de la figure III-3 que le MO disparait totalement après 120, et 180 et 210 min d'électrolyse à des intensités du courant de l'ordre de 5, 4 et 3A respectivement. De même, la figure III-4 montre que la dégradation du colorant B5RN est presque totale après 40 et 150 min du traitement à des intensités du courant de l'ordre de 10 et 5A respectivement. Ces résultats montrent que la durée d'électrolyse nécessaire à la décoloration complète des solutions de MO et de B5RN devient de plus en plus courte lorsque la valeur de l'intensité du courant appliquée est élevée. En effet, l'augmentation de l'intensité du courant favorise la production excessive d'électrons et, par conséquent, augmente la quantité des oxydants intermédiaires produits à la surface de l'anode, ce qui conduit une augmentation de la vitesse de réaction d'oxydation des colorants.

La présence de l'électrolyte support en solution peut aussi avoir un effet sur le traitement électrochimique car il modifie la conductivité de la solution et facilite le passage du courant électrique. L'influence de la nature d'électrolyte support (NaCl, KCl, et Na_2SO_4) sur la dégradation électrochimique de 50 mg/L de MO a été également étudié. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-5.

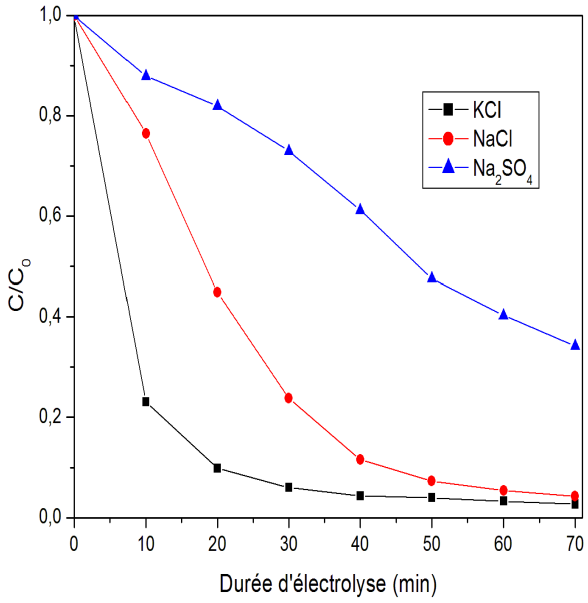


Figure III-5 : *Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition de MO lors du traitement par procédé d'oxydation électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [Electrolyte] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

Cette figure montre que la durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète du MO varie en fonction de la nature de l'électrolyte support utilisé. La vitesse de dégradation de ce colorant est ainsi plus importante en présences de KCl et NaCl qu'en présence de Na_2SO_4. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [3,4]. En effet, plusieurs auteurs ont rapporté que l'oxydation indirecte est le processus prédominant lors de la dégradation des polluants organiques par procédé d'oxydation anodique. La diminution de la vitesse de dégradation MO peut s'expliquer par le fait que, dans le cas de Na_2SO_4 comme électrolyte support, la dégradation des polluants organique s'effectue seulement à la surface de l'anode active Ti/Pt par les radicaux hydroxyles chimisorbés, et ces derniers réagissent de façon sélective et plus lente avec les composés organiques. Dans le cas de NaCl et KCl comme électrolyte support, la dégradation du MO s'effectue aussi dans la masse de la solution par l'électrogénération d'un oxydant puissant, le chlore actif, à partir des ions chlorure, qui agit aussi en tant que médiateur d'oxydation.

Le chlore actif a lieu après la génération du Cl_2 à l'anode par oxydation électrochimique des ions chlorures présents dans la solution, selon les équations suivantes :

$$2Cl^- \leftrightarrow Cl_{2\,(el)} + 2e^- \qquad \text{(III-7)}$$

$$Cl_{2\,(el)} \rightarrow Cl_{2\,(sol)} \qquad \text{(III-8)}$$

Le chlore diffusé au sein de la solution, réagit ensuite pour former l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \qquad \text{(III-9)}$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \qquad \text{(III-10)}$$

L'effet de l'intensité du courant et de l'électrolyte support sur la dégradation du colorant BNT par oxydation électrochimique a été également étudiée. Des solutions aqueuses de 50 $mg.L^{-1}$ de BNT ont été traitées à température ambiante, avec deux différentes intensités d courant (4 et 5 A) et en utilisant deux types d'électrolyte support (Na_2SO_4 ou NaCl). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-6.

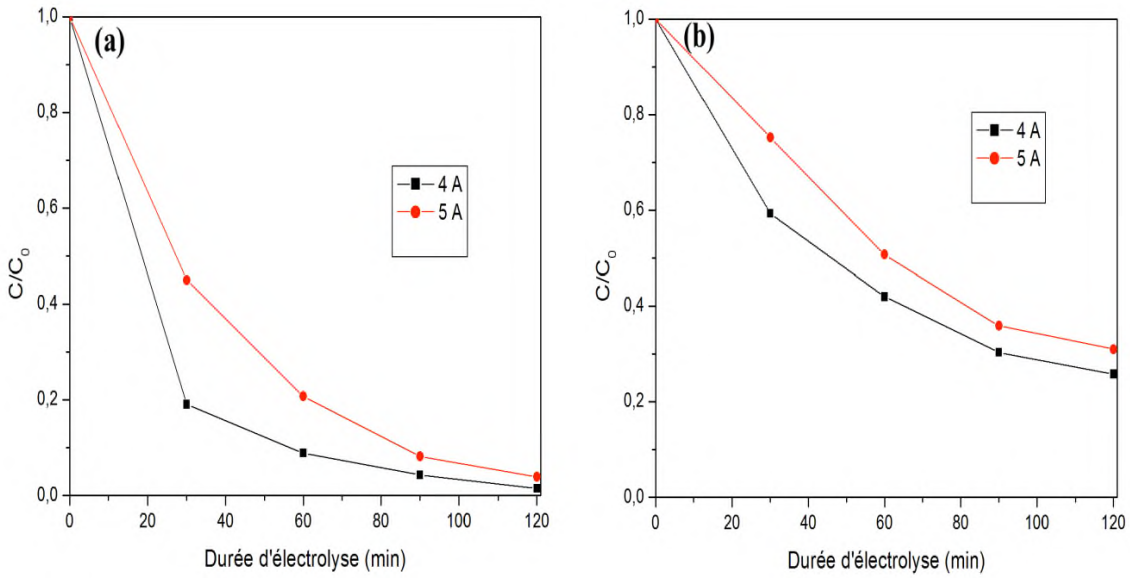


Figure III-6 : *Cinétique de disparition du colorant BNT lors du traitement par oxydation anodique à différentes intensités du courant et en présence de (a) NaCl et (b) Na_2SO_4 comme électrolyte support. Conditions opératoires : [BNT] = 50 mg.L^{-1}, [Electrolyte] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

Les figures III-6-a et III-6-b mettent en évidence une forte accélération de la dégradation du BNT lorsque NaCl a été utilisé comme électrolyte support à une intensité du courant plus élevée.

Les courbes correspondantes à la diminution de la concentration de MO, B5RN et BNT suivent bien une cinétique de pseudo-premier ordre (diminution exponentielle). Le tableau III-2 présente la comparaison de l'efficacité de dégradation du MO, B5RN et BNT en fonction de l'intensité du courant appliqué et la nature de l'électrolyte support. On peut dire que la vitesse de la réaction d'oxydation des deux colorants augmente avec la valeur de l'intensité du courant. Aussi, les constantes apparentes sont significativement plus élevées dans le cas de NaCl que dans le cas de Na_2SO_4. Ceci grâce à l'action du chlore actif produit lors de l'électrolyse [5,6]. Par conséquent, les expériences qui suivent ont été réalisées avec NaCl comme électrolyte support.

Tableau III-2 : *Constantes de vitesses apparentes de la dégradation électrochimique des colorants étudiés en présence de deux types d'électrolyte et de différentes intensités du courant*

Colorant étudié	**Electrolyte utilisé**	**Intensité du courant (A)**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**
MO	NaCl	3	0,012	0,99
		4	0,025	0,98
		5	0,046	0,97
	Na_2SO_4	5	0,019	0,93
BNT	NaCl	4	0,031	0,99
		5	0,051	0,98
	Na_2SO_4	4	0,012	0,99
		5	0,022	0,99
B5RN	NaCl	1	0,013	0,98
		3	0,027	0,99
		5	0,064	0,99
		10	0,222	0,99

Pour mieux illustrer le rôle important que joue la présence des ions chlorures dans l'efficacité de la dégradation des polluants organiques par procédé d'oxydation anodique, nous avons essayé d'étudier l'effet de la concentration initiale de l'électrolyte support, en particulier de la concentration en NaCl, sur le profil des courbes cinétiques de l'oxydation du colorant MO. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-7.

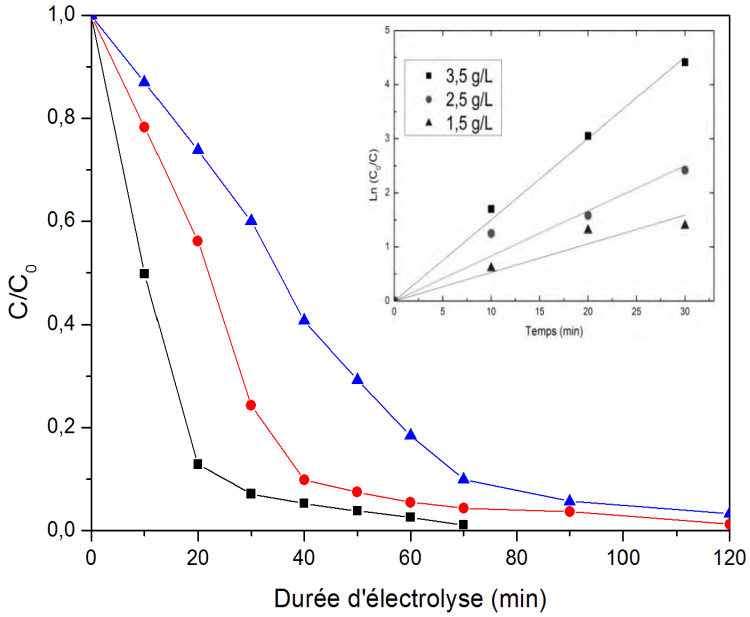


Figure III-7 : *Effet de la concentration de NaCl sur la cinétique de dégradation de MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : [MO] = 50 mg.L^{-1}, courant appliqué = 5A, température de 25 °C.*

Cette figure montre la durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète du colorant azoïque MO en présence de différentes concentrations de NaCl. On constate que cette durée dépend fortement de la concentration initiale de l'électrolyte support : 70, 120 et 150 min de traitement pour des concentrations de NaCl de 1,5, 2,5 et 3,5 g L^{-1}, respectivement. En effet, plus la concentration en électrolyte support est grande, plus la disparition totale du colorant est rapide. Ce résultat est confirmé par d'autres travaux de recherche où il a été prouvé que la présence significativement plus importante d'ions chlorures dans la solution favorise une production massive des oxydants du chlore actif et, par conséquent, améliore considérablement l'efficacité de dégradation des colorants organiques [22,23].

Les constantes de vitesse apparentes de l'oxydation du MO à différentes concentrations de NaCl sont calculées et données sur le tableau III-3. On peut dire que l'efficacité de dégradation du colorant par oxydation anodique, en présence de NaCl comme électrolyte support, suit l'ordre suivant : NaCl-3,5 > NaCl-2,5 > NaCl-1,5**.**

Tableau III-3 : *Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique ln (C_0 /C) = f(t) suivant une cinétique de pseudo 1er ordre.*

Colorant étudié	**NaCl ($g.L^{-1}$)**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**
MO	3,5	0,08	0,98
	2,5	0,042	0,96
	1,5	0,024	0,96

III-3-2. INFLUENCE DU pH SUR LA CINÉTIQUE DE DÉCOLORATION DES COLORANTS MO ET B5RN

Plusieurs travaux de recherche ont montré l'influence du pH du milieu sur la dégradation des polluants organiques par procédé d'oxydation anodique, notamment les effluents issus des industries textiles [19, 20, 21]. Nous avons ainsi étudié dans cette partie l'effet de la valeur initiale du pH de la solution sur la cinétique de dégradation du MO et B5RN. Des solutions aqueuses de 50 mg/L des deux colorants ont été électrolysées à température ambiante, intensité du courant de 5A et un pH variant de 2 à 11. Le pH a été ajusté aux valeurs désirées, en utilisant HCl, H_2SO_4 et NaOH. Les solutions de départ sont plutôt neutres avec un pH d'environ 7. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III-8 et III-9.

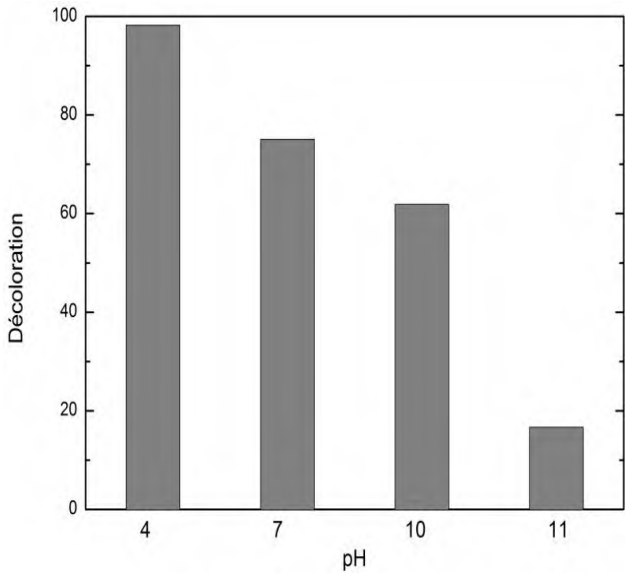


Figure III-8 : *Effet du pH de la solution sur le taux de décoloration du colorant MO après 30 min de traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

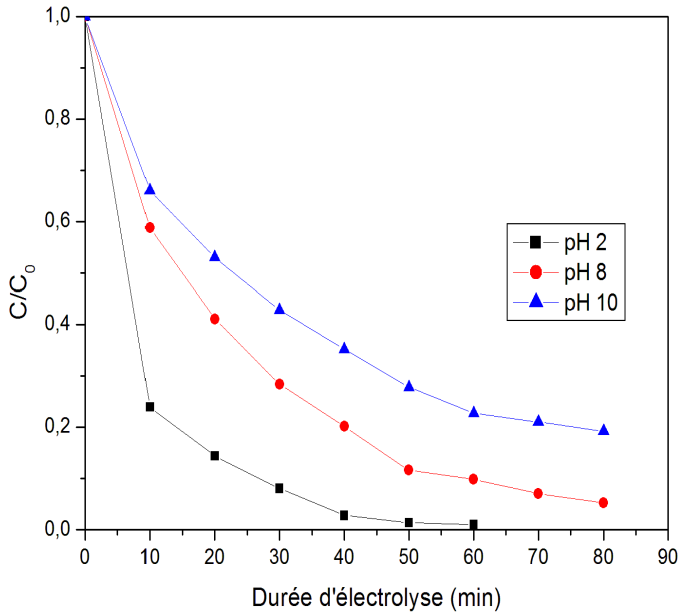


Figure III-9 : *Influence du pH sur la cinétique de la dégradation d'une solution aqueuse du colorant B5RN au cours du traitement par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T= 25°C.*

La figure III-8 montre que la dégradation du MO dépend fortement du pH de la solution. En effet, après 30 min d'électrolyse, le taux de décoloration atteint 98 et 76 % pour des pH de 4 et 7 respectivement. En revanche, pour des pH de 10 et 11, le taux de décoloration est de l'ordre de 61 % et 16 % respectivement. Ces résultats montrent que la disparition du colorant est plus rapide en milieu acide qu'en milieu basique. De même, la figure III-9 montre la cinétique de dégradation du B5RN en fonction du pH de milieu. Le milieu acide s'avère le plus favorable quant à la dégradation des deux colorants. Ceci peut être expliqué par le fait que la diminution du pH favorise la formation de l'acide hypochloreux , ce qui augmente le taux d'oxydation par la suite [13,14]. En effet, des travaux de recherche [15] ont approuvé que la concentration des oxydants du chlore actif formés lors du traitement électrochimique dépend fortement du pH de la solution. La figure III-10 montre les concentrations relatives des espèces de chlore actif ($Cl_{2(aq)}$, Cl_3^-, HClO et ClO^-) en fonction du pH.

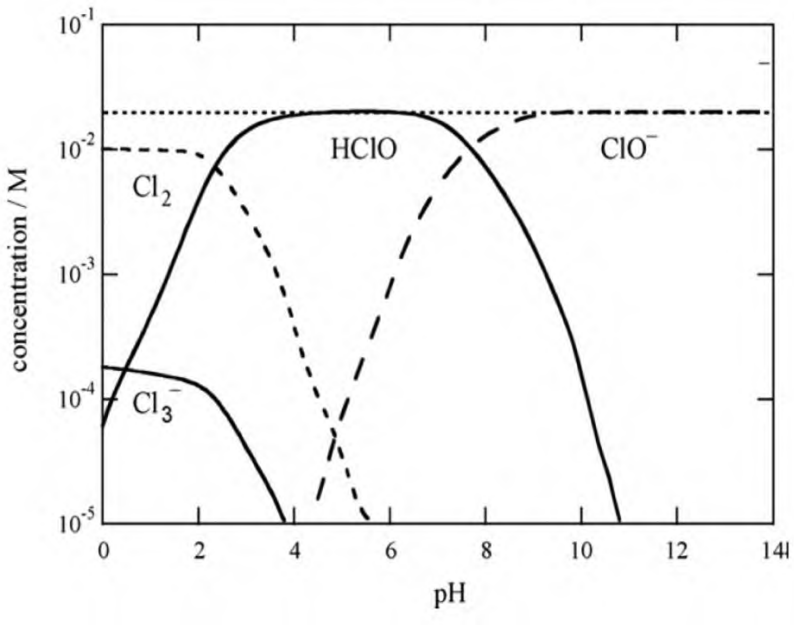


Figure III-10 : *Distribution des différentes formes du système chlore-eau. Conditions opératoires : [NaCl] = 0,1 M ; Température = 25 ° C ; Cellule électrochimique non divisée* [15].

D'après cette figure, on peut conclure que l'acide hypochloreux HClO est majoritaire en milieu acide. Ainsi, le taux de dégradation des colorants élevé dans les milieux acides est dû au potentiel d'oxydation de l'acide hypochloreux (E_0 = 1,49 V/ESH) qui est supérieur à celui de l'hypochlorite (E_0 = 0,89 V/ESH).

Par ailleurs, les cinétiques de dégradation des colorants MO et B5RN sont lentes à des pH supérieurs. Ce phénomène a été également expliqué selon D. Rajkumar *et al.* [16] par la diminution de la production des ions hypochlorites due à la formation de chlorate ou de perchlorate selon les réactions suivantes :

$$6\ HOCl + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 12H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \quad \text{(III-11)}$$

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \quad \text{(III-12)}$$

Les constantes de vitesses apparentes des deux colorants étudiés sont calculées et données dans le tableau III-4. On peut déduire de ces valeurs que l'ordre d'efficacité de la valeur du pH sur la cinétique de dégradation est la suivante :

Milieu acide > Milieu neutre > Milieu basic.

Tableau III-4 : *Constantes de vitesse apparentes calculées pour l'oxydation des colorants MO et B5RN par procédé d'oxydation électrochimique.*

Colorant étudié	**pH de la solution**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**
MO	4	0,113	0,99
	7	0,042	0,99
	10	0,022	0,99
	11	0,015	0,98
B5RN	2	0,114	0,99
	8	0,049	0,99
	10	0,037	0,99

III-3-3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE MO ET B5RN

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de dégradation de MO et B5RN par procédé d'oxydation anodique, une série d'expériences a été menée avec des solutions de 50 mg/L des deux colorants MO et B5RN à différentes températures (20, 40 et 60 °C). Les températures ont été maintenues constantes tout au long de la durée de traitement. Les

courbes cinétiques de dégradation de MO et B5RN en fonction de la température du milieu sont illustrées sur les figures III-11 et III-12.

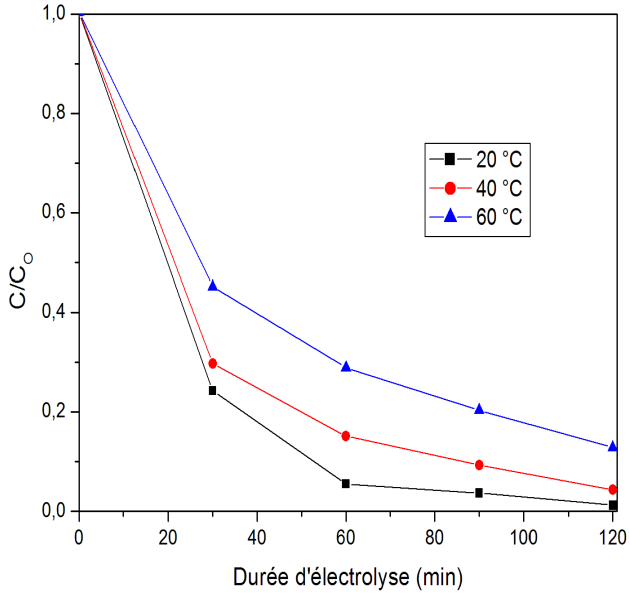


Figure III-11 : *Cinétique de dégradation du MO au cours du traitement par procédé d'oxydation anodique et à différentes températures. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}.*

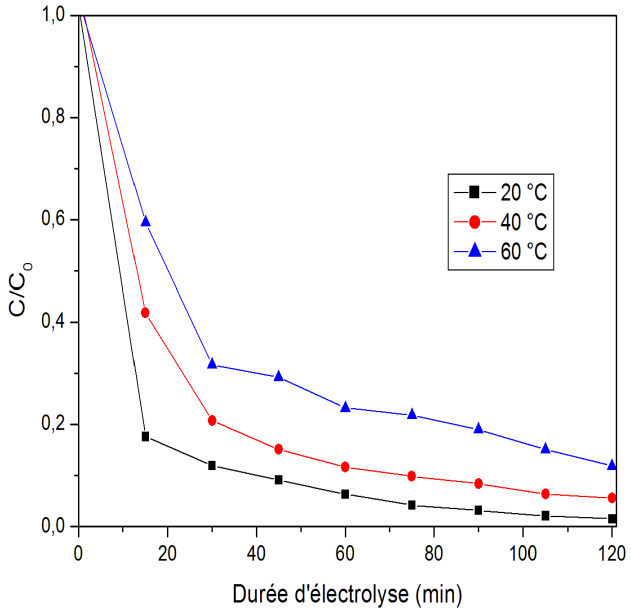


Figure III-12 : *Influence de la température sur la cinétique d'oxydation du B5RN au cours du traitement électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [B5RN] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}.*

Les résultats obtenus semblent indiquer un effet favorable des faibles températures sur la dégradation des deux colorants. L'oxydation électrochimique est ainsi plus efficace à une température de 20 °C. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs pour la dégradation des effluents issus des industries textile [10,11].

La comparaison de l'efficacité de la température de la solution sur la cinétique de dégradation du MO et B5RN est présentée dans le tableau III-5. Ces résultats montrent clairement que l'oxydation des deux colorants est nettement plus rapide quand elle s'effectue à basses températures qu'à des températures élevées, puisque les constantes de vitesses apparentes augmentent de manière significative dans le premier cas. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, le dichlore (Cl_2) devient moins soluble à une température élevée, ce qui diminue par conséquent la génération des espèces oxydantes du chlore actif [17].

Tableau III-5 : *Constantes de vitesse apparentes calculées pour la dégradation par oxydation électrochimique de MO et B5RN pour des solutions à différentes températures (20, 40 et 60 °C).*

Colorant étudié	**Température (°C)**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**
MO	20	0,046	0,99
	40	0,035	0,99
	60	0,022	0,97
B5RN	20	0,101	0,97
	40	0,062	0,99
	60	0,040	0,98

III-3-4. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE MO ET B5RN

Les industries textiles ou de tannerie génèrent des grandes quantités d'effluents eaux chargés en colorants à différentes concentrations. Il est donc très important d'un point de vue pratique, d'étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement par le procédé d'oxydation électrochimique. Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale des colorants MO et B5RN sur la cinétique de dégradation, une série

d'expériences a été menée avec des solutions aqueuses de différentes concentrations en colorants MO et B5RN (50, 100 et 200 mg.L^{-1}). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III-13 et III-14.

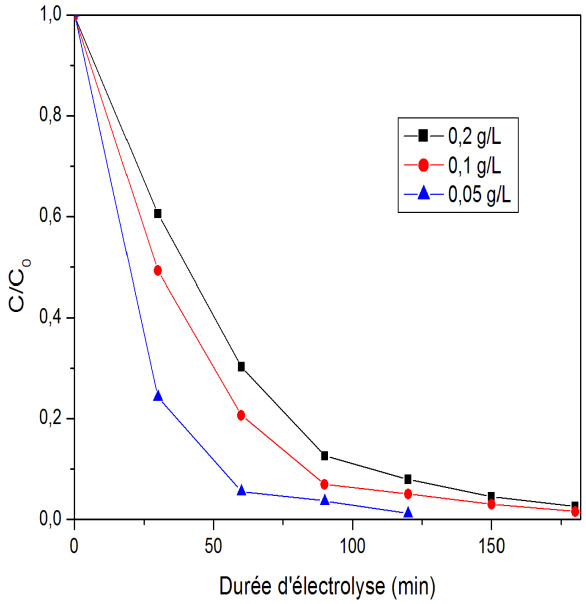


Figure III-13 : *Effet de la concentration initiale du MO sur la cinétique de dégradation par oxydation électrochimique. Conditions opératoires : I = 5A, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T=25* °C.

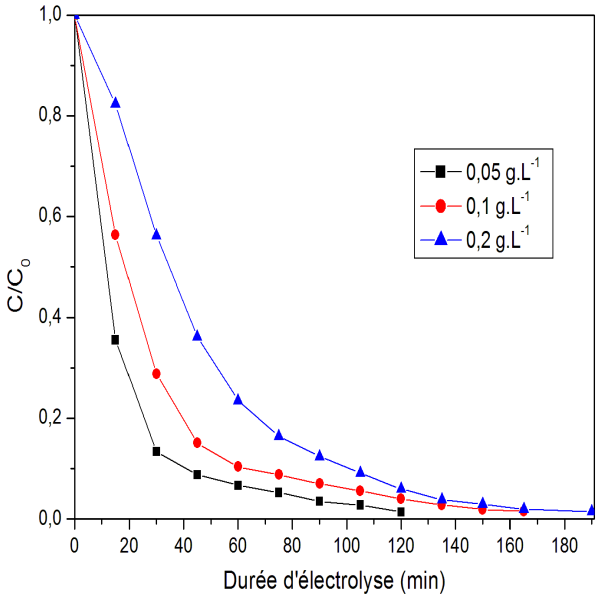


Figure III-14 : *Cinétique de disparition du B5RN lors du traitement par procédé d'oxydation anodique à différentes concentrations. Conditions opératoires : I = 5A, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1}, T=25* °C.

Ces figures montrent que la disparition complète des colorants MO et B5RN a été atteinte pour toutes les concentrations initiales. Cependant, les concentrations élevées entrainent une durée plus longue d'électrolyse. Ainsi, le tableau III-6 indique que les valeurs des constantes de vitesse apparente ont diminué avec l'augmentation de la concentration de ces deux colorants. Beaucoup de travaux de recherches ont confirmés ces résultats [3,4,5,13].

Rajkumar *et al.* [16] suggèrent que pour des concentrations importantes en colorant, il y a formation d'une quantité plus élevée de composés intermédiaires, alors que ces derniers sont également oxydés par le chlore actif qui présente une propriété non sélective. Ceci entraine une compétition entre la réaction de décomposition de la molécule mère et ces intermédiaires formés. D'autre part, les travaux de recherches de Nassar *et al.* [20] ont montré que l'augmentation de la concentration initiale du colorant conduit à la consommation rapide du chlore et de l'hypochlorite, et par conséquent une diminution de la vitesse d'oxydation du polluant.

Tableau III-6 : *Constantes de vitesse apparentes de l'oxydation électrochimique des colorants B5RN et BNT à différentes concentrations initiales du colorant.*

Colorant étudié	**Concentration du colorant ($g.L^{-1}$)**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**
MO	0,05	0,042	0,97
	0,1	0,025	0,99
	0,2	0,019	0,98
B5RN	0,05	0,063	0,99
	0,1	0,038	0,99
	0,2	0,023	0,97

III-4. OPTIMISATION DE LA DÉGRADATION DU COLORANT AZOÏQUE MO : APPLICATION DU PLAN BOX-BEHNKEN

Dans cette partie, nous avons employé la méthodologie de la surface de réponse (RSM pour *Response surface Methodology*) afin de décrire et optimiser le processus d'oxydation anodique du colorant azoïque MO. Le plan Box-Behnken (Annexe C) a été choisi comme matrice expérimentale. En effet, ce plan fait partie des principaux plans de surface de réponse

les plus couramment utilisés. De plus, il nécessite moins d'expérimentation tout en conservant de bonnes propriétés statistiques [21,22].

L'étude d'optimisation est menée sur les paramètres jugés plus influents. Ainsi, les facteurs étudiés sont l'intensité du courant (X_1), le pH initial de la solution (X_2) et le temps d'électrolyse (X_3). Ces trois facteurs sont représentés en trois niveaux codés par –1, 0, et +1 pour la valeur minimale, moyenne et maximale respectivement. Le tableau III-7 illustre le domaine expérimental décrivant les valeurs minimales et maximales des différents paramètres étudiés.

Tableau III-7 : *Valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires pour l'optimisation de dégradation du MO par oxydation anodique*

Variables Indépendantes		**Niveaux codés**		
		-1	**0**	**+1**
Intensité du courant (A)	X_1	3	4	5
pH de la solution	X_2	4	7	10
Temps d'électrolyse (min)	X_3	30	60	90

La réponse étudiée est le taux de décoloration de la solution (% η) qui se traduit par l'expression suivante :

$$\% \eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad \text{(III-13)}$$

Avec A_0 et A_t sont les absorbances initiale et à l'instant t d'électrolyse respectivement [23]. Afin de prédire le taux de décoloration de la solution, un modèle polynomial de second ordre est élaboré selon [24,25] :

$$Y= \beta_0+ \beta_1X_1+ \beta_2X_2+ \beta_3X_3+\beta_{12} X_1X_2+ \beta_{13}X_1X_3+ \beta_{23}X_2X_3+ \beta_{11}X^2_1+ \beta_{22}X^2_2+ \beta_{33}X^2_3 \qquad \text{(III-14)}$$

où Y représente la réponse (variable dépendante), β_0 est la constante du modèle, X_i ,X_j sont les variables indépendantes, β_i est le coefficient linéaire, β_{ij} est le coefficient d'interaction, β_{ii} est le coefficient quadratique.

Le nombre d'expériences pour une matrice de Box-Behnken est donné par [26] :

$$N = k^2 + k + cp \qquad \text{(III-15)}$$

où k représente le nombre de facteurs et cp est le nombre des points centraux. Ainsi la matrice d'expérimentation à trois facteurs se compose de 12 essais auxquels il faut ajouter trois essais au centre du domaine expérimentale aboutissant à un total de 15 expérimentations, reportées dans le tableau III-8. Les répétitions effectuées au centre du domaine expérimental (expériences 13, 14 et 15), sont utilisées pour déterminer l'erreur expérimentale. Le tableau suivant donne la matrice expérimentale et les résultats sur la réponse sélectionnée.

Tableau III-8 : *Matrice d'expérience du plan de Box Behnken et résultats expérimentaux.*

Expérience N°	**Matrice d'expérience**			**Plan d'expérimentation**			**Réponse % η**
	X_1	**X_2**	**X_3**	**Intensité du courant (A)**	**pH**	**Temps d'électrolyse (min))**	
1	-1	-1	0	3	4	60	91,54
2	1	-1	0	5	4	60	97,97
3	-1	1	0	3	10	60	45,02
4	1	1	0	5	10	60	68,21
5	-1	0	-1	3	7	30	51,60
6	1	0	-1	5	7	30	71,78
7	-1	0	1	3	7	90	89,51
8	1	0	1	5	7	90	95,75
9	0	-1	-1	4	4	30	90,12
10	0	1	-1	4	10	30	43,03
11	0	-1	1	4	4	90	96,55
12	0	1	1	4	10	90	78,06
13	0	0	0	4	7	60	86,16
14	0	0	0	4	7	60	85,71
15	0	0	0	4	7	60	86,42

D’après les résultats du tableau III-8, les valeurs de réponse enregistrées pour ce plan varient entre 43% et 97%.

L’équation du modèle pour le taux de décoloration du MO est calculée en utilisant le logiciel Minitab (version 16) :

$$\eta\ (\%) = 86.10 + 7.01X_1 - 17.73\ X_2 + 12.91\ X_3 - 5.09\ X_1^2 + 5.32\ X_2^2 - 3.84\ X_3^2 + 4.19\ X_1X_2 - 3.48\ X_1X_3 + 7.15\ X_2X_3 \qquad \text{(III-16)}$$

L'analyse de la variance (ANOVA) fournit des indications sur la validité du modèle étudié. Les résultats affichés dans le tableau III-8 montrent que le modèle est parfaitement significatif (P-valeur = 0,0001) et que les réponses mesurées sont en parfaite adéquation avec le modèle, avec un coefficient de régression R^2 de 0,9860. Ce dernier indique que seulement 1.4% des variations du taux de décoloration du MO ne sont pas expliquées par le modèle. De plus, la valeur du coefficient de détermination ajusté (R_{adj} = 0,9608) est très élevée suggérant ainsi une haute signification du modèle et un bon ajustement de ce dernier aux données expérimentales.

Tableau* III-*9 : *Analyse (ANOVA) pour le taux de décoloration du MO*

Source de variation	Nombre de degré de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	F-valeur	P-valeur
Régression	9	4787,72	531,97	39,16	0,0001
Résidus	5	67,92	13,58		
Erreur pur	2	0,26	0,13		
Total	14	4855,65			

Il est possible, à partir des coefficients du modèle, de déterminer les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sur la réponse (Figure III-15). En effet, une valeur positive des coefficients de chaque facteur dans l’équation de régression indique que la réponse

augmente avec le facteur et vice-versa. D'autre part, les coefficients du modèle permettent d'évaluer le degré d'impact de chaque facteur sur la réponse. Les coefficients avec des valeurs élevées sont les facteurs les plus influençant dans le domaine expérimental étudié.

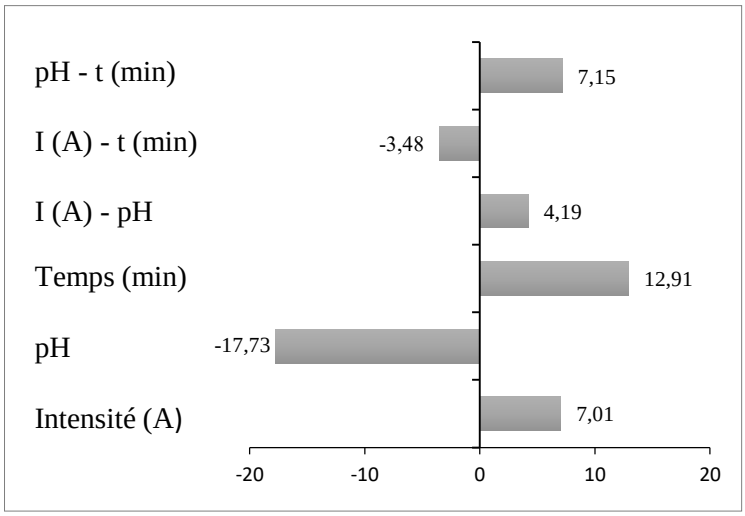


Figure* III-*15 : *Analyse graphique des effets des différents facteurs étudiés et leur influence sur la dégradation du colorant MO par oxydation électrochimique.*

D'après cette figure, nous constatons que le pH de la solution et le temps d'électrolyse sont les facteurs qui ont le plus d'influence sur l'oxydation électrochimique du MO dans le domaine expérimental choisi, suivie par l'intensité du courant appliquée.

L'analyse des effets obtenus pour la réponse étudiée montre que :

- la dégradation du MO par oxydation anodique est principalement influencée par le pH initial de la solution. En outre, l'effet de ce dernier est négatif : toute augmentation du pH de la solution diminue le taux de dégradation de MO.
- l'effet du temps d'électrolyse est positif sur le taux de décoloration de MO du fait que le coefficient correspondant est positif. Une augmentation du temps du traitement favorise généralement la dégradation du colorant.
- l'intensité du courant appliquée influe aussi positivement sur la décoloration de MO mais de manière moindre.

Les résultats expérimentaux peuvent être édités sous forme de courbes de surfaces de réponse et de graphes de contours (figures III-16, III-17 et III-18) générés par le logiciel Minitab à partir du modèle quadratique (équation III-16). L'exploitation de ces courbes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de dégradation du colorant par procédé d'oxydation anodique. Chaque courbe représente une combinaison entre deux facteurs quand le troisième facteur est maintenu à un niveau constant. Ces niveaux constants sont les niveaux centraux de chacun des paramètres.

Dans la figure III-16, l'intensité du courant étant fixée au centre du domaine, l'influence relative des deux autres facteurs est représentée. On observe une forte interaction entre le pH de la solution initiale et le temps d'électrolyse. En effet, Le taux de décoloration du colorant augmente progressivement avec la diminution du pH de la solution de 10 à 4. Comme il a été déjà mentionné, le pH est un paramètre important affectant la réaction électrochimique à la surface de l'électrode [27]. La diminution du pH favorise la formation de l'acide hypochloreux qui a un potentiel d'oxydation plus élevé, ce qui améliore la vitesse de dégradation des polluants organiques [28].

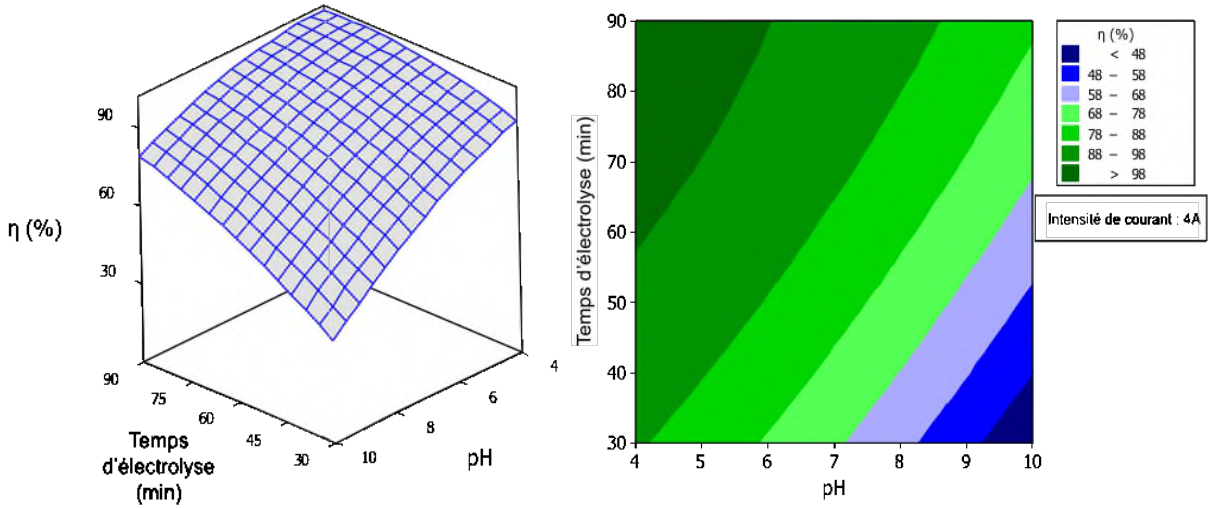


***Figure III-16** : Diagramme de surface et tracé du contour du taux de décoloration du colorant MO lors du traitement par oxydation anodique en fonction du temps d'électrolyse et du pH initial de la solution.*

Pour l'interaction entre l'intensité du courant appliquée et le pH initial de la solution, la figure III-17 montre que le taux de décoloration de la solution augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant. Toutefois, à un pH faible (pH 4), le taux de décoloration du colorant augmente très légèrement avec l'augmentation de l'intensité du courant de 3 à 4,25 A, puis subit une légère diminution lorsque l'intensité du courant augmente de 4,25 à 5A. Ceci peut être attribué à la production excessive d'électrons qui peut contribuer à des réactions secondaires indésirables (réactions parasites) [10,8], conduisant ainsi à l'épuisement de la concentration en ions hypochlorites (ce point sera discuté plus en détails dans le chapitre IV).

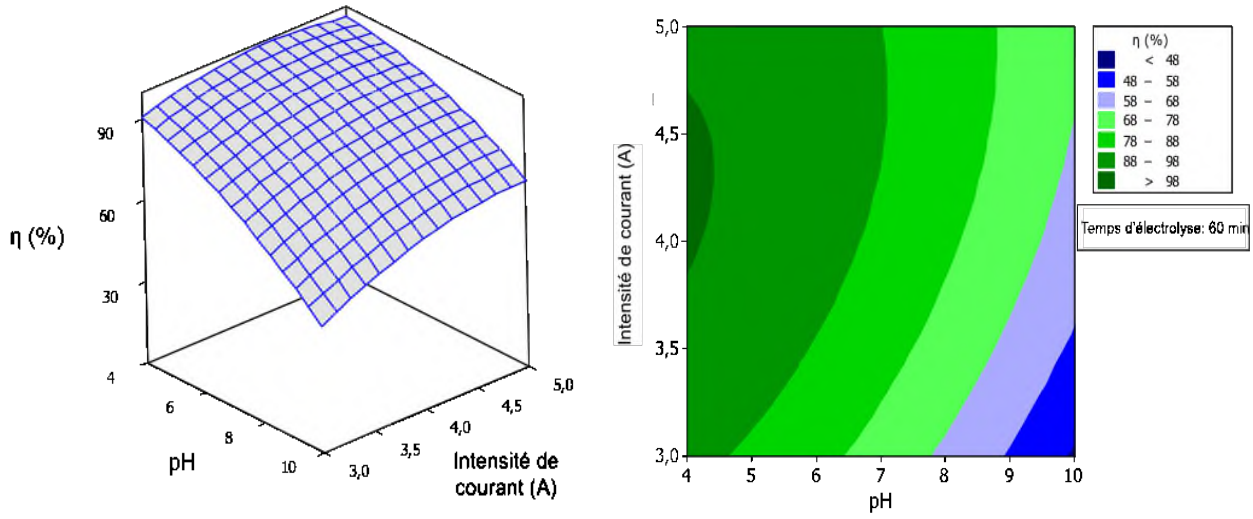


Figure* III-*17 : *Diagramme de surface et tracé du contour du taux de décoloration de MO lors de l'oxydation électrochimique en fonction du pH de la solution et de l'intensité du courant appliqué.*

En fin, la figure III-18 représente l'effet de l'intensité du courant appliquée et du temps d'électrolyse sur le taux de décoloration de la solution du Méthyl orange par procédé d'oxydation électrochimique. Comme on peut le constater, une prolongation du temps de traitement de 30 à 90 min entraîne une augmentation considérable de la réponse étudiée (taux de décoloration).

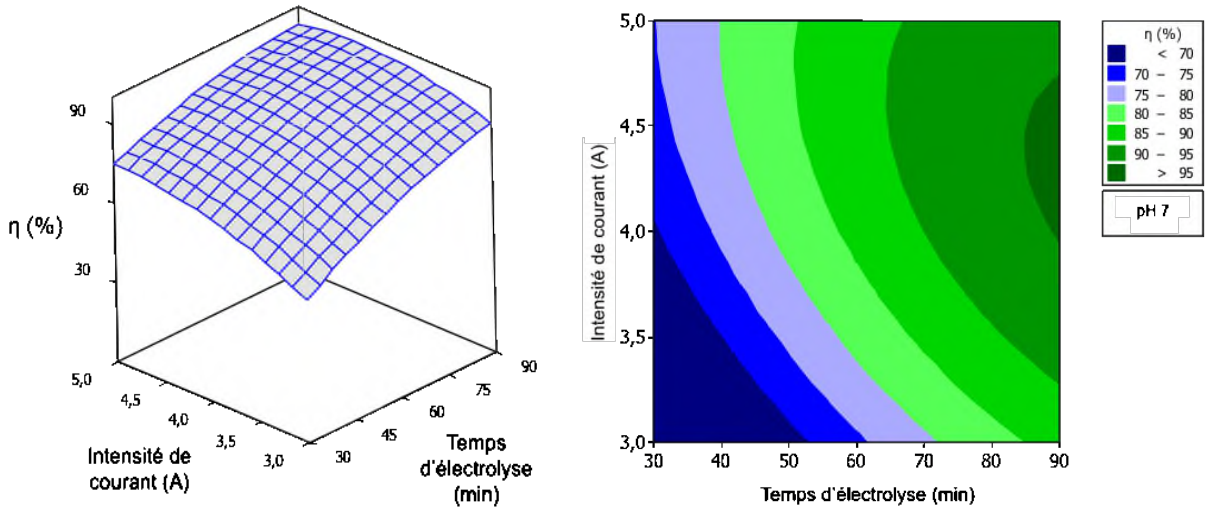


Figure III-18 : *Diagramme de surface et tracé du contour du taux de décoloration du colorant azoïque MO en fonction de l'intensité du courant appliquée et du temps d'électrolyse.*

Sur la base de ces résultats et à l'aide de l'optimisation numérique du logiciel, les valeurs optimales conduisant à une décoloration complète de la solution dans le domaine expérimental choisi et tout en minimisant le temps de traitement, sont : l'intensité du courant 4,6 A, le pH=4 et le temps d'électrolyse de l'ordre de 65min. Ces résultats sont conformes à d'autres travaux ayant traité la dégradation des colorants organiques persistants par le procédé d'oxydation anodique [29,30,29].

III-5. ETUDE DE LA MINÉRALISATION DU COLORANT MO

Dans les conditions opératoires optimales ainsi obtenues, nous avons étudié la minéralisation du colorant MO par le procédé d'oxydation anodique. Il faut noter que la disparition complète de la couleur lors du traitement ne signifie pas la destruction totale de tous les composés organiques présents dans la solution. En effet, l'oxydation des colorants peut conduire à la formation de plusieurs intermédiaires de la réaction d'oxydation. Ces intermédiaires peuvent être plus toxiques que la molécule initiale. La minéralisation des solutions traitées donne une bonne indication sur l'efficacité du procédé, puisque tous les composés aromatiques ou cycliques, responsables de la toxicité, seront complètement détruits [31]. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure de la demande chimique en oxygène

(DCO) au cours du traitement par oxydation électrochimique afin de vérifier la minéralisation ou non de la molécule initiale.

III-5-1. SUIVI DU TAUX D'ABATTEMENT DE LA DCO AU COURS DU TRAITEMENT

La minéralisation du colorant MO a été suivie par la mesure de la DCO de la solution traitée lors de l'électrolyse de 50 $mg.L^{-1}$ du MO sous les conditions opératoires optimales déterminées auparavant (I = 4,6 A et pH initial = 4). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-19.

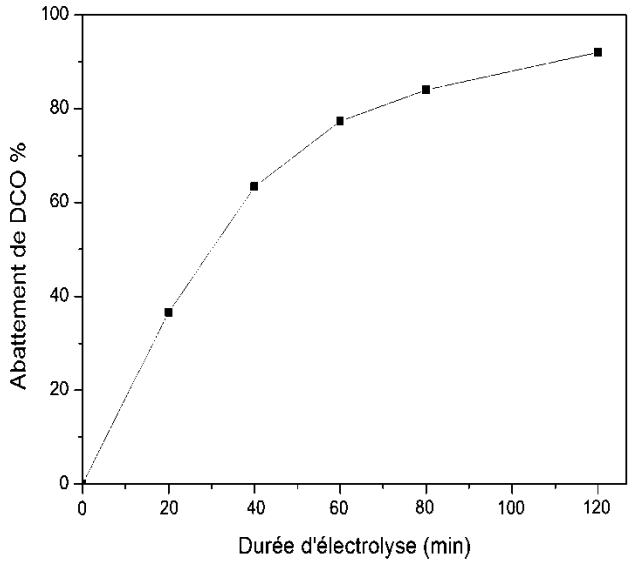


Figure III-19 : *Abattement de la DCO au cours de la dégradation du colorant MO par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 4,6 A, [MO] = 50 $mg.L^{-1}$, [NaCl] = 2,5 $g.L^{-1}$, pH=4, et T = 25°C.*

Il ressort de cette figure que le taux l'élimination de la DCO de la solution augmente progressivement au cours de l'électrolyse pour atteindre un taux d'abattement de 91% après 120 min de traitement. Cela confirme que le procédé d'oxydation anodique est capable de décontaminer presque totalement la solution colorée. Cette figure montre aussi que la minéralisation est beaucoup plus rapide au début du traitement qu'à sa fin. En effet, l'action des

espèces oxydantes sur les cycles aromatiques est plus efficace que sur les produits aliphatiques qui résistent à la minéralisation et leur minéralisation prend plus de temps. La matière organique restante à la fin du traitement est composée essentiellement d'acides carboxyliques à courte chaîne qui sont généralement biodégradables et non toxiques [5].

III-5-2. SPECTRE UV-VISIBLE

La figure III-20 représente l'évolution du spectre d'adsorption UV-visible de la solution du colorant MO au cours du temps de traitement par procédé d'oxydation anodique.

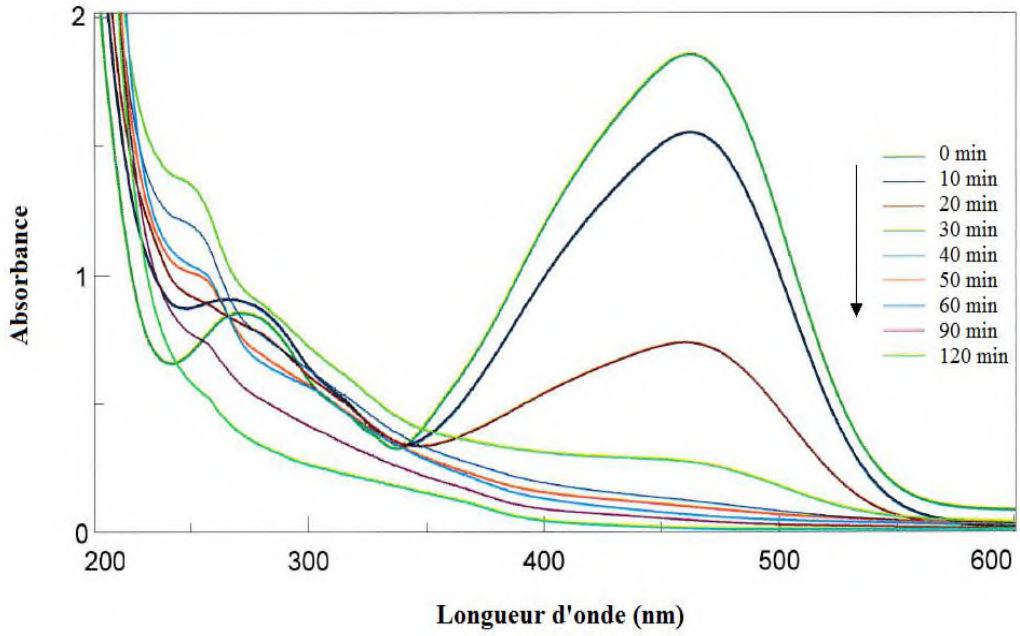


Figure III-20 : *Spectre UV-Visible du colorant azoïque MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique à différents temps d'électrolyse. I = 5A ; [MO] =50 mg/L; pH de la solution 4 ; [NaCl] = 2,5 g/L et T = 25 °C.*

Cette figure montre que le pic d'absorbance (λ = 460 nm), correspondant au groupe chromophore -N=N- diminue progressivement au cours du temps de traitement puis disparait totalement au bout 60 min. La décroissance significative de la bande visible peut être assimilée à la rupture de la double liaison du groupe azo, site le plus actif pour l'hydroxylation du colorant. Par ailleurs, la décoloration de la solution au cours du traitement est accompagnée

par une augmentation de l'absorbance vers 260 et 300 nm, ce qui est dû à la formation de composés intermédiaires aromatiques [32]. Des résultats similaires ont été rapportées dans d'autres études concernant l'oxydation anodiques des colorants organiques et plus précisément les colorants azoïques [33,34,35,36].

III-5-3. IDENTIFICATION DES SOUS–PRODUITS DE DÉGRADATION

III-5-3-1. Suivi des ions inorganiques formés lors de l'oxydation électrochimique du MO

Le processus de minéralisation du Méthyl orange implique sa conversion en dioxyde de carbone et en ions inorganiques résultant des atomes d'azote ou de soufre présents dans la molécule mère. Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre sont minéralisées respectivement en NH_4^+, NO_3^- et SO_4^{2-}. Ce comportement a été vérifié dans ce travail lors du traitement d'une solution de 50 $mg.L^{-1}$ du colorant MO par procédé d'oxydation anodique. Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont analysés par spectroscopie UV-visible. La concentration des ions nitrates libérés au cours du traitement est déterminée par la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde de 351 nm (voir chapitre II). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-21.

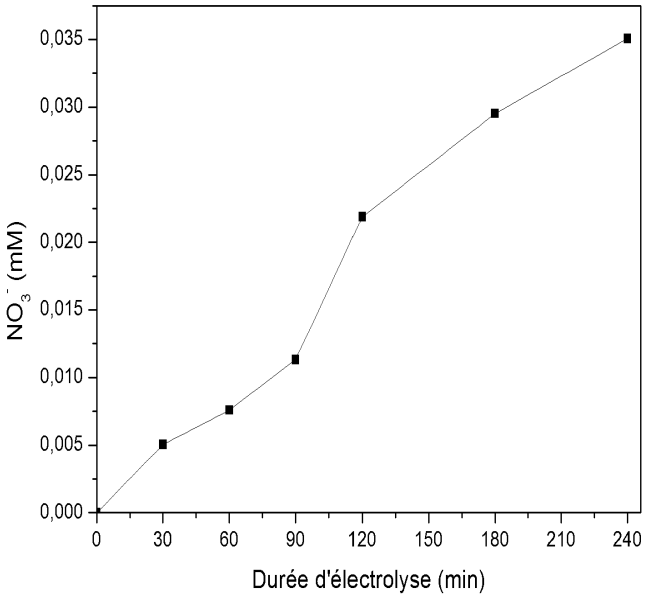


*Figure **III-21 :** Evolution des ions nitrates au cours du traitement d'une solution aqueuse du colorant MO par procédé d'oxydation anodique. Conditions opératoires : I = 5A, [MO] = 50 mg.L^{-1}, [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} et T = 25°C.*

Il ressort de cette figure que la libération des ions nitrates commence dès les premières minutes du processus d'oxydation. L'évolution de ces ions devient beaucoup plus importante au cours du traitement et leur concentration atteint une valeur 0,035 mmol L^{-1} après 240 min d'électrolyse. Ces résultats sont prouvés dans d'autres travaux s'intéressant à la dégradation de diverses molécules organique par procédé d'oxydation anodique [37,38].

III-5-3-2. Identification des intermédiaires aromatiques.

La dégradation des composés organiques par les procédés d'oxydation avancée peut conduire à la formation des intermédiaires de dégradation plus toxiques que la molécule mère. Il est donc important d'identifier les sous–produits de dégradation générés au cours du traitement par le procédé d'oxydation anodique. Dans cette partie, nous avons essayé d'identifier les produits aromatiques générés lors de l'électrolyse du MO. Ainsi, une solution de 50 mg/L du MO est électrolysée à une intensité du courant de 5A et à température ambiante. L'analyse a été faite avec la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-MS). La figure suivante présente le chromatogramme GC obtenu à partir de l'analyse de la solution de MO après 30 min de traitement.

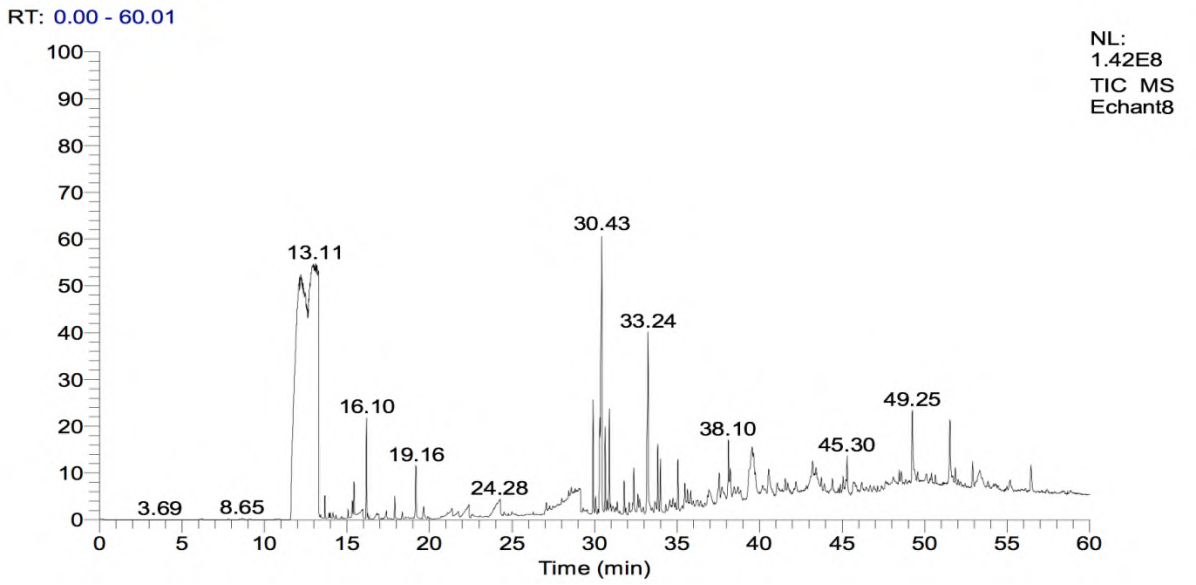
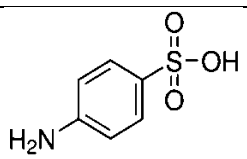
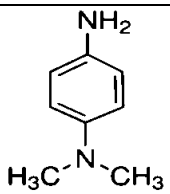


Figure III-22 : *Chromatogramme GC obtenu après analyse de la solution de MO traitée par oxydation anodique (temps de traitement =30 min).*

L'identification des intermédiaires aromatiques a été effectuée par comparaison de leur temps de rétention avec ceux des standards qui sont enregistrés dans la base de données du logiciel. Les structures moléculaires des produits organiques détectés sont illustrées dans le tableau III-10. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherche du traitement électrochimique de ce colorant [39,40]

Tableau* III-*10 : *Intermédiaires aromatiques identifiés lors de la dégradation du MO par CG-MS.*

Intermédiaires	**Structures**	**Masse molaires (m/z)**	**Temps de rétention (min)**
Acide 4-aminobenzènesulfonique		173	16,10
N,N-diméthylaniline		136	19,16

L'identification des intermédiaires aromatiques et des composés minéraux ainsi que l'évolution de l'abattement de la DCO au cours du traitement de la solutions aqueuse du MO par procédé d'oxydation anodique, nous permet de proposer un mécanisme de minéralisation du colorant (figure III-23).

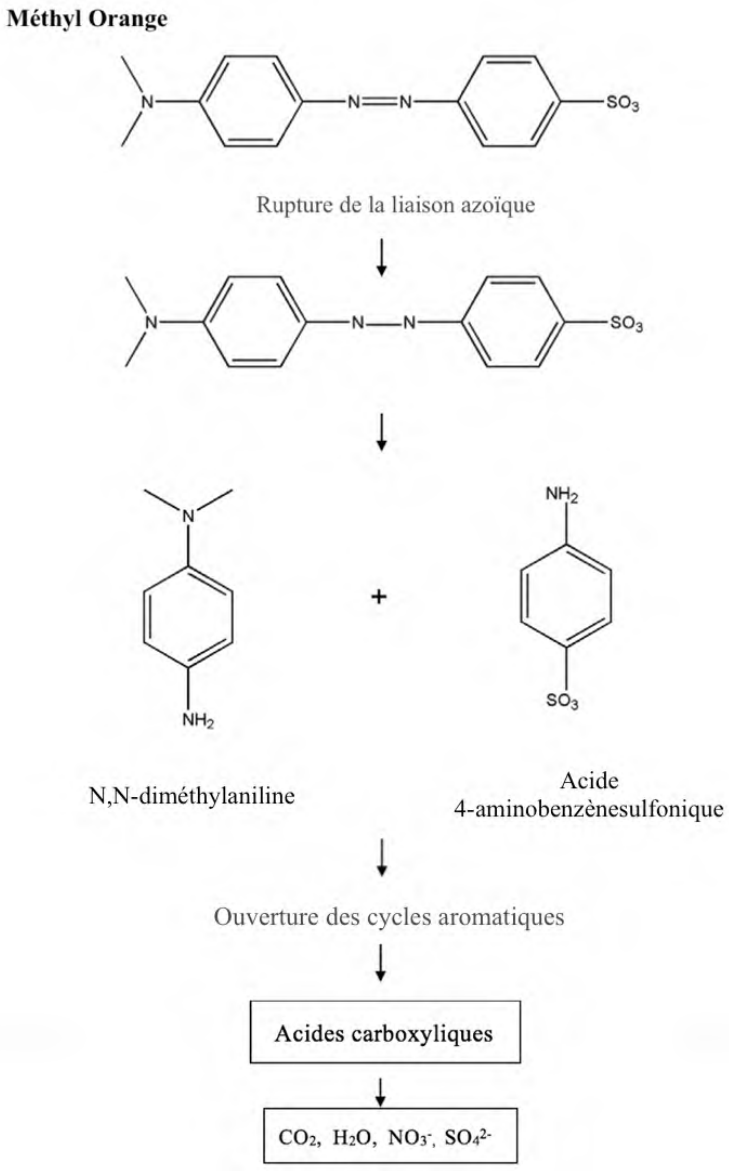


Figure III-23 : *Schéma de minéralisation du MO lors du traitement par procédé d'oxydation anodique*

III-6. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé électrochimique d'oxydation avancée « oxydation anodique » est efficace pour la dégradation des trois colorants MO, B5RN et BNT. L'étude de la cinétique de décomposition des colorants a permis de déterminer les constantes de la vitesse apparente. Le colorant azoïque MO s'est avéré ainsi le colorant le plus difficile à oxyder parmi ces colorants. Par ailleurs, les effets des différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation des colorants étudiés ont été évalués. Les résultats ont montré également que la vitesse de dégradation est accélérée par l'augmentation du courant appliqué et que le milieu acide est le plus favorable pour une dégradation rapide et efficace. La nature de l'électrolyte support a une influence importante sur les processus d'oxydation. La disparition totale des colorants a été obtenue en utilisant NaCl comme électrolyte support, tandis que l'ajout de Na_2SO_4 conduit à une cinétique de dégradation plus faible.

Le processus de la dégradation a été amélioré par l'optimisation des paramètres expérimentaux les plus influents (l'intensité du courant appliqué, le pH de la solution et le temps d'électrolyse) à l'aide d'un plan d'expérience basé sur la méthodologie de surface de réponse. Dans les conditions optimales de dégradation obtenues (I = 4,6 A et pH=4) la disparition totale des colorants ne dépasse pas les 65 min de traitement.

Les résultats de l'étude de la minéralisation du colorant azoïque MO ont montré que le taux d'abattement de la DCO augmente exponentiellement au cours du traitement pour atteindre 91% après 120 min d'électrolyse. Par ailleurs, l'analyse du spectre UV-Visible du MO lors du traitement a monté que la décoloration de la solution est due à la disparition du groupe chromophore de la molécule colorante. Ainsi, l'évolution des ions nitrates libérés au cours du traitement a confirmé la conversion de la molécule du MO en dioxyde de carbone et en ions inorganiques. Il faut noter que la minéralisation est beaucoup plus rapide au début du traitement qu'à la fin, ce qui montre que l'action des espèces oxydantes (chlore actif) sur les composés aromatiques est plus efficace que sur les produits aliphatiques. Enfin, l'identification des produits intermédiaires générés au cours du traitement électrochimique a permis de proposer un mécanisme de minéralisation pour le MO.

Le procédé d'oxydation anodique s'est avéré ainsi efficace pour la dégradation presque totale des colorants de textile et de tannerie, ce qui laisse suggérer son efficacité dans le cas des

effluents réels chargés en colorants organiques que nous allons confirmer dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES

[1] Comninellis C., Nerini A. (1995). Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of applied electrochemistry*, *25*(1), 23-28.

[2] Rajkumar D., Kim J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, *136*(2), 203-212.

[3] Rocha J. B., Gomes M. S., dos Santos E. V., de Moura E. M., da Silva D. R., Quiroz M. A., Martínez-Huitle C. A. (2014). Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation. *Electrochimica Acta*, *140*, 419-426.

[4] Li D., Tang J., Zhou X., Li J., Sun X., Shen J., Han W. (2016). Electrochemical degradation of pyridine by Ti/SnO2–Sb tubular porous electrode. *Chemosphere*, *149*, 49-56.

[5] Martinez-Huitle C. A., Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, *35*(12), 1324-1340.

[6] Panizza M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In *Electrochemistry for the Environment* (pp. 25-54). Springer, New York NY.

[7] Tavares M. G., da Silva L. V., Solano A. M. S., Tonholo J., Martínez-Huitle C. A., Zanta C. L. (2012). Electrochemical oxidation of methyl red using Ti/Ru0. 3Ti0. 7O2 and Ti/Pt anodes. *Chemical Engineering Journal*, *204*, 141-150.

[8] Yusuf H. A., Redha Z. M., Baldock S. J., Fielden P. R., Goddard N. J. (2016). An analytical study of the electrochemical degradation of methyl orange using a novel polymer disk electrode. *Microelectronic Engineering*, *149*, 31-36.

[9] Mohan N., Balasubramanian N., Basha C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of hazardous materials*, *147*(1-2), 644-651.

[10] Solano A. M. S., de Araújo C. K. C., de Melo J. V., Peralta-Hernandez J. M., da Silva, D. R., Martínez-Huitle C. A. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Applied Catalysis B: Environmental*, *130*, 112-120.

[11] Aquino J. M., Pereira G. F., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R. (2011). Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β-PbO2 as anode. *Journal of hazardous materials*, *192*(3), 1275-1282.

[12] Aquino J. M., Rocha-Filho R. C., Ruotolo L. A., Bocchi N., Biaggio S. R. (2014). Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO_2 and DSA® anodes. *Chemical Engineering Journal*, *251*, 138-145.

[13] Yavuz Y., Koparal A. S. (2006). Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of hazardous materials*, *136*(2), 296-302.

[14] Maljaei A., Arami M., Mahmoodi N. M. (2009). Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination*, *249*(3), 1074-1078.

[15] Brillas E., Martínez-Huitle C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *166*, 603-643.

[16] Rajkumar D., Song B. J., Kim J. G. (2007). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. Dyes and pigments, 72(1), 1-7.

[17] Rajkumar D., Kim J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 136(2), 203-212.

[18] Ma H., Wang B., Luo, X. (2007). Studies on degradation of methyl orange wastewater by combined electrochemical process. Journal of hazardous materials, 149(2), 492-498.

[19] El-Ashtoukhy E. Z., Amin N. K. (2010). Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 113-119.

[20] Nassar M. M., Fadaly O. A., Sedahmed G. H. (1983). A new electrochemical technique for bleaching cellulose pulp. Journal of Applied Electrochemistry, 13(5), 663-667.

[21] Alaoui A., El Kacemi K., El Ass K., Kitane S. (2015). Application of Box-Behnken design to determine the optimal conditions of reductive leaching of MnO_2 from manganese mine tailings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56(2), 134-141.

[22] Akhgari A., Garekani H. A., Sadeghi F., Azimaie M. (2005). Statistical optimization of indomethacin pellets coated with pH-dependent methacrylic polymers for possible colonic drug delivery. I*nternational journal of pharmaceutics*, 305(1-2), 22-30.

[23] Khan M. M., Lee J., Cho M. H. (2014). Au@ TiO_2 nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: an electron relay effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1584-1590.

[24] Zhang H., Ran X., Wu X., Zhang D. (2011). Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 261-268.

[25] Zhang H., Li Y., Wu X. (2011). Statistical experiment design approach for the treatment of landfill leachate by photoelectro-Fenton process. *Journal of Environmental Engineering*, 138(3), 278-285.

[26] Souza A. S., dos Santos W. N., Ferreira S. L. (2005*).* Application of Box–Behnken

design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(5), 737-742.

[27] Radha K. V., Sridevi V., Kalaivani K. (2009). Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Bioresource technology*, 100(2), 987-990.

[28] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N., Daniele S., De Faveri M. D. (2000). Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(9), 3241-3248.

[29] Cruz-González K., Torres-Lopez O., García-León A. M., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J. M. (2012). Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination*, 286, 63-68.

[30] Ravikumar K., Ramalingam S., Krishnan S., Balu K. (2006). Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and pigments*, 70(1), 18-26.

[31] Ambuludi S. L., *Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique*. 2012. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

[32] Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A. B., García-López E., Loddo V., Malato S., Pramauro E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation. *Chemosphere*, 49(10), 1223-1230.

[33] Kong W., Qu H., Chen P., Ma W., Xie H. (2016). Property of Cu_2O-CuO/ZSM-5 nanocomposite and degradation process of azo dye AO7 without sacrificial agent (H_2O_2). *Water Science and Technology*, 73(11), 2747-2753.

[34] Pourbabaee A. A., Malekzadeh F., Sarbolouki M. N., Mohajeri A. (2006). Decolorization of methyl orange (As a model azo dye) by the newly discovered Bacillus sp. *Modern Multidisciplinary Applied Microbiology: Exploiting Microbes and Their Interactions*, 494-499.

[35] El-Ghenymy A., Centellas F., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Sirés I., Cabot P. L., Brillas, E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. *Electrochimica Acta*, 130, 568-576.

[36] Zhang F., Feng C., Li W., Cui J. (2014). Indirect electrochemical oxidation of dye wastewater containing Acid Orange 7 using Ti/RuO_2-Pt electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 943-954.

[37] Pérez G., Ibáñez R., Urtiaga A. M., Ortiz I. (2012). Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 197, 475-482.

[38] El-Ghenymy A., Centellas F., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Sirés I., Cabot P. L., Brillas E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. *Electrochimica Acta*, 130, 568-576.

[39] Li X., Li X., Yang W., Chen X., Li W., Luo B., Wang K. (2014). Preparation of 3D PbO2 nanospheres@ SnO_2 nanowires/Ti electrode and its application in methyl orange degradation. *Electrochimica Acta,* 146, 15-22.

[40] Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Peralta-Hernández J. M. (2013). Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 571-579.

CHAPITRE IV

TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE. APPLICATION AUX EFFLUENTS DES TANNERIES

IV-1. INTRODUCTION

Les effluents issus de l'opération de retannage du cuir sont généralement caractérisés par leur charge organique relativement importante, et la présence de fortes concentrations de colorants organiques ou chimiques qui, pour la plupart sont résistants aux traitements biologiques conventionnels des stations de traitement. Il paraît donc nécessaire d'appliquer des méthodes de traitement plus efficaces pour éliminer ces polluants avant leur rejet dans le milieu naturel. Ainsi ce chapitre a pour objectif d'évaluer les performances du procédé d'oxydation anodique sur deux types d'effluents réels issus d'une tannerie marocaine, et plus précisément de l'étape de retannage humide : effluent bleu (B5RN) et effluent noir (BNT).

Dans une première partie, les travaux ont été effectués dans le but de montrer l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur la vitesse de minéralisation de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique. Par la suite, le procédé a été évalué en termes d'efficacité du courant et de consommation énergétique. L'évolution du pH et des ions inorganiques accumulés au cours du traitement a été également étudiée.

La seconde partie concerne l'étude de l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique sur la minéralisation de l'effluent noir (BNT). La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin d'optimiser les différents paramètres de ce système en termes d'efficacité en limitant le coût énergétique. Dans les conditions opératoires optimales de minéralisation ainsi obtenues, nous avons essayé de vérifier l'efficacité de la minéralisation de l'effluent par le suivi des ions inorganiques libérés au cours du traitement et aussi par une analyse IRTF.

Finalement, dans le but d'évaluer l'applicabilité de ce procédé à grande échelle, une estimation du coût énergétique et du coût de fonctionnement total pour la minéralisation des deux effluents industriels étudiés a été réalisée.

IV-2. CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DE L'EFFLUENT BLEU (B5RN) PAR OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE

La plupart des travaux de recherches réalisés sur l'oxydation électrochimique concerne généralement des effluents synthétiques avec un ou deux colorants. Or, les effluents réels sont très complexes car ils contiennent des matières organiques diversifiées et de nombreux sels

minéraux. Dans cette partie, nous avons essayé de vérifier l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique d'un rejet réel chargé en colorant (B5RN). L'influence des paramètres expérimentaux (l'intensité du courant, la concentration en sel et la température de milieu) sur la cinétique de minéralisation de l'effluent a été étudiée. L'efficacité de ce procédé a également été évaluée en termes d'efficacité du courant et de consommation énergétique spécifique.

IV-2-1. EFFET DE L'INTENSITÉ DU COURANT SUR LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence de l'intensité du courant appliquée sur l'élimination de la DCO lors de l'oxydation électrochimique des eaux usées de l'industrie de tannerie. Des solutions aqueuses de l'effluent bleu (B5RN) ont été électrolysées à des intensités du courant variant de 5 à 10 A et à température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-1.

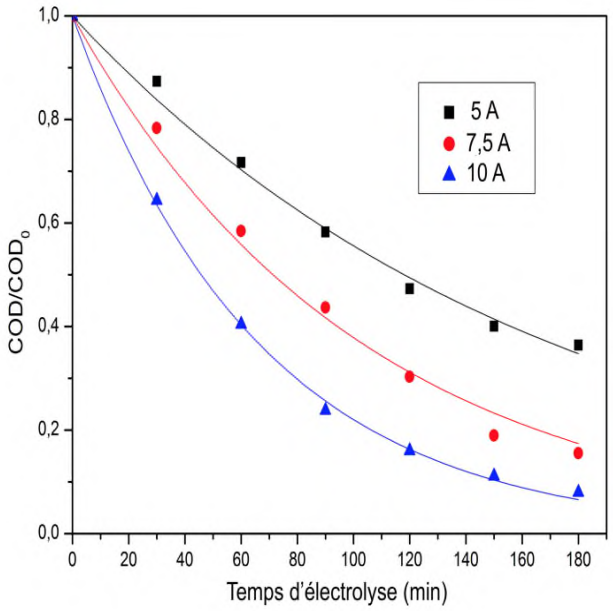


Figure IV-1 : *Effet de l'intensité du courant appliquée sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par oxydation anodique.*

Cette figure montre que l'intensité du courant a un impact significatif sur l'efficacité de dégradation de la DCO. En effet, le taux d'élimination de la DCO augmente avec le temps d'électrolyse et l'intensité du courant appliquée. La minéralisation de cet effluent est ainsi plus efficace à 10 qu'à 5A. Ces résultats sont semblables à ceux observés lors du traitement des effluents synthétiques (chapitre III).

Il est à noter qu'une grande variété de composés inorganiques, tels que les chlorures Cl^- et sulfates SO_4^{2-} , est susceptible d'être présente dans les bains de retannage et dans les effluents réels chargés en colorants. Au cours du traitement électrochimique, ces composés participent à la production d'oxydants intermédiaires. Cela implique que l'augmentation de l'intensité du courant favorise une production plus importante de ces espèces oxydantes, électrogénérées à la surface de l'anode, permettant ainsi d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [1]. Par ailleurs, la dégradation de la DCO est très rapide durant les premières heures de traitement et devient lente par la suite (tableau IV-1). Cette diminution de la vitesse d'abattement de la DCO avec le temps du traitement est due à la formation de nombreux sous-produits caractérisés par leur grande résistance à l'oxydation [2].

Tableau IV-1 : *Effet de l'intensité du courant appliquée sur le taux d'abattement de la DCO de l'effluent bleu (B5RN) à différents temps de traitement.*

Intensité du courant (A)	**Abattement COD % (90 min)**	**Abattement COD % (180 min)**
5	41,1	63,7
7,5	56,3	84,9
10	74,4	90,9

Étant donné que l'oxydation de la DCO est proportionnelle à la concentration du polluant organique et au nombre d'oxydants formés (chlore actif) [3], la cinétique de l'oxydation de la DCO peut être donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\mathrm{DCO_t}}{\mathrm{DCO_0}} = \exp[-(k_{\mathrm{app}})\ \mathrm{t}] \qquad \text{(IV-1)}$$

Les courbes cinétiques de minéralisation de l'effluent lors du traitement électrochimique montrent une diminution exponentielle de la DCO au cours de l'électrolyse impliquant ainsi une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse apparente k_{app} augmente significativement avec l'intensité du courant appliquée (figure IV-2). Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Le taux d'élimination de la DCO n'a pas augmenté comme prévu à une intensité du courant plus élevée. En effet, la constante de vitesse apparente augmente très peu entre 7,5 et 10 A. De plus, les résultats du tableau IV-1 montrent que ces deux courants appliqués présentent des taux de minéralisation très proches à la fin du traitement.

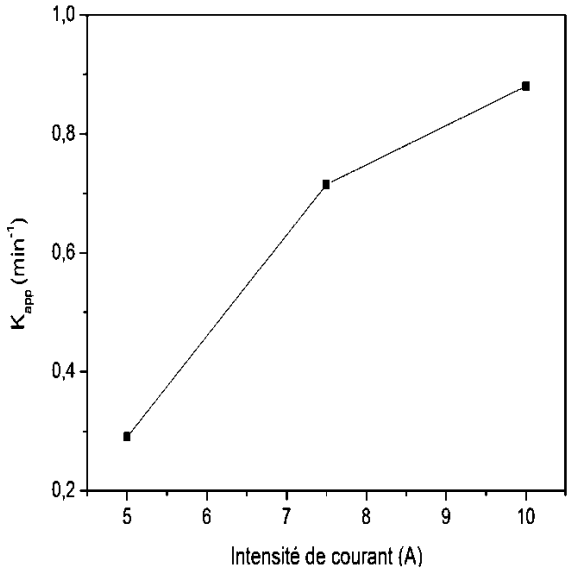


Figure IV-2: *Evolution de la constante cinétique apparente de la dégradation de l'effluent (B5RN) en fonction de l'intensité du courant appliquée lors du traitement par oxydation anodique.*

Pour mieux interpréter ce phénomène, nous avons déterminé l'Efficacité du Courant (EC), en fonction de l'intensité du courant appliquée et du temps de traitement. L'efficacité du courant est déterminée à partir de la mesure de la DCO. Elle est définie par l'équation suivante [4] :

$$EC = \frac{(DCO_t - DCO_0)FV}{8I\Delta t} \quad \text{(IV-2)}$$

Où :

- DCO_0 et DCO_t sont la Demande Chimique en Oxygène initiale et à l'instant t (en seconde) respectivement
- I est l'intensité du courant électrique (en ampère)
- F est la constante de Faraday (96487 $C.mol^{-1}$)
- V est le volume de la solution (en décimètre cube)
- 8 est un facteur dimensionnel correspondant au nombre d'électrons mis en jeu par mol d'O_2 [(32 g d'O_2 mol^{-1}) / (4 électrons échangés)] d'après l'équation suivante :

$$O_2 + 4\ e^- \rightarrow\ 2O^{2-} \quad \text{(IV-3)}$$

La figure IV-3 montre que l'efficacité du courant est plus importante en début d'électrolyse. Elle est de 35% et 38% pour les courants 5 et 7,5 A respectivement à 30 min de traitement. Cette plus grande efficacité du courant est liée à une vitesse de destruction importante des composés aromatiques au début de traitement. Par contre, elle diminue pour des temps d'électrolyse prolongés en raison de la diminution de la concentration des polluants et la formation des produits intermédiaires plus difficiles à oxyder [5,2] .

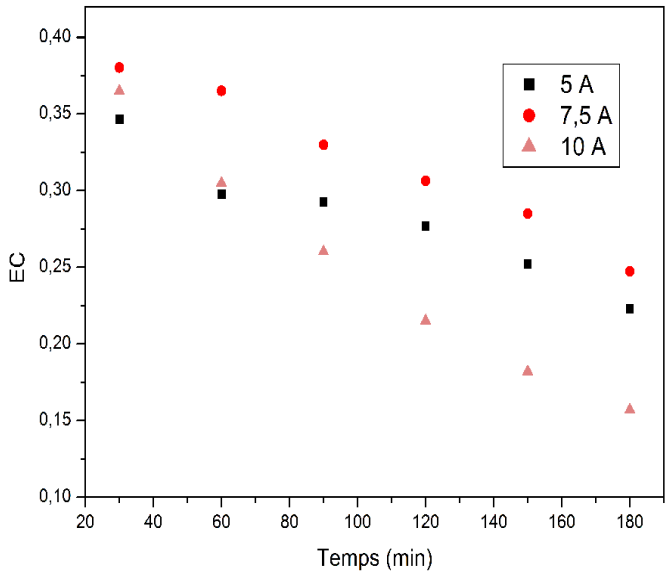


Figure IV-3 : Évolution de l'efficacité du courant à différentes intensités lors du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique. [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} ; T = 25 °C.

Cette figure montre aussi que les courants de 5 et 7,5A présentent des EC très proches. En effet, l'efficacité du courant augmente légèrement (de 23 à 25 %) lorsque l'intensité du courant augmente de 5 à 7,5 A. Cependant, elle diminue de manière significative au cours du temps de traitement à une intensité du courant plus élevée (10 A). Ce comportement a été observé dans d'autres travaux de recherche [6,7,8] et a été expliqué par le fait que l'augmentation de l'intensité du courant électrique favorise la production des chlorates et perchlorates au lieu de l'hypochlorite (réactions IV-4 et IV-5). Elle favorise aussi l'accélération des réactions parasites qui entrent en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques, telles que le dégagement de dioxygène à la surface de l'anode (réaction IV-6) et consécutivement réduit l'efficacité du courant [9].

$$6HClO + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 12H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \qquad \text{(IV-4)}$$

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(IV-5)}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \text{(IV-6)}$$

Par conséquent, à la lumière de ces résultats, on peut conclure que l'augmentation supplémentaire de l'intensité du courant conduit à une surconsommation d'énergie électrique sans apport d'une amélioration significatif au niveau de la cinétique de minéralisation.

IV-2-2. EFFET DE LA CONCENTRATION DE NaCl AJOUTE

L'oxydation indirecte de la DCO, via la génération du chlore actif, joue un rôle important dans le traitement électrochimique des rejets industriels chargés en polluants organiques. Afin de mieux préciser ce rôle, différentes quantités de NaCl ont été ajoutées lors de l'électrolyse de l'effluent réel bleu (B5RN) à une intensité du courant de 7,5 A et à température ambiante. La concentration de NaCl ajouté varie de 1,5 à 3,5 g/L. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-4.

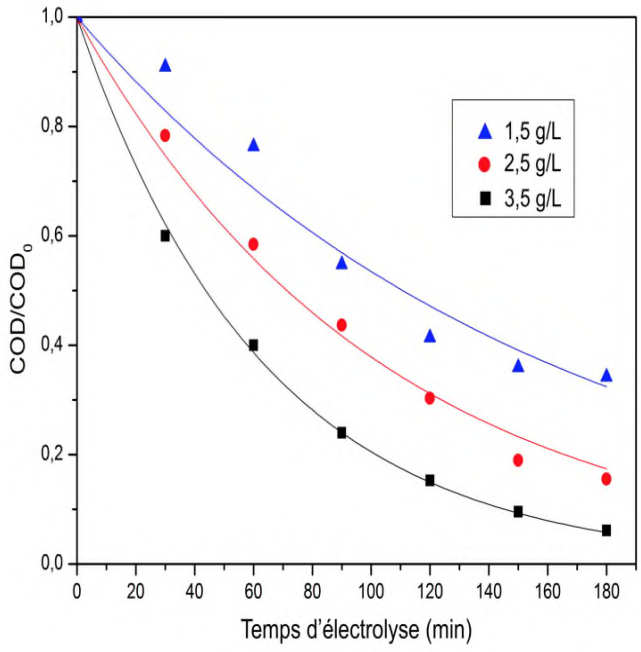


Figure IV-4 : *L'influence de la concentration de NaCl ajouté sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par oxydation anodique.*

La figure IV-4 montre que la cinétique de minéralisation de l'effluent varie en fonction de la concentration initiale de NaCl. Plus la concentration en électrolyte support est forte, plus la minéralisation est rapide. En effet, l'augmentation de la concentration des

chlorures de 3,5 g/L à 1,5 g/L permet d'augmenter le taux d'abattement de la DCO de 59 % à 90 % après 180 min de traitement. Ces résultats montrent que la minéralisation de la matière organique par oxydation anodique dépend dans une grande mesure de la concentration en ions chlorures.

D'autre part, il est également évident que la DCO diminue exponentiellement au cours du traitement, ce qui indique que l'oxydation de la DCO obéit à la loi cinétique du pseudo-premier ordre.

La figure IV-5 représente l'évolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration de NaCl ajouté.

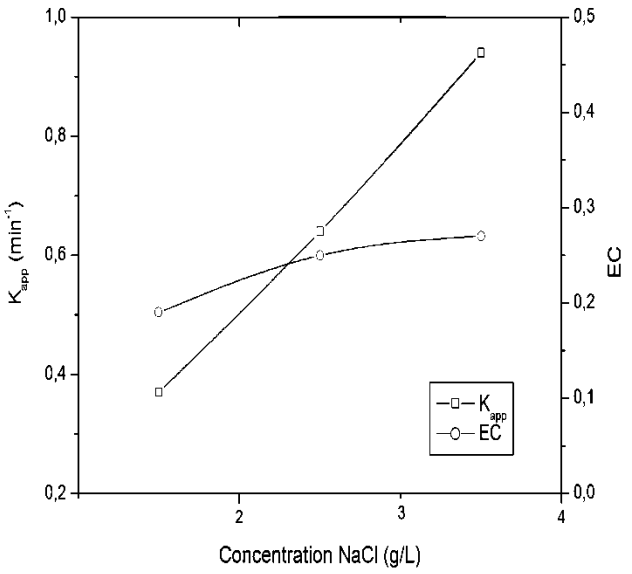


Figure IV-5 : *Constante de cinétique apparente et efficacité du courant en fonction de la concentration de NaCl ajouté au cours du traitement de l'effluent (B5RN)*

Il ressort de cette figure que la cinétique de dégradation de l'effluent est lente avec les faibles concentrations de NaCl. Ces observations sont en bon accord avec les résultats déjà rapportés dans la littérature pour les rejets liquides issus des industries de tanneries [10,11]. Dans toutes les expériences, l'intensité du courant est maintenue constante à 7,5 A, donc on assiste à la même vitesse de production d'oxydants intermédiaires, tandis que la vitesse de génération du chlore actif est accélérée par l'augmentation de la concentration de NaCl. En

effet, Il est bien connu qu'une concentration plus élevée en ions chlorure implique une meilleure production des espèces oxydantes du chlore actif, ce qui conduit à l'amélioration de la vitesse de dégradation des composés organiques présents dans l'effluent.

La figure IV-5 représente aussi l'efficacité du courant en fonction de la concentration de NaCl ajouté. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la quantité de NaCl ne semble pas avoir un effet sur l'efficacité du courant. Par conséquent on peut conclure que l'efficacité du courant est indépendante de la concentration en sel.

IV-2-3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé l'impact significatif de la température sur l'efficacité de minéralisation des polluants organiques par procédé d'oxydation anodique [12]. Nous avons ainsi étudié dans cette partie l'influence de la température du milieu sur la cinétique de minéralisation de l'effluent industriel bleu (B5RN). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-6.

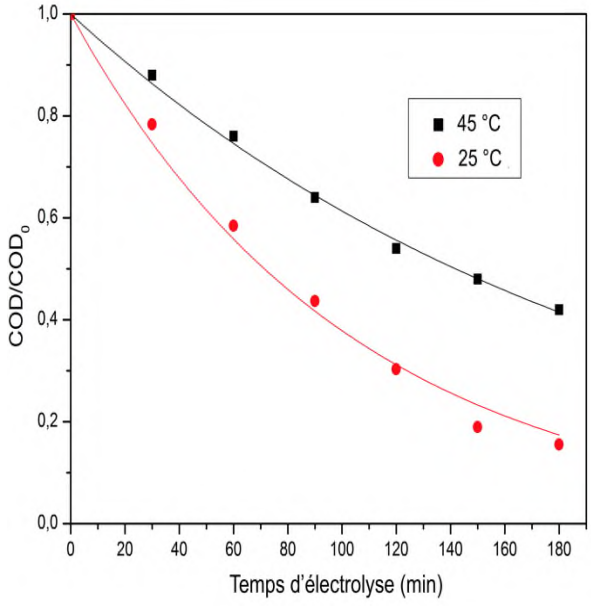


Figure IV-6 : *L'effet de la température du milieu sur l'abattement de la DCO au cours du traitement d'une solution aqueuse de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique.*

Il ressort de cette figure que la cinétique de la minéralisation des polluants organiques est beaucoup plus rapide à basse température. En effet, le taux d'abattement de la DCO augmente de 58 à 84 % après 180 min de traitement avec la diminution de la température de 45 à 25 °C.

La figure IV-6 montre aussi que la variation de la DCO suit une décroissance exponentielle au cours du temps du traitement, ce qui laisse présager une cinétique de premier ordre. Comme on peut le constater sur le tableau IV-2, l'augmentation de la température influe de manière négative sur l'efficacité de dégradation de la DCO par procédé d'oxydation anodique. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche [13,14] et a été expliqué par le fait que la concentration en chlore actif augmente considérablement lors de l'électrolyse de l'effluent à basses températures.

Tableau IV-2 : *Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation de l'effluent (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique.*

Temperature (°C)	**COD removal (%)**	**K_{app} (min^{-1})**	**R^2**	**EC**
25	84,41	0,6456	0,997	0,25
45	58,13	0,2928	0,996	0,18

Afin de mieux expliquer ce comportement, nous avons proposé de suivre l'évolution de la concentration en chlore actif au cours du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique à différentes températures (25 et 45 °C). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-7.

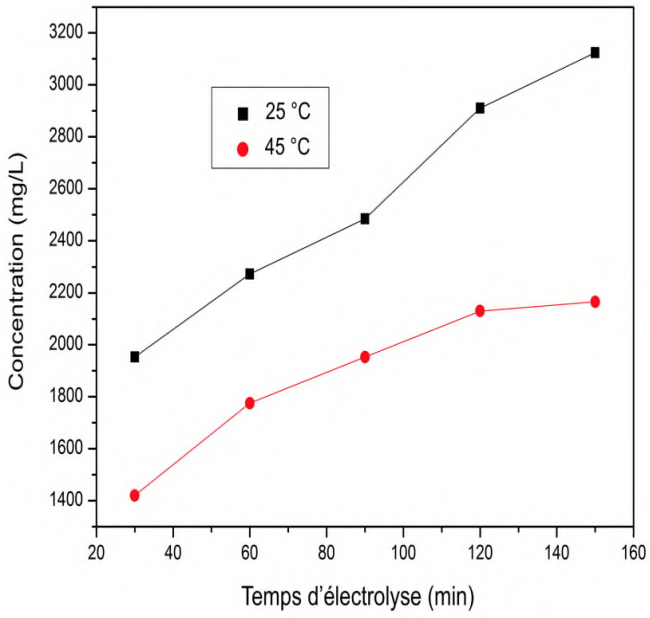


Figure IV-7 : *Evolution de la concentration en chlore actif en fonction de la température du milieu et du temps du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique.*

Cette figure montre que pour les deux cas étudiés, une concentration relativement plus faible du chlore actif est détectée au début du processus, en raison de sa consommation rapide lors de l'oxydation de la DCO, puis commence à s'accumuler au cours du temps de traitement. La figure IV-7 montre aussi que la concentration du chlore actif diminue avec l'augmentation de la température de réaction en passant de 25 à 45 °C.

Rajkumar *et al.* [15] ont montré dans un travail ultérieur que la diminution de la vitesse de dégradation par augmentation de la température de la solution est reliée à la présence des réactions parasites qui consomment les espèces du chlore actif. En effet la production du perchlorate au lieu de l'hypochlorite, à une température élevée, influe de manière négative sur le processus d'oxydation indirecte. D'autre part, le chlore gazeux est moins soluble à des températures élevées ce qui diminue l'efficacité de minéralisation. Ainsi, la température est un paramètre très important dans le procédé d'oxydation indirecte via le chlore actif. Dans tout ce qui suit, la température du milieu est fixée à 25 °C.

Une autre caractéristique importante de l'efficacité du procédé d'oxydation anodique, via la génération du chlore actif, est la forte dépendance de la valeur du pH de la solution.

Comme le montre la figure IV-8, on constate l'effet du pH du milieu sur l'efficacité de la minéralisation des polluants organiques présents dans l'effluent bleu (B5RN).

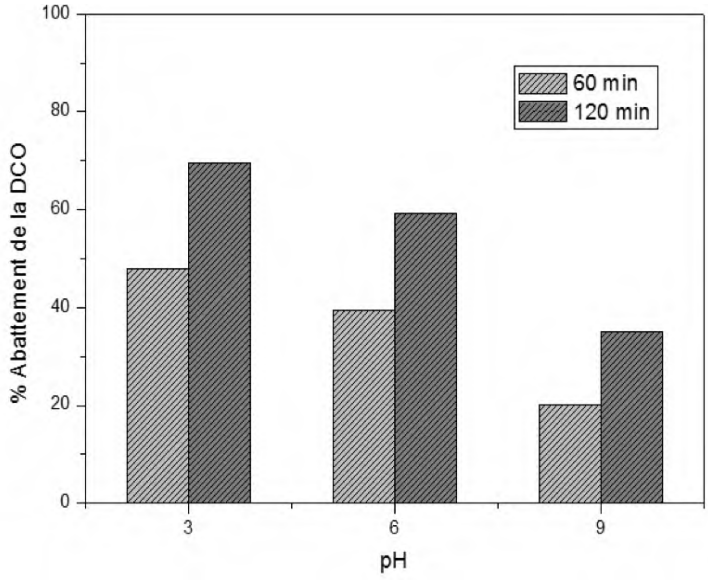


Figure IV-8 : *Effet du pH de l'effluent bleu (B5RN) sur le taux d'abattement de la DCO par procédé d'oxydation anodique après 60 et* 120 min du traitement. *I = 7,5 A ; [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} ; T = 25 °C.*

Cette figure montre que le taux d'abattement de la DCO obtenu après 120 min du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation anodique est de l'ordre de 70, 58 et 37% pour respectivement des pH de 3, 6 et 9.

Ces résultats ont été confirmés par Zhang *et al.* [16] lors de l'étude de la dégradation d'un colorant azoïque (orange acide 7) par procédé d'oxydation anodique indirecte et par d'autres travaux de recherche où il a été prouvé que la cinétique de minéralisation des polluants organiques est plus rapide en milieu acide. Il est à noter que le chlore est l'espèce prédominante à pH > 3, l'acide hypochloreux est prédominant dans une plage de pH entre 3 à 8 et l'hypochlorite est présent à un pH > 8 [4]. Par conséquent, l'amélioration de l'efficacité de minéralisation en milieu acide est due en effet aux potentiels d'oxydation élevés du chlore et de l'acide hypochloreux, comparés à celui de l'hypochlorite.

IV-2-4. ESTIMATION DE L'ÉNERGIE SPÉCIFIQUE CONSOMMÉE

La consommation d'énergie spécifique (CES) est un paramètre important permettant d'évaluer la viabilité d'un tel procédé à grande échelle [17]. Ainsi, dans les conditions opératoires étudiées dans les paragraphes précédents, nous avons essayé de déterminer l'énergie consommée durant le traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique, exprimée en $kWh.g^{-1}$. La CES par 1 g de DCO éliminé est calculée par l'équation suivante :

$$CES = \frac{E_{cell}.I.\Delta t}{1000.V.\Delta COD} \qquad \text{(IV-7)}$$

Avec :

- ΔDCO est la DCO éliminéeen kg/m^3,
- I est le courant en ampère (A),
- E_{cell} est la tension entre les deux électrodes en volt (V),
- t est le temps d'électrolyse en heure (h)
- V est le volume du liquide dans le réacteur en litre (L).

Les figures IV-9, IV-10 et IV-11 représentent les quantités d'énergies électriques consommées pour le traitement électrochimique de l'effluent bleu (B5RN) en fonction du temps d'électrolyse et de différents paramètres opératoires (intensité du courant, concentration en électrolyte support et température du milieu).

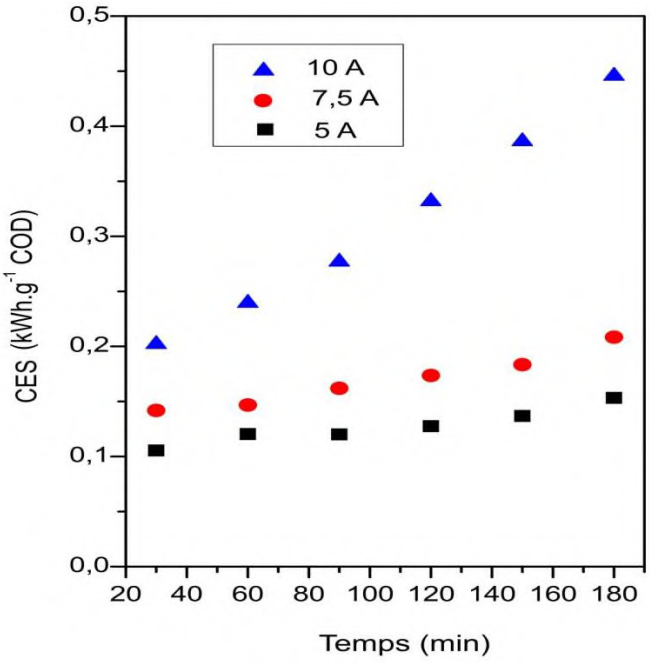


Figure IV-9 : *Influence de l'intensité du courant appliquée sur la consommation énergétique spécifique lors de la dégradation par oxydation électrochimique de l'effluent bleu (B5RN). [NaCl] = 2,5 g.L^{-1} ; T= 25 °C.*

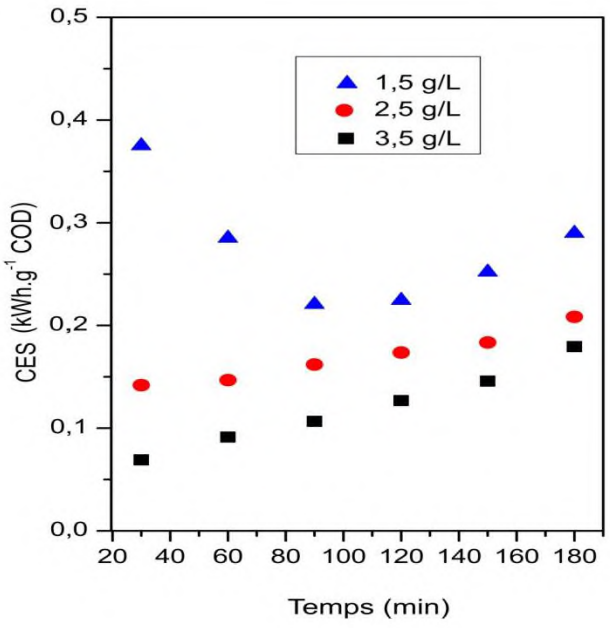


Figure IV-10 : *Influence de la concentration de NaCl ajouté sur la consommation énergétique spécifique au cours du traitement de l'effluent bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique. I= 7,5 A ; T= 25 °C*

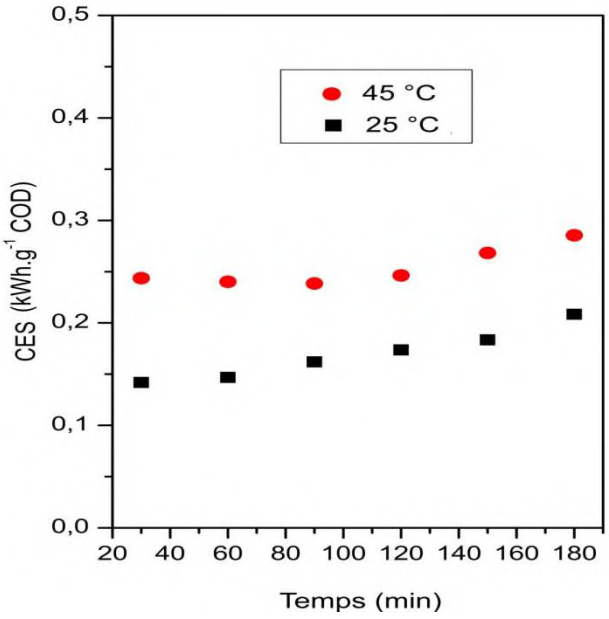


Figure IV-11 : *Variations de la consommation énergétique spécifique en fonction de la température et du temps du traitement de l'effluent industriel bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique. [NaCl]= 2,5 g.L^{-1} ; I= 7,5 A.*

La figure IV-9 représente l'évolution de la CES lors de la dégradation de l'effluent bleu (B5RN), par oxydation anodique, à différentes intensités du courant. Comme prévu, la consommation énergétique augmente avec l'augmentation du courant appliqué. Ainsi, une quantité d'énergie électrique importante (0,44 kWh.g^{-1} DCO) est consommée au bout de 180 min à 10 A. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sundarapandiyan *et al.* [11]. Ces auteurs ont suggéré que la surabondance du courant favorise la hausse de la tension et l'évolution des réactions parasites, conduisant donc consécutivement à une consommation énergétique très importante.

La figure IV-10 montre l'influence des concentrations de NaCl ajouté sur l'évolution de la CES au cours du traitement électrochimique. Les résultats obtenus mettent en évidence la diminution de la consommation énergétique en présence d'une quantité élevée des ions chlorures. En effet, CES diminue de 0,29 à 0,17 kWh.g^{-1} avec l'augmentation de la concentration de NaCl ajoutée de 1,5 à 3,5 g.L^{-1}. L'ajout de NaCl peut améliorer la conductivité de la solution. Il est généralement admis qu'à une intensité du courant constante, l'augmentation de la conductivité réduit la tension U entre les électrodes. Ainsi, cela peut entraîner une diminution significative de la consommation énergétique.

Enfin, la figure IV-11 montre les variations de la consommation énergétique spécifique en fonction de la température du milieu. D'après les résultats présentés dans cette figure, on peut constater que la température a aussi un effet sur la consommation énergétique spécifique mais de degré moins important que la concentration en NaCl et l'intensité du courant. La CES diminue légèrement (de 0,28 à 0,19 $kWh.g^{-1}$) quand la température du milieu passr de 45 à 25 °C.

IV-2-5. SUIVI DU pH DE LA SOLUTION AU COURS DU TRAITEMENT

Le suivi du pH au cours du temps du traitement l'effluent industriel bleu (B5RN) par procédé d'oxydation électrochimique a été aussi enregistré. La figure IV-12 montre l'évolution du pH de l'effluent en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités du courant.

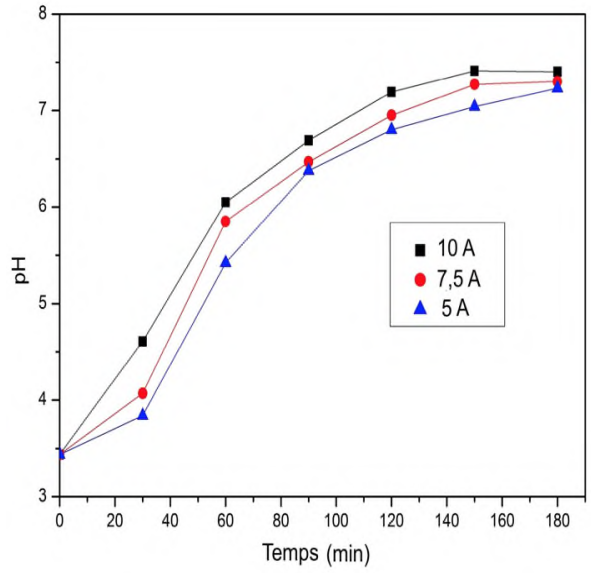


Figure IV-12 : *Evolution du pH de l'effluent bleu (B5RN) en fonction de l'intensité du courant appliquée au cours du temps du traitement par oxydation anodique.*

Dans tous les cas, la valeur du pH augmente considérablement au cours du traitement pour atteindre son maximum au bout de 180 min et se stabilise vers 7,6. Cette figure montre aussi que le courant exerce peu d'effet sur le pH de l'effluent. La valeur du pH augmente légèrement avec l'augmentation de l'intensité du courant. Il convient de mentionner que, pendant le traitement, plusieurs processus chimiques et électrochimiques peuvent se produire simultanément à l'anode et à la cathode. Costa *et al.* [18] ont expliqué l'augmentation progressive du pH au cours du traitement par la consommation des proton H^+. En d'autres

termes, les protons H^+, libérés à l'anode par la réaction de dégagement d'oxygène (réaction IV-7) et/ou présents initialement dans l'effluent, se réduisent à la cathode par la réaction de dégagement d'hydrogène selon la réaction IV-8.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(IV-8)}$$

D'autre part, Zaviska *et al.* [19] ont montré que le pH est influencé par les conditions électrolytiques de la solution : à des concentrations élevées en ions chlorures, comme dans le cas des eaux usées des industries de tanneries, la réaction de dégagement d'oxygène est défavorisée, ce qui conduit à une diminution des ions H^+ générés à l'anode, entraînant ainsi un changement du pH du milieu de l'acide à neutre. Par ailleurs, Szpyrkowicz *et al.* [20] ont montré que la réaction du chlore actif avec les polluants organiques, au cours de l'électrolyse, entraîne également une augmentation de la valeur du pH. A la fin de l'électrolyse, la valeur du pH reste constante. Ceci a été expliqué par l'effet tampon de dioxyde de carbone formé selon la réaction IV-9 [21].

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad \text{(IV-9)}$$

L'évolution du pH de l'effluent bleu (B5RN) à différentes concentrations de NaCl ajouté au cours du traitement par oxydation électrochimique a été également suivi. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-13.

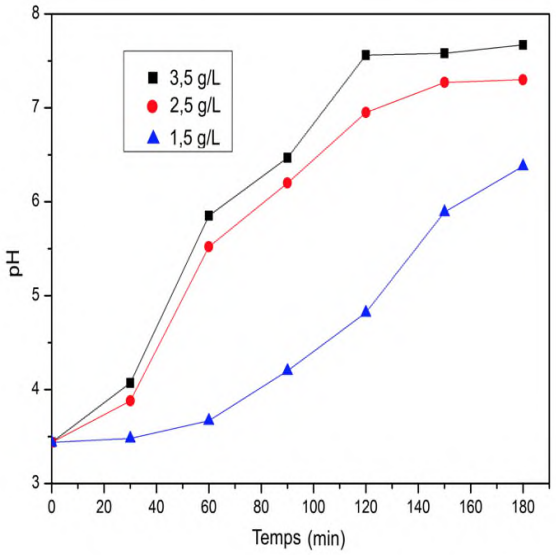


Figure IV-13 : *Influence de la concentration de NaCl ajouté de sur l'évolution du pH de l'effluent bleu (B5RN) lors du traitement par procédé d'oxydation anodique.*

Il ressort de cette figure que la valeur du pH de l'effluent augmente progressivement au cours du temps de traitement dans les trois cas étudiés, ce qui a été déjà observé lors de l'étude de l'effet de l'intensité du courant. Cependant, la concentration de NaCl avait un effet considérable sur le pH de l'effluent. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en NaCl de 1,5 à 3,5 g/L conduit à un accroissement significatif du pH de la solution après 180 min de traitement. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Zou *et al.* [22] lors du traitement des effluents de l'industrie textile et qui ont été expliqués par la diminution significative de la concentration des protons H^+ produits par la réaction de dégagement de du dioxygène, qui est défavorisée à des concentration élevées en ions chlorures.

IV-2-6. SUIVI DES IONS NITRATES LIBERÉS AU COURS DU TRAITEMENT

L'évolution des ions nitrates libérés lors de la minéralisation de l'effluent bleu (B5RN), par procédé d'oxydation anodique, à différentes intensités du courant est représentée sur la figure IV-14.

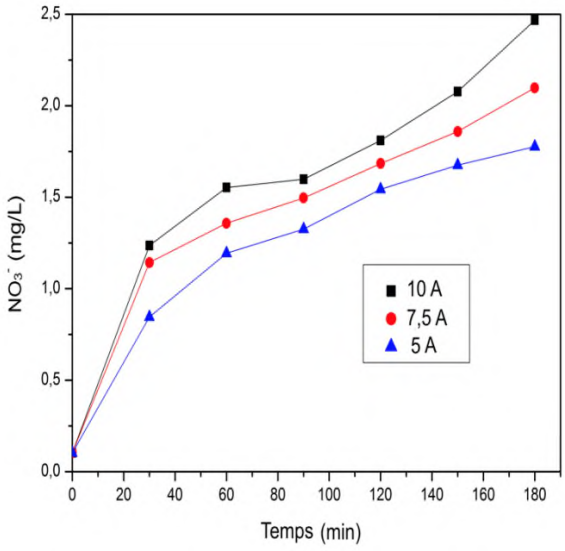


Figure IV-14 : *Evolution des ions nitrates libérés au cours du traitement de l'effluent industriel bleu (B5RN) par oxydation anodique à différentes intensités du courant.*

Il ressort de cette figure que l'accumulation des ions nitrates est progressive tout au long du traitement et devient plus importante à des intensités du courant élevées. Cette figure met en évidence aussi l'effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation. Elle confirme les résultats obtenus précédemment : la dégradation des polluants organiques devient

de plus en plus rapide avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée. Par conséquent, les concentrations élevées des nitrates sont dues à une forte cinétique d'oxydation favorisée par l'augmentation de l'intensité du courant.

IV-3. ÉTUDE DE LA MINERALISATION DE L'EFFLUENT NOIR (BNT)

L'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique sur l'oxydation de l'effluent noir (BNT). Dans ce qui suit, nous allons essayer d'optimiser le procédé en termes d'abattement de la DCO et consommation énergétique afin de garantir une minéralisation significative de l'effluent avec un moindre coût énergétique.

IV-3-1. ABATTEMENT DE LA DCO ET DE LA TURBIDITÉ DE L'EFFLUENT NOIR (BNT)

Le traitement d'un effluent industriel constitué du colorant noir (BNT) par procédé d'oxydation anodique a été également étudié à une intensité du courant de 5A, à température ambiante et sans ajout préalable de sel ou d'autres produits. La figure IV-15 montre l'évolution de taux d'abattement de la DCO en fonction du temps.

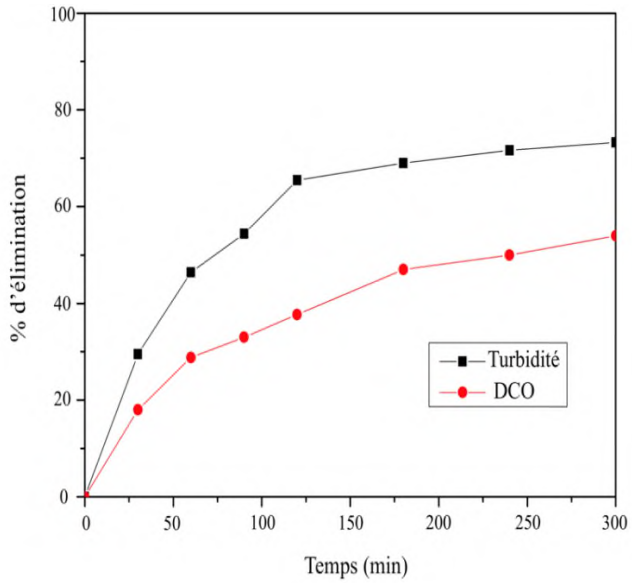


Figure IV-15 *: Evolution du taux d'abattement de la DCO et de la turbidité de l'effluent noir (BNT) au cours du temps du traitement par procédé d'oxydation anodique. I = 5 A ; T=25 °C.*

Cette figure montre que le pourcentage de minéralisation de cet effluent augmente rapidement au début du traitement jusqu'à 60 min, puis il commence à ralentir progressivement. On note aussi que le taux d'élimination de la turbidité augmente en fonction du temps de traitement, ce qui confirme l'efficacité de dégradation du procédé d'oxydation anodique. Cependant, cette augmentation reste limitée après 180 min de traitement. Ceci peut être lié à la présence des ions inorganiques en suspension dans l'effluent.

Quant à la DCO, on note qu'elle diminue, mais de manière moindre par rapport à la turbidité ; en effet l'abattement de la DCO est de 54 % alors que celui de la turbidité est de 73% après 300 min de traitement. Des observations similaires ont été déjà rapportées par Li *et al.* [23] lors de l'oxydation électrochimique des eaux usées polluées par l'acide citrique. Ces auteurs ont montré que la destruction de groupes chromophores ou la rupture de chaînes macromoléculaires lors de la dégradation électrochimique des composés organiques, peut conduire à un abaissement significatif de la turbidité avec une minéralisation partielle de la DCO.

IV-3-2. SUIVI DU pH ET DE LA CONDUCTIVITE AU COURS DU TRAITEMENT

Le suivi du pH et de la conductivité de l'effluent noir (BNT) a été effectué dans les mêmes conditions opératoires citées aux paragraphes précédents. Au cours du traitement, des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pour étudier les variations de ces deux paramètres. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV-16.

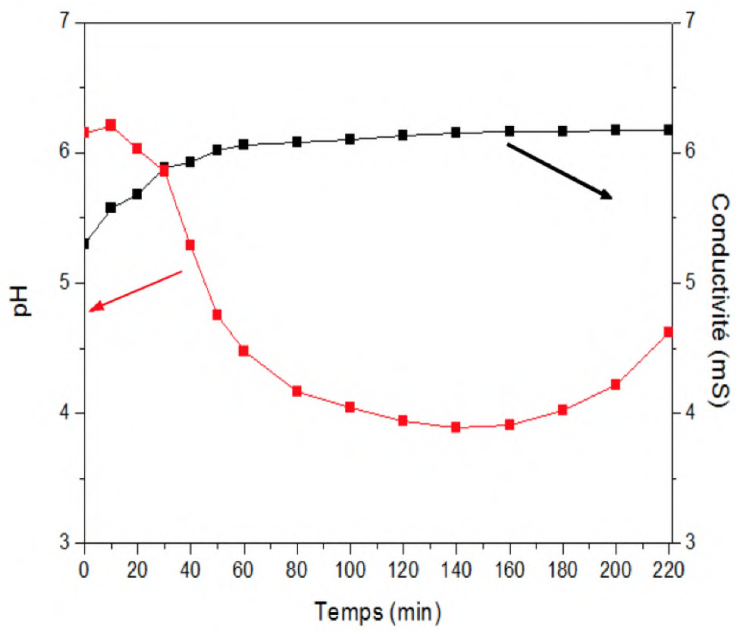


Figure IV-16 : *Variations du pH et de la conductivité de l'effluent noir (BNT) au cours temps lors du traitement par procédé d'oxydation anodique.*

Cette figure montre que le pH de la solution décroît légèrement au début du traitement puis continue à diminuer progressivement pour atteindre une valeur de l'ordre de 3,83 après 160 min de traitement. La chute du pH au début du traitement, a été expliquée par la formation abondante des protons H^+ via la génération d'acide hypochloreux, et d'autres réactions secondaires parasites telles que la réaction de dégagement d'oxygène [22,24]. D'autre part, Johnson *et al.* [25] et Solano *et al.* [26] ont expliqué la diminution progressive du pH au cours du traitement, par la formation des acides carboxyliques en tant que produits intermédiaires de dégradation.

Des résultats similaires ont été également observés par Britto-Costa *et al.* [27] lors de l'oxydation électrochimique du phénol, où la diminution du pH s'est produite simultanément à la dégradation des composés phénoliques, suggérant ainsi que la formation des composés intermédiaires (principalement des acides carboxyliques) est responsable du changement de la valeur du pH. Par ailleurs, le pH commence à augmenter lentement après 160 min de traitement. Cette augmentation est due à la faible oxydation des acides carboxyliques qui sont plus résistants à la dégradation, conduisant ainsi à une minéralisation de plus en plus lente. Ces observations sont confirmées par l'évolution du taux d'abattement de la DCO rapportée à la figure IV-15.

La figure IV-16 montre aussi que la conductivité de l'effluent augmente légèrement au cours du traitement. Des observations similaires ont été déjà reportées par d'autres travaux de recherches [28,29], ou ils ont expliqué cette augmentation par l'accumulation des ions inorganiques due à la dégradation des polluants organiques par oxydation électrochimique.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le traitement par oxydation anodique a permis de dégrader les polluants organiques et ses intermédiaires aromatiques toxiques en acides carboxyliques et en ions minéraux. Toutefois, une minéralisation complète de l'effluent et de ses intermédiaires nécessite un temps de traitement beaucoup plus important, et par conséquent, un coût de traitement considérable. Il s'avère donc nécessaire de déterminer les conditions opératoires optimales pour assurer un meilleur rendement de minéralisation avec un moindre coût de fonctionnement.

IV-3-3. OPTIMISATION DE LA MINERALISATION DE L'EFFLUENT NOIR (BNT)

Dans cette partie, nous avons utilisé la méthodologie des plans d'expériences afin de décrire plus précisément le processus de dégradation électrochimique de l'effluent noir (BNT) et d'optimiser les différents paramètres en termes de taux d'abattement de la DCO et de la consommation énergétique spécifique (CES). Ainsi, nous avons adopté la méthodologie de surface de réponse basée sur un plan central composite CDD (annexe D). Les paramètres étudiés sont le temps d'électrolyse (X_1), l'intensité du courant (X_2) et la température de la solution (X_3). Ces trois paramètres ont été choisi de façon à optimiser le procédé d'oxydation électrochimique sans changer la composition initiale de l'effluent et sans aucun ajout de produits supplémentaires. Le domaine expérimental décrivant les valeurs minimales et maximales des différents paramètres étudiés est présenté dans le tableau IV-3.

***Tableau IV-3** : Valeurs minimales et maximales des paramètres expérimentaux étudiés.*

Paramètres	**Variables**	**Niveaux codés**				
		−1.68	**−1**	**0**	**+1**	**+1.68**
Temps d'électrolyse (h)	X_1	1,32	2	3	4	4,68
Intensité du courant (A)	X_2	3,3	5	7,5	10	11,7
Température (°C)	X_3	13,2	20	30	40	46,8

Le taux d'abattement de la DCO (Y_1) ainsi que la consommation énergétique spécifique (Y_2) ont été enregistrés comme réponses d'étude. Chacune de ces réponses peut être représentée par une équation polynomiale du second degré, valable sur l'ensemble du domaine expérimental.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad \text{(IV-40)}$$

Les résultats ont été étudiés et interprétés à l'aide du logiciel de plan d'expérience, MINITAB. Le tableau IV-4 donne la matrice expérimentale comprenant 17 essais et les résultats obtenus des réponses mesurées correspondantes.

Tableau IV-4 : *Résultats expérimentaux du plan central composite du taux d'abattement de la DCO et de la consommation énergétique spécifique.*

Expérience N°	Temps d'électrolyse (h)	Intensité du courant (A)	Température (°C)	% Abattement de la DCO		CES (kWh/kg COD réduit)	
				Y_1		Y_2	
	X_1	X_2	X_3	Mesurées	Prédites	Mesurées	Prédites
1	−1 (2)	−1 (8,3)	−1 (293)	40,77	37,72	71,47	71,60
2	+1 (4)	−1 (8,3)	−1 (293)	52,42	54,70	101,49	105,80
3	−1 (2)	+1 (16,6)	−1 (293)	65,97	68,84	107,50	112,11
4	+1 (4)	+1 (16,6)	−1 (293)	86,91	85,82	152,91	146,31
5	−1 (2)	−1 (8,3)	+1 (313)	33,17	28,82	82,35	83,88
6	+1 (4)	−1 (8,3)	+1 (313)	44,89	45,80	106,17	118,08
7	−1 (2)	+1 (16,6)	+1 (313)	59,72	59,94	110,98	124,39
8	+1 (4)	+1 (16,6)	+1 (313)	78,09	76,92	158,09	158,59
9	−1,68 (1,3)	0 (12,5)	0 (303)	42,04	43,04	79,35	86,33
10	+1,68 (4,6)	0 (12,5)	0 (303)	73,71	71,60	134,71	143,85
11	0 (3)	−1,68 (5,4)	0 (303)	29,87	31,14	77,84	81,03
12	0 (3)	+1,68 (19,5)	0 (303)	80,94	83,49	153,46	149,15
13	0 (3)	0 (12,5)	−1,68 (286,9)	67,78	64,80	107,72	104,77
14	0 (3)	0 (12,5)	+1,68 (319,8)	50,80	49,83	139,07	125,42
15	0 (3)	0 (12,5)	0 (303)	60,06	57,32	121,12	115,09
16	0 (3)	0 (12,5)	0 (303)	59,86	57,32	121,59	115,09
17	0 (3)	0 (12,5)	0 (303)	58,98	57,32	123,74	115,09

D’après les résultats trouvés, les deux réponses étudiées, le taux d’abattement de la DCO (Y_1) et la CES (Y_2), sont représentées par les modèles de second ordre suivants :

$$Y_1 = 59,61 + 8,49X_1 + 15,03X_2 - 4,3X_3 - 0,54X_1^2 - 1,41X_2^2 - 0,04X_3^2 + 1,99X_1X_2 - 0,31X_1X_3 + 0,006X_2X_3 \quad \text{(IV-10)}$$

$$Y_2 = 122,38 + 17,53X_1 + 21,61X_2 + 5X_3 - 6,14X_1^2 - 3,09X_2^2 - 0,35X_3^2 + 484X_1X_2 - 0,55X_1X_3 - 0,86X_2X_3 \quad \text{(IV-11)}$$

À partir de ces équations, on peut constater que l’intensité du courant et le temps d’électrolyse sont les paramètres principaux régissant ce processus de dégradation que ce soit en termes de taux d’abattement de la DCO ou de la consommation énergétique. En outre, ils ont un effet positif sur les deux réponses. Une augmentation de l’intensité ou du temps du traitement favorise la minéralisation de l’effluent et augmente la consommation énergétique. Concernant la température du milieu, celle-ci affecte également la dégradation électrochimique de l’effluent, mais dans une moindre mesure.

IV-3-3-1. Ajustement du modèle et analyse statistique

La signification statistique des modèles étudiés est justifiée par l'analyse de variance (tableau IV-5). La valeur relative au modèle de régression est très faible (P-valeur = 0,0001) ; Cela veut dire que les deux modèles sont hautement significatifs. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de détermination R^2 de Y_1 (taux d’abattement de la DCO) et de Y_2 (CES) sont proches de 1, indiquant ainsi une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et prédites des modèles adaptés. De plus, la courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites, données par la figure IV-17, montre que les points expérimentaux sont répartis autour de la droite de régression. Ceci confirme que le modèle polynomial d’ordre deux corrèle bien avec les résultats expérimentaux [30]. Par conséquent, on peut conclure que les deux modèles de prédiction (équations IV-11 et IV-12) estiment de manière correcte les données observées et sont de qualité suffisante pour modéliser le processus de dégradation électrochimique.

Tableau IV-5 : *Analyse de variance des réponses étudiées : le taux d'abattement de la DCO (Y_1) et la CES (Y_2).*

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	F-valeur	P-valeur
% Abattement de la DCO					
Régression	9	4382,15	486,91	216,45	<0,0001
Résidus	7	15,75	2,25		
Total	16	8021,64			
	R^2=0,9986	R^2_{adj}=0,9968			
CES					
Régression	9	11694,6	1299,4	45,10	<0,0001
Résidus	7	201,7	28,81		
Total	16	11896,2			
	R^2=0,9830	R^2_{adj}=0,9612			

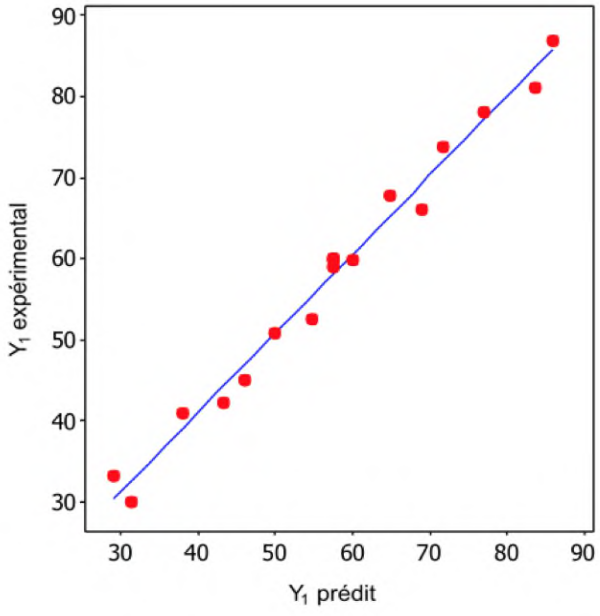


Figure IV-17 : *Comparaison des valeurs prédites et expérimentales du taux d'abattement de la DCO.*

L'analyse de Pareto a été utilisée pour mieux interpréter les résultats obtenus. En fait, cette analyse permet de connaître la contribution de chaque paramètre ainsi que leurs interactions sur les réponse étudiées [31,32]. Elle se calcule selon la relation suivante :

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \tag{IV-12}$$

L'analyse graphique de Pareto est représentée sur la figure IV-18.

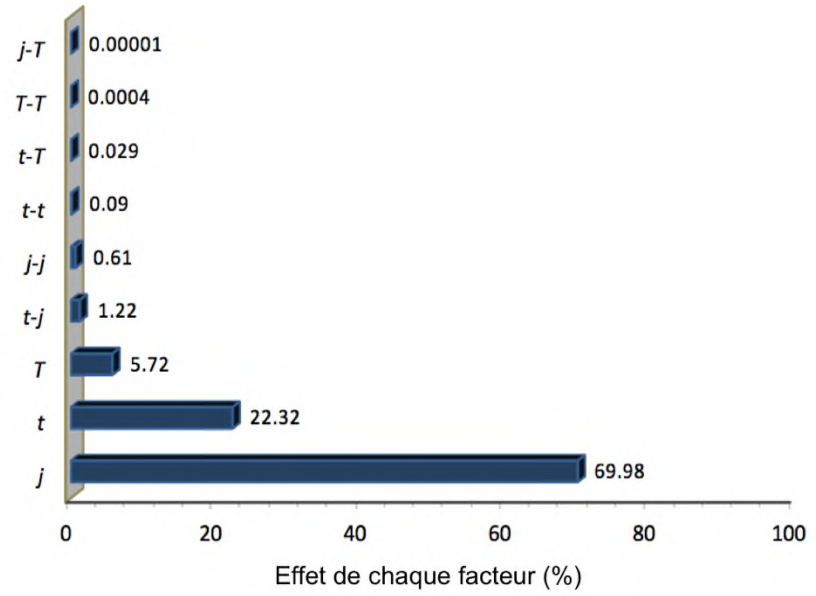


Figure IV-18 : *Analyse graphique de Pareto*

D'après le diagramme de Pareto, nous constatons que l'intensité du courant est le facteur le plus déterminant sur l'efficacité d'abattement de la DCO par oxydation électrochimique, son effet est de 69,98 % sur la réponse étudiée. En outre, le temps d'électrolyse et la température sont statistiquement significatifs avec une influence de 22,32 % et 5,72 %, respectivement. Cependant, le terme quadratique de la densité du courant (0,61%) et son interaction avec le temps d'électrolyse (1,22%) et les autres interactions ont un effet très négligeable.

IV-3-3-2. Effet des paramètres sur les deux réponses

A partir des équations IV-11 et IV-12, les courbes de surfaces de réponse, générées par le logiciel MINITAB, sont illustrés dans la figure IV-19.

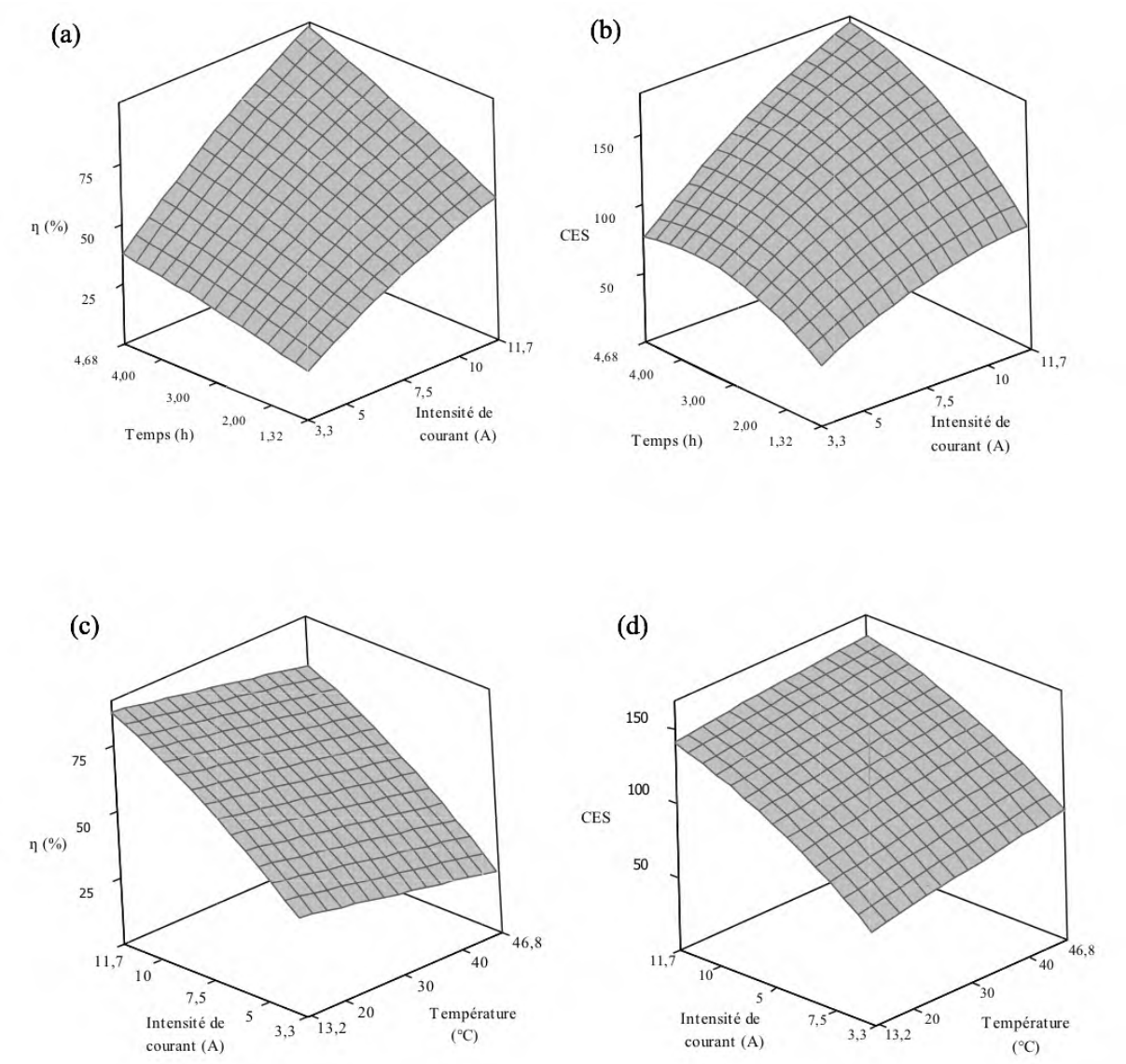


Figure IV-19 : *Courbes de surfaces de réponses représentant les variations du taux d'abattement de la DCO de la consommation d'énergie spécifique en fonction de : (a) et (b) Temps d'électrolyse et l'intensité du courant, (c) et (d) Température et l'intensité du courant.*

L’analyse graphique de cette figure montre que :

- le taux d’abattement de la DCO augmente de manière significative avec l’augmentation de l’intensité du courant de 3,3 à 11,7 A (figure IV-19-a).

- le temps d'électrolyse a un effet positive sur la minéralisation de l’effluent : le taux d’élimination de la DCO augmente avec le temps d'électrolyse de 1,32 à 4,68 h pour toute la plage de l’intensité du courant. Cependant, l’efficacité de minéralisation était marginale pour un temps d’électrolyse prolongé. Ce comportement peut s’expliquer par l’accumulation des sous-produits au cours du traitement électrochimique de l’effluent [12,33,34].

- la température avait une influence négative sur la dégradation électrochimique de l’effluent (figure IV-19-b). Une augmentation de la température défavorise la production du chlore actif en raison de la conversion d’une quantité de Cl^- en solution de Cl_2 (g) à une température de 40 °C [35,14], provoquant ainsi une diminution du taux d’abattement de la DCO.

- la consommation de l’énergie spécifique augmente avec la densité du courant et le temps d’électrolyse (figure IV-19-c). Cependant, la température n’a pas eu d’influence significative sur la CES (figure IV-19-d).

L’objectif de cette étude est d’assurer une efficacité maximale de processus de traitement, tout en garantissant une consommation énergétique minimale. En effet, le taux d'élimination de la DCO est maximisé tandis que la CES est minimisée. L’étude de la désirabilité a permis de définir avec précision les valeurs optimisées des trois paramètres. Les conditions opératoires optimales ainsi obtenues pour le traitement électrochimique de l’effluent noir (BNT), avec une désirabilité de l’ordre de 96,7%, sont : t = 2,11 h, I = 9,1 A et T = 20 °C.

IV-3-4. EFFICACITE DU COURANT

Dans cette partie, nous avons étudié l’effet des différents paramètres opératoires étudiés (temps d'électrolyse, intensité du courant appliquée et température) sur l'efficacité du courant et la consommation énergétique spécifique lors du traitement de l’effluent noir (BNT) par

procédé d'oxydation anodique. Les résultats ainsi obtenus sont représentés dans les figures IV-20-a, IV-20-b et IV-20-c.

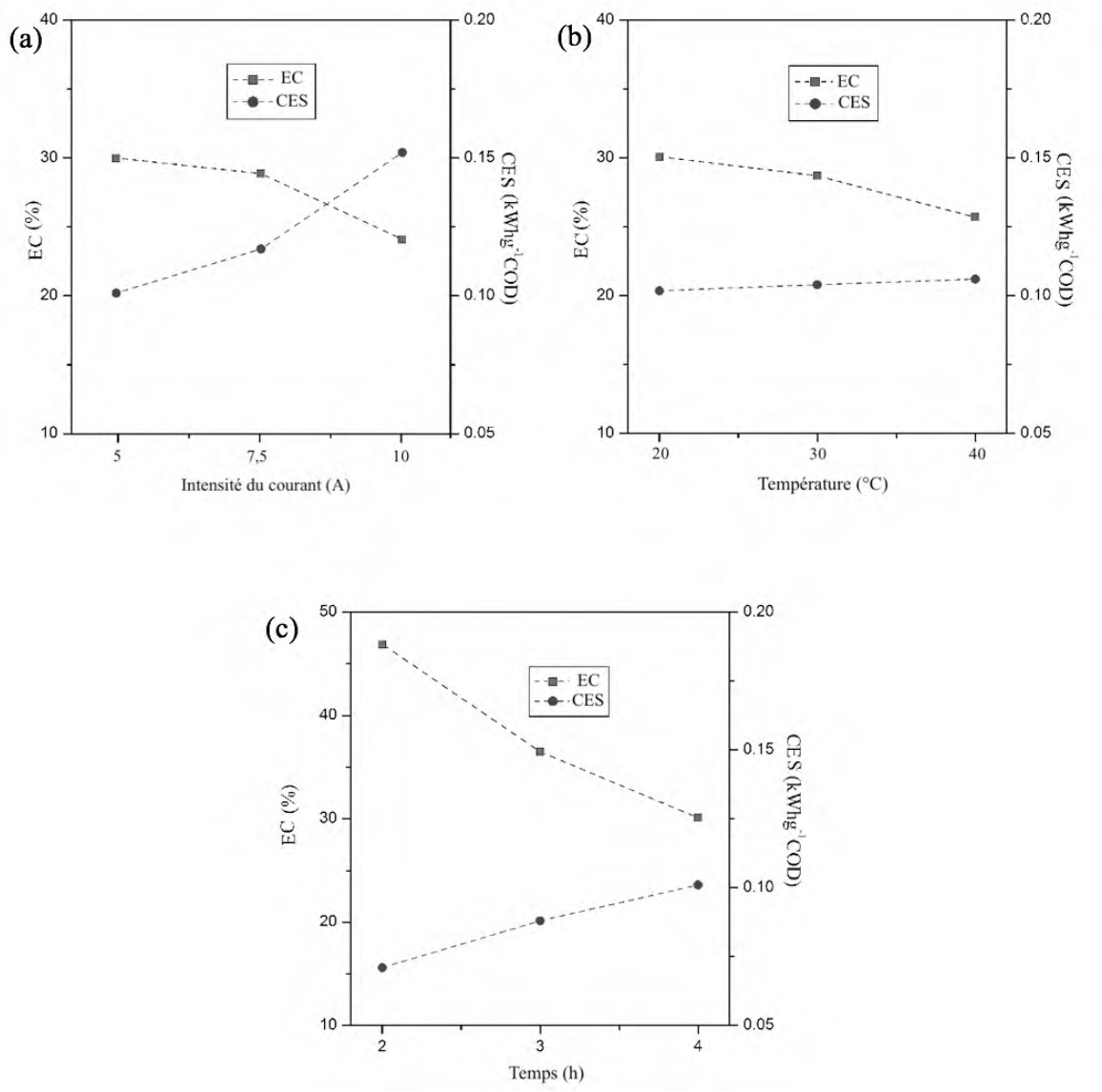


Figure IV-20 : *Efficacité du courant et consommation énergétique spécifique en fonction des différents paramètres opératoires : (a) intensité du courant, (b) température et (c) temps d'électrolyse.*

La figure IV-20-a montre que l'efficacité du courant est plus importante pour les faibles courants. Cependant, elle montre que l'augmentation de l'intensité du courant de 5 à

7,5A a peu d'effet sur l'EC. En outre, l'augmentation du courant entraîne une consommation significative d'énergie. Ces résultats permettent de conclure que le traitement par oxydation électrochimique est désavantageux pour des intensités du courants élevées

Par ailleurs, d'après les résultats présentés dans la figure IV-20-b, la température de l'effluent a un effet marginal sur l'efficacité du courant. En effet, la valeur de EC diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Cependant, la consommation énergétique spécifique est généralement indépendante de la température.

Enfin, les résultats présentés sur la figure IV-20-c montrent que l'efficacité du courant diminue considérablement en prolongeant le temps du traitement. Un temps de traitement court permet une meilleure efficacité du courant et une consommation énergétique plus faible. Par conséquent, on peut conclure que le traitement de l'effluent noir (BNT) par oxydation anodique est plus avantageux pour un temps d'électrolyse de 2h, par réduction des surconsommations énergétiques inutiles.

Sur la base de ces résultats et sous les conditions optimales déterminées précédemment, nous avons obtenus une meilleure performance de ce procédé. Les résultats sont présentés sur le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : *Résultats obtenus après optimisation du procédé*

% d'abattement de la DCO	81,2
% d'élimination de la turbidité	79,8
% EC	41,16
CES (kWh/kg)	93,85

Ces résultats ont été comparés à d'autres travaux de recherche s'intéressant à la dégradation des effluents liquides issus des industries de tannerie par procédé d'oxydation électrochimique (tableau IV-7).

Tableau IV-7 : *Résumé des résultats de quelques études sur l'oxydation électrochimique des effluents de tanneries*

DCO ($mg.L^{-1}$)	**Nature de l'anode**	**j (mA/cm^2)**	**V (mL)**	**t (h)**	**Abattement %**	**EC %**	**CES kWh/kg**	**Réf**
1774	Ti/Pt-Ir	30	640	0,5	10,9	20,6	111	[20]
352	Graphite	12	2000	2	59,73	4,0	-	[11]
931.9	$Ti/Ir_0.10Sn_0.90O_2$	20	145	5	44,6	46	36	[18]
756	Si/BDD	50	250	5	92,1	0,59	190	[10]
	Ti/SnO_2–Sb	25		4	56,1	0,48	104	
	Ti/SnO_2–Sb–Ir	25		5	2,1	0,02	2547	

Il ressort de ce tableau que les performances du procédé d'oxydation anodique dépendent fortement de la nature des électrodes. Les anodes dimensionnellement stables (DSA) sont les plus utilisées pour le traitement des eaux usées de tanneries, en raison de leurs excellentes propriétés électrocatalytiques, en particulier pour la génération du chlore actif. Cependant, ces anodes présentent une faible efficacité du courant car elles favorisent la présence des réactions secondaires [36]. Par ailleurs, la meilleure performance a été obtenue avec le Si/BDD. Cependant, malgré sa grande efficacité du courant, cette anode présente un inconvénient majeur dû à son coût relativement élevé.

L'oxyde métallique mixte Ti/SnO2–Sb présente également de bons résultats, mais sa courte durée de vie limite son application à grande échelle. Par conséquent, on peut conclure que les électrodes de Ti/Pt sont mieux adaptées au traitement des effluents issus de tanneries à l'échelle industrielle.

IV-3-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS NITRITES ET NITRATES LIBERÉS AU COURS DU TRAITEMENT

L'évolution des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement électrochimique de l'effluent Noir (BNT) dans les conditions optimales de minéralisation a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-21.

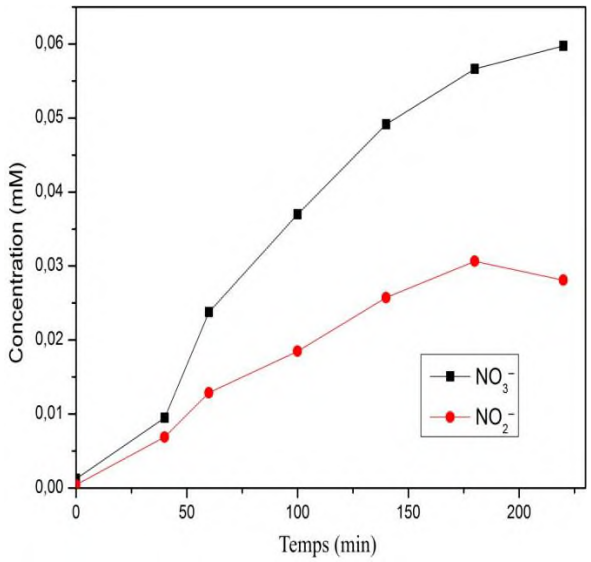


Figure IV-21 : *Evolution des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement de l'effluent noir (BNT) par oxydation électrochimique dans les conditions optimales.*

Cette figure montre que la concentration des ions nitrites augmente légèrement au cours de l'électrolyse de l'effluent noir (BNT) pour atteindre la valeur maximale après 180 min de traitement puis commence à diminuer. Par contre, la libération des ions nitrates suit pratiquement l'évolution progressive du pourcentage de minéralisation de la DCO, et elle est de plus importante que celle des ions nitrites. Ce phénomène a été observé par Hiwarkar *et al.* [33] lors de la dégradation du pyrrole et a été expliqué par l'oxydation des ions nitrites en ions nitrates au cours du traitement.

IV-3-6. ANALYSE IRTF

Afin de confirmer les résultats obtenus de la minéralisation de l'effluent industriel noir (BNT), nous avons procédé à une analyse IRTF de cet effluent avant et après traitement par oxydation électrochimique. Les spectres trouvés sont présentés dans la figure IV-22.

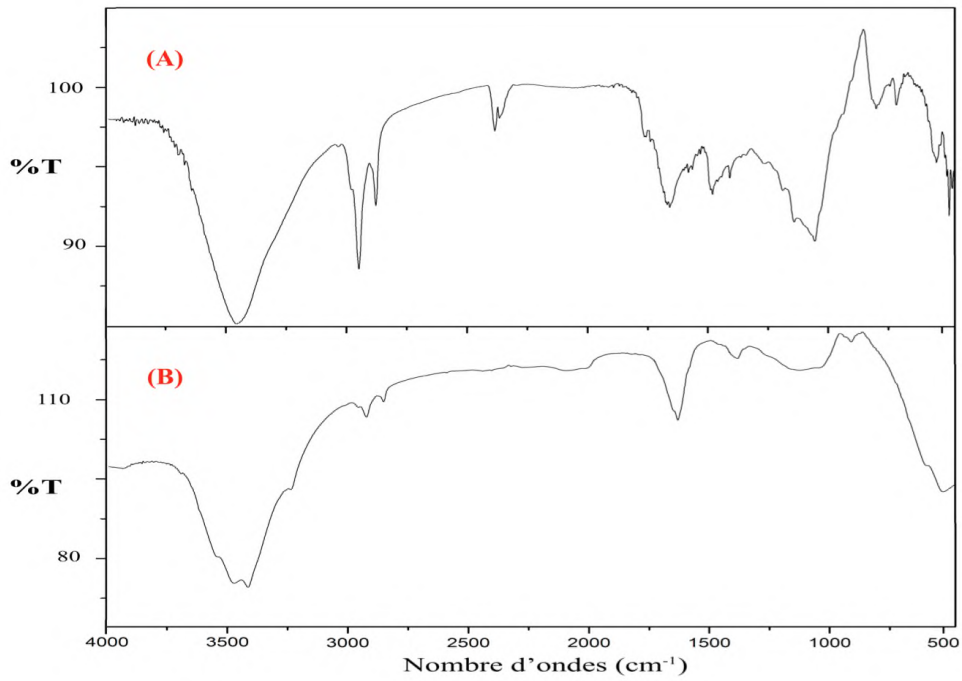


Figure IV-22 : *Spectres IRTF de l'effluent noir (BNT), (A) avant traitement et (B) après traitement par procédé d'oxydation anodique dans les conditions optimales de minéralisation.*

Le spectre de l'effluent noir (BNT) brut (A) présente les pics et bandes suivants :

- La bande située dans l'intervalle 2800–3600 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH [37,38].
- La bande vers 3432 cm^{-1} est attribuée à la liaison (N–H) doublet de l'amine aromatique [39].
- Le spectre montrent également deux bande à 2923 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} dues à la liaison C–H des alcanes [40,41].
- La bande vers 1732 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle (C=O) [42].
- La bande liée aux liaisons (C=C) des cycles phényles est observée à 1634 cm^{-1} [37,43].
- La bande observée à 1383 cm^{-1} est liée au groupes sulfonâtes [37,41].
- Enfin, les bandes à 1163, 1115 et 1031 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons (C–O) [44].

Après 120 min de traitement, nous constatons une diminution considérable des différentes bandes. Ces modifications structurelles observées peuvent être liées à la rupture des cycles aromatique et la formation d'autres composés intermédiaires [33]. Ces observations ont été également reportées par Kariyajjanavar *et al.* [39] et Raghu *et al*. [45] en étudiant la dégradation de différents effluents chargés en colorants organiques par procédé d'oxydation anodique.

Compte tenu de ces résultats on peut conclure que le procédé d'oxydation anodique dans les conditions optimales de minéralisation est favorable pour la dégradation de l'effluent industriel noir (BNT).

IV-4. CALCUL DU COÛT DE FONCTIONNEMENT DU PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE

La sélection de la technologie du traitement des rejets liquides et son application à grande échelle, s'appuie essentiellement sur l'évaluation de la performance en termes de faisabilité, de consommation énergétique et du coût de fonctionnement. En générale, la consommation d'énergie électrique dans les procédés d'oxydation électrochimique dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de l'effluent à traiter (propriétés physico-chimiques et composition chimique), les conditions de fonctionnement et, par conséquent, la détermination de l'énergie électrique consommée lors du traitement électrochimique devient importante.

Dans cette partie de notre étude, un effort a été consacré pour calculer le coût énergétique et le coût des produits ajoutés lors du traitement des deux effluents industriels. Cette étude nous permet ainsi d'évaluer l'efficacité du procédé d'oxydation életrochimique en terme d'énergie électrique, exprimée en $kWh.m^{-3}$. Ainsi, nous avons essayé d'éstimer les coûts de fonctionnement dans les différentes conditions opératoires étudiées et de les comparer avec celui obtenu en appliquant les conditions optimales de la minéralisation.

Le coût de fonctionnement du procédé d'oxydation électrochimique est déterminé à partir du coût d'énergie consommée au cours du traitement et du coût des produits chimiques ajoutés (équation IV-14).

Coût de fonctionnement = Coût énergétique + Coût des produits (IV-13)

L'énergie consomée, exprimée en kW.h, est calculée à partir des relations suivantes :

Energie élecrique (J) : $W = U \times I \times \Delta t$ (IV-14)

où U : représente la tension entre les deux électrodes (V), I : l'intensité du courant (A) et Δt : le temps d'électrolyse (s).

Or, *Puissance électrique (W) :* $P = U \times I$ (IV-15)

L'énergie électrique consommée en KW.h est donnée alors par la relation :

$$W(\text{kW.h}) = \frac{P \times \Delta t}{3600} \times 10^{-3} \quad \text{(IV-16)}$$

Le tableau IV-8 résume la quantité d'énergie électrique consommée pour le traitement de 1 m^3 d'effluent industriel avec le procédé d'oxydation électrochimique, ainsi qu' une estimation du coût énergétique et du coût total du fonctionnement.

Tableau IV-8 : *Estimation du coût de réactifs ajoutés, coût énergétique et coût de fonctionnement total du procédé d'oxydation électrochimique des deux effluents industriels étudiés : Bleu (BRN) et Noir (BNT)*

Effluents	**Bleu (BRN)**								**Noir (BNT)**
NaCl ajoutée (kg/m^3)	3,5		2,5						–
Coût total de NaCl (EUR)	14,87		10,62						0
Coût total de NaCl (MAD)	**169,93**		**114,96**						**0**
Tension (V)	12,7		10,5		16,1		21,8		15,9
Intensité du courant (A)	7,5		5		7,5		10		9,1
Temps du traitement (min)	60	180	60	180	60	180	60	180	126,6
% d'abattement de la DCO	63,9	90,1	28,1	63,7	41,6	84,9	59,7	90,9	81,2
Energie électrique (kW.h/m^3)	**17,31**	**51,95**	**9,53**	**28,59**	**21,75**	**65,83**	**39,63**	**118,9**	**54,89**
Coût énergétique (EUR)	1,731	5,195	0,953	2,859	2,175	6,583	3,96	11,8	5,489
Coût énergétique (MAD)	**18,86**	**23,96**	**30,52**	**31,16**	**23,70**	**71,75**	**43,19**	**129,6**	**59,83**
Coût total (EUR)	16,60	20,06	11,57	13,47	12,79	17,20	14,58	22,42	5,489
Coût total (MAD)	**188,7**	**193,8**	**145,4**	**146,1**	**138,6**	**186,7**	**158,1**	**244,5**	**59,83**

Prix unitaire de l'électricité :

- 1,09 MAD par kW.h au Maroc.
- 0,10 € par kW.h en France.

D’après ce tableau, nous constatons que l’augmentation de l’intensité du courant et la durée du traitement provoque une consommation d'énergie importante. Le procédé d’oxydation électrochimique consomme 129,6 kWh.m^{-3} pour la minéralisation presque totale de l’effluent bleu (BRN), alors qu’en augmentant la concentration en NaCl, il utilise 23,96 kWh.m^{-3} pour minéraliser l’effluent avec la même efficacité d’élimination. Toutefois, l’utilisation d’une quantité impotante de NaCl peut conduire à une augmentation considérable du coût total du fonctionnement due au coût de NaCl élevé (193,8 MAD).

La minéralisation de 1 m^3 de l’effluent noir (BNT) dans les conditions optimales de traitement nécessite une quantité d’énergie minimale (59,83 kWh.m^{-3}) comparée aux autres cas étudiés. Le traitement sous les conditions optimales de dégradation permet une minéralisation presque totale de la matière organique en un temps court et avec le coût de fonctionnement le plus faible possible (59,83 MAD après 2,11 heures de traitement) vu que l’effluent contient une grande quantité des ions chlorures et, par conséquent, ne nécessitant pas l’ajout de l’électrolyte support (NaCl).

À la lumière de ces résultats, on peut conclure que le procédé d’oxydation électrochimique est très efficace pour la minéralisation des effluents de la phase de retannage issus des tanneries. Cependant, l’inconvénient majeur de ce procédé reste son coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Ainsi, la combinaison du procédé d’oxydation électrochimique avec d’autres techniques telles que le traitement biologique pourrait offrir une alternative plus intéressante et économique. En outre, l’utilisation de l’énergie solaire, comme source d’énergie, pourrait aussi réduire davantage le coût énergétique du procédé d’oxydation électrochimique.

IV-5. CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons pu développer et évaluer l’efficacité épuratoire du procédé d’oxydation électrochimique pour le traitement des effluents de tanneries chargés en colorants organiques (BNT et B5RN). Les résultats obtenus montrent que les effluents étudiés peuvent être dégradés de façon efficace par ce procédé.

Dans le cas de l’effluent bleu (B5RN), les effets de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de minéralisation ont été évalués. Cette minéralisation est

d'autant plus efficace et rapide que la concentration de NaCl ajouté est élevée et la température est faible.

En outre, l'augmentation de l'intensité du courant favorise une augmentation de la vitesse de minéralisation. Cependant, cette accélération trouve ses limites dans l'évolution des réactions secondaires.

L'étude de l'efficacité du courant et de la consommation énergétique a permis de conclure que tout surcroît du courant provoque une surconsommation d'énergie électrique sans amélioration du rendement de traitement.

Par ailleurs, une étude d'optimisation de l'oxydation électrochimique de l'effluent noir (BNT) a été réalisée afin d'améliorer les performances épuratoires du procédé. Les résultats montrent que l'application de la méthodologie des surfaces de réponses (RSM) basée sur le plan central composite (CCD) a permis de décrire et de modéliser d'une manière correcte l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. L'intensité du courant et le temps d'électrolyse représentent les principaux facteurs influant le processus électrochimique. En appliquant les conditions optimales ainsi déterminées (I = 9,1 A, T = 20 °C et t = 2,11 h), une minéralisation significative de l'effluent est obtenue avec un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 81,2 % et une consommation énergétique spécifique de l'ordre de 93,85 kWh/kg de DCO réduit. L'analyse IRTF a confirmé la dégradation des composés organiques par procédé d'oxydation anodique.

Dans la dernière partie de ce mémoire, la quantité d'énergie électrique et le coût du fonctionnement du procédé ont été évalués. La minéralisation de l'effluent noir (BNT) dans les conditions optimales de traitement et sans ajout de réactifs supplémentaires (NaCl) a permis une réduction significative du coût total de fonctionnement (59,83 MAD après seulement 2,11 heures de traitement).

A la lumière de ces résultats, on peut dire que le procédé d'oxydation électrochimique est une technique très prometteuse permettant la minéralisation presque totale des effluents industriels sans aucun ajout de réactif et avec le moindre coût de fonctionnement, comparé aux autres procédés d'oxydation avancée. Ainsi, ce procédé peut être appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement de certains polluants organiques persistants et toxiques présents dans les rejets industriels.

RÉFÉRENCES

[1] Urtiaga A., Ortiz I., Anglada A., Mantzavinos D., Diamadopoulos E. (2012). Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry,* 42(9), 779-786.

[2] Chergui S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctoral. Université Paris-Est.

[3] Panizza M., Cerisola G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40(6), 1179-1184.

[4] Martinez-Huitle C. A., Rodrigo M. A., Sires I., Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical reviews*, 115(24), 13362-13407.

[5] Oturan M. A. (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(4), 475-482.

[6] Coledam D. A., Aquino J. M., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R. (2014). Influence of chloride-mediated oxidation on the electrochemical degradation of the direct black 22 dye using boron-doped diamond and β-PbO_2 anodes. *Química Nova*, 37(8), 1312-1317.

[7] Ghalwa N. A., Tamos H., ElAskalni M., El Agha A. R. (2012). Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO_2 and Pb/PbO_2 electrodes. International Journal of Minerals, *Metallurgy and Materials*, 19(6), 561-566.

[8] Isarain-Chávez E., Baró M. D., Rossinyol E., Morales-Ortiz U., Sort J., Brillas E., Pellicer E. (2017). Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO_2 anodes. *Electrochimica Acta*, 244, 199-208.

[9] Fajardo A. S., Martins R. C., Silva D. R., Quinta-Ferreira R. M., Martínez-Huitle C. A. (2017). Electrochemical abatement of amaranth dye solutions using individual or an assembling of flow cells with Ti/Pt and Ti/Pt-SnSb anodes. *Separation and Purification Technology*, 179, 194-203.

[10] Costa C. R., Montilla F., Morallón E., Olivi P. (2010). Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 429-435.

[11] Sundarapandiyan S., Chandrasekar R., Ramanaiah B., Krishnan S., Saravanan P. (2010). Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 197-203.

[12] de Oliveira G. R., Fernandes N. S., de Melo J. V., da Silva D. R., Urgeghe C., Martínez-

Huitle C. A. (2011). Electrocatalytic properties of Ti-supported Pt for decolorizing and removing dye from synthetic textile wastewaters. *Chemical Engineering Journa*l, 168(1), 208-214.

[13] Bonfatti F., De Battisti A., Ferro S., Lodi G., Osti S. (2000). Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. *Electrochimica Acta*, 46(2-3), 305-314.

[14] Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. (2012). On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta,* 80, 282-291.

[15] Rajkumar D., Kim J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials,* 136(2), 203-212.

[16] Zhang F., Feng C., Li W., Cui J. (2014). Indirect electrochemical oxidation of dye wastewater containing Acid Orange 7 using Ti/RuO_2-Pt electrode. *International Journal of Electrochemical Science,* 9, 943-954.

[17] Niu J., Li Y., Shang E., Xu Z., Liu J. (2016). Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere,* 146, 526-538.

[18] Costa C. R., Olivi P. (2009). Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta,* 54(7), 2046-2052.

[19] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science,* 22(4), 535-564.

[20] Szpyrkowicz L., Naumczyk J., Zilio-Grandi F. (1995). Electrochemical treatment of tannery wastewater using TiPt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research,* 29(2), 517-524.

[21] Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., Papaioannou D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 70(1-2), 41-52.

[22] Zou J., Peng X., Li M., Xiong Y., Wang B., Don F., Wang B. (2017). Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. *Chemosphere*, 171, 332-338.

[23] Li X., Wang C., Qian Y., Wang Y., Zhang L. (2013). Simultaneous removal of chemical oxygen demand, turbidity and hardness from biologically treated citric acid wastewater by electrochemical oxidation for reuse. *Separation and Purification Technology*, 107, 281-288.

[24] Körbahti B. K., Aktaş N., Tanyolac A. (2007). Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 83-90.

[25] Johnson S. K., Houk L. L., Feng J., Houk R. S., Johnson D. C. (1999). Electrochemical

incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environmental science & technology*, 33(15), 2638-2644.

[26] Solano A. M. S., de Araújo C. K. C., de Melo J. V., Peralta-Hernandez J. M., da Silva D. R., Martínez-Huitle C. A. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130, 112-120.

[27] Britto-Costa P. H., Ruotolo L. A. M. (2012). Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and $Ti/Ti_0.7Ru_0.3O_2$ dsa® electrodes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(4), 763-773.

[28] Caliari P. C., Pacheco M. J., Ciríaco L., Lopes A. (2019). Tannery wastewater: Organic load and sulfide removal dynamics by electrochemical oxidation at different anode materials. *Environmental technology & innovation*, 14, 100345.

[29] Fernandes A., Santos D., Pacheco M. J., Ciríaco L., Lopes A. (2014). Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at $Ti/Pt/PbO_2$, $Ti/Pt/SnO_2$-Sb_2O_4 and Si/BDD. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148, 288-294.

[30] Wu J., Zhang H., Oturan N., Wang Y., Chen L., Oturan M. A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO_2–IrO_2) anode. *Chemosphere*, 87(6), 614-620.

[31] Moradi M., Ghanbari F., Minaee Tabrizi E. (2015). Removal of acid yellow 36 using Box–Behnken designed photoelectro-Fenton: a study on removal mechanisms. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(6), 700-709.

[32] Moradi M., Ghanbari F., Manshouri M., Angali K. A. (2016). Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO_2/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 539-546.

[33] Hiwarkar A. D., Singh S., Srivastava V. C., Mall I. D. (2017). Mineralization of pyrrole, a recalcitrant heterocyclic compound, by electrochemical method: Multi-response optimization and degradation mechanism. *Journal of environmental management*, 198, 144-152.

[34] Singh S., Lo S. L., Srivastava V. C., Hiwarkar A. D. (2016). Comparative study of electrochemical oxidation for dye degradation: parametric optimization and mechanism identification. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2911-2921.

[35] de Menezes F. L. G., da Silva A. J. C., Martínez-Huitle C. A., Zanta C. L. P. S., Alves J. J. F., Castro S. S. L. (2017). Electrochemical treatment of shrimp farming effluent: role of electrocatalytic material. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6061-6070.

[36] Mandal P., Dubey B. K., Gupta A. K. (2017). Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*, 69, 250-273.

[37] Goyal A., Srivastava V. C. (2017). Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode. *Chemical Engineering Journal*, 325, 289-299.

[38] Sadaf S., Bhatti H. N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 541-553.

[39] Kariyajjanavar P., Narayana J., Nayaka Y. A. (2013). Degradation of textile dye CI Vat Black 27 by electrochemical method by using carbon electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 975-980.

[40] Subbaramaiah V., Srivastava V. C., Mall I. D. (2014). Catalytic oxidation of nitrobenzene by copper loaded activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 125, 284-290.

[41] Parshetti G. K., Telke A. A., Kalyani D. C., Govindwar S. P. (2010). Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by Kocuria rosea MTCC 1532. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 503-509.

[42] Yadav B., Srivastava V. C. (2017). Catalytic peroxidation of recalcitrant quinoline by ceria impregnated granular activated carbon. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(5), 1547-1555.

[43] Coates J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation.

[44] Singh V., Sharma A. K., Tripathi D. N., Sanghi R. (2009). Poly (methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 955-966.

[44] Raghu S., Lee C. W., Chellammal S., Palanichamy S., Basha C. A. (2009). Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 748-754.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Conclusions Générales

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité du traitement des colorants utilisés dans les industries de textile et de tannerie par procédé d'oxydation anodique, à l'aide d'un réacteur électrochimique équipé de deux électrodes en Ti/Pt. Ce procédé a été appliqué pour la dégradation et la minéralisation des solutions synthétiques contenants trois colorants organiques (MO, B5RN et BNT), ainsi que des effluents réels de teinture des cuirs. La dégradation de ces colorants est effectuée principalement par l'action oxydante des espèces du chlore actif produits dans le milieu à traiter.

Les résultats obtenus par traitement électrochimique des solutions synthétiques colorées, montrent que la cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Une augmentation de l'intensité du courant appliqué engendre une accélération de la vitesse de dégradation des trois colorants. La disparition rapide des colorants est obtenue en utilisant NaCl comme électrolyte support, tandis que l'ajout de Na_2SO_4 conduit à une cinétique de dégradation plus faible. L'étude cinétique de la réaction d'oxydation des colorants étudiés a permis de déterminer les constantes de vitesse apparentes.

L'application d'un plan d'expériences en surface de réponses (moyennant le plan Box-Behnken) a permis d'optimiser, en termes d'efficacité de dégradation du MO, les paramètres les plus influents du procédé : l'intensité du courant = 4,6 A, pH de la solution = 4 et le temps d'électrolyse = 65 min. Dans ces conditions, le procédé d'oxydation anodique a permis de dégrader et minéraliser efficacement le colorant MO. Le taux de décoloration et d'abattement de la DCO est de l'ordre de 98 à 80 % respectivement.

Les résultats d'étude de la minéralisation du MO montre que le taux d'élimination de la DCO augmente exponentiellement au cours du traitement pour atteindre 91% après 120 min d'électrolyse. En outre, l'évolution des ions nitrates libérés au cours du traitement confirme la conversion de la molécule mère en dioxyde de carbone et en ions inorganiques. L'identification des produits intermédiaires au cours de l'électrolyse a permis de mieux comprendre la voie de dégradation du MO et ainsi de proposer un mécanisme de minéralisation. Les produits résiduels restants en fin du traitement, tels que les acides carboxyliques, sont généralement biodégradables et ne présentent pas de danger pour l'environnement.

Les résultats obtenus au cours du traitement des eaux usées réelles issues d'une tannerie marocaine, et plus précisément de l'étape de retannage, montrent que le procédé d'oxydation anodique est capable de décontaminer presque totalement ces effluents industriels. L'étude de dépollution de l'effluent bleu de tanneries chargé en colorant B5RN montre que la cinétique de minéralisation est d'autant plus efficace et rapide que la concentration de NaCl ajouté est élevée et la température est faible. L'élévation de l'intensité du courant engendre une augmentation significative de la vitesse de minéralisation. Cependant, le calcul de l'efficacité du courant montre que cette accélération trouve ses limites dans l'évolution des réactions secondaires telles que le dégagement d'oxygène à la surface de l'anode. L'étude de la consommation énergétique a permis de conclure que tout surcroît du courant est inutile car il provoque une surconsommation d'énergie électrique sans apport supplémentaire du rendement de traitement.

Dans le cas de l'effluent noir chargé en colorant BNT, une étude d'optimisation basée sur le plan central composite a été réalisée afin d'améliorer les performances épuratoires du procédé sans aucun ajout de produits supplémentaires et avec le moindre coût énergétique. Les résultats obtenus ont montré qu'une intensité du courant de 9,1 A avec une température de 20 °C permet d'atteindre un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 81,2 %, ainsi qu'une consommation énergétique spécifique de l'ordre de 93,85 kWh/kg de DCO réduit après seulement 2,11 h de traitement.

Les modifications structurelles observées lors de l'analyse IRTF de l'effluent noir BNT (avant et après traitement) confirment la destruction des polluants organiques et la formation d'autres composés intermédiaires.

En vue de vérifier son applicabilité à grande échelle, le procédé d'oxydation électrochimique a été également évalué en termes de faisabilité économique. Le calcul du coût de fonctionnement du procédé a monté que l'utilisation d'une quantité importante de NaCl, bien qu'elle permette d'accélérer la cinétique de minéralisation et de diminuer le coût énergétique, entraîne une augmentation considérable du coût total de fonctionnement due au coût de NaCl élevé. Par contre, la minéralisation de l'effluent dans les conditions optimales de traitement et sans ajout de réactifs supplémentaires (NaCl) permet une réduction significative du coût total de fonctionnement (59,83 MAD après seulement 2 heures de traitement).

D’après ces résultats, le procédé d’oxydation anodique s’avère une technique très prometteuse permettant de dégrader complètement certains composés organiques persistants et toxiques sans aucun ajout de réactif et avec un coût de fonctionnement faible par rapport aux autres procédés d’oxydation avancée. Ainsi, ce procédé peut être appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement des rejets industriels contaminées par des colorants organiques.

Toutefois, l’action indirecte du procédé via le chlore actif peut conduire parfois à la production de composés organochlorés, qui sont très toxiques, en tant que sous-produits de dégradation.

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre ce travail en :

- Utilisant des procédés biologiques en tant que post-traitement des produits intermédiaires d'oxydation, qui sont facilement biodégradables, afin de réduire les coûts de traitement.
- Etudiant le suivi des sous-produits de dégradation toxiques (composés organochlorés) pour garantir l’élimination totale de ces composés
- Utilisant d’autres sources d’énergie à faible coût telles que l’énergie solaire.
- Proposant un schéma d’unité de traitement semi pilote pour une application éventuelle de cette technique à grande échelle.

ANNEXES

ANNEXE A
Classification Tinctoriale

- **Les colorants basiques ou cationiques**

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

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

- **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales, dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fils synthétiques. Ils sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Cette action se nomme cuver ou réduire. Sous la forme soluble, ils ont la capacité de teindre. Après la teinture, il faut oxyder les colorants pour régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre. Ces colorants sont caractérisés par leur bonne résistance aux agents de dégradation.

- **Les colorants directs**

Ce sont des colorants solubles utilisés en teinturerie. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant et sont liés à la structure plane de leur molécule.

- **Les colorants à mordants**

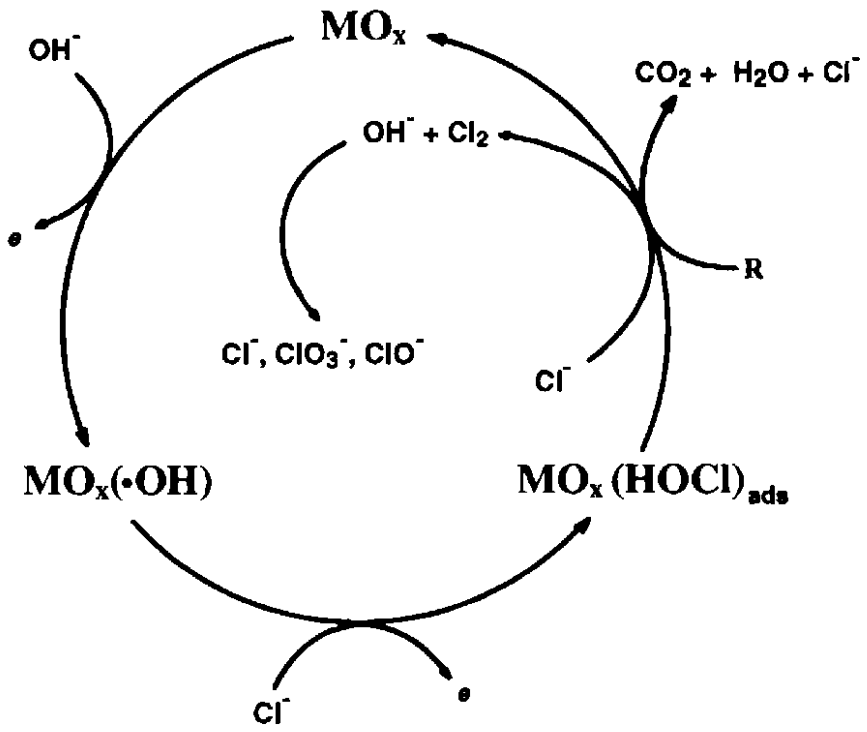
Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes.

- **Les colorants réactifs**

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

ANNEXE B

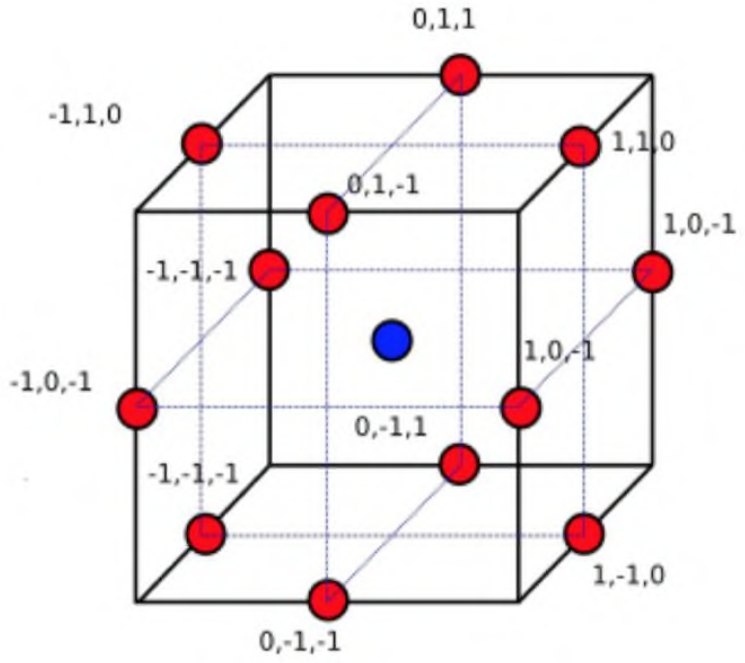
Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (cas du chlore actif)



ANNEXE C
Plan Box-Behnken

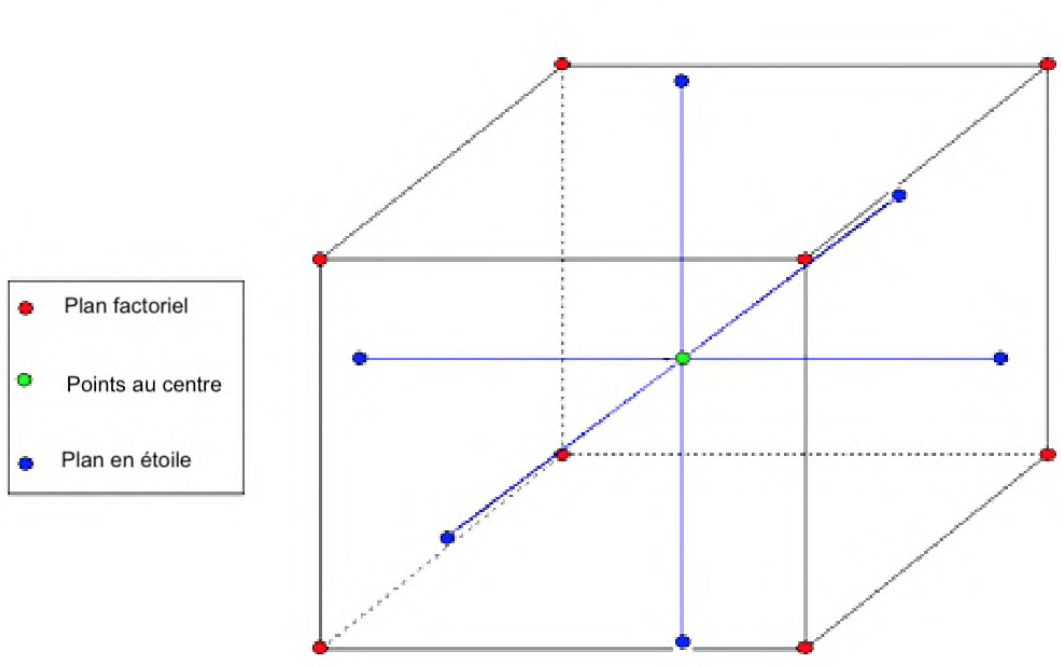
Les plans Box-Behnken sont des structures symétriques où tous facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ils sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. Chaque paire de facteurs est lié à une matrice factorielle 2^2 (mise à l'échelle ± 1), tandis que les autres facteurs restent fixés au centre du domaine expérimental. Ces plans sont ainsi caractérisés par une combinaison de plan factoriel à 2 niveaux ($k*(k-1)/2*2^2$) complété par des essais au centre du domaine expérimentale.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Les points expérimentaux sont placés au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube avec un ou plusieurs points sont ajoutés au centre du domaine d'étude. Cette disposition permet de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude. La représentation suivante montre la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken pour k=3.



ANNEXE D
Plan Central Composite

Le plan central composite est un plan de surface de réponse, qui permet une optimisation du procédé. Ce plan est composé d'un plan factoriel (2k), de points au centre du domaine et de points en étoile où chaque facteur varie un à un à une distance ± α du centre (en dehors des bornes définies pour chaque paramètre). Il permet d'explorer l'ensemble du domaine expérimental et d'établir le coefficient d'ajustement. Le plan central composite peut être également représentée sous la forme de cube. La représentation suivante montre la matrice d'expérimentation d'un plan central composite pour k=3.



كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵉⵡⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⵎⴰⵙⵙⴰⵏⵉⵏ ⴷ ⵜⵙⵏⵉⴳⵉⵜⵉⵏ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵓⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Résumé de la thèse

La pollution de l'environnement par des contaminants organiques réfractaires tels que les colorants est un enjeu majeur que doivent relever les scientifiques et les responsables de l'écologie et du développement durable. La présence des colorants organiques dans les rejets liquides industriels représente une menace considérable pour les ressources en eau. Leur accumulation dans les eaux naturelles peut entrainer des effets nocifs pour la santé humaine et pour l'écosystème en général.

Les colorants sont persistants et toxiques pour l'homme et l'environnement et, par conséquent, nécessitent une technique de dépollution adaptée. Cependant, les méthodes classiques de leur élimination (biologiques, physiques et chimiques) sont souvent limitées et insuffisantes pour un traitement simple et efficace. Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation ou même la minéralisation en milieu aqueux de ces polluants.

Ce travail porte sur l'application d'un POA basé sur l'électrochimie, oxydation anodique (directe ou indirecte), au traitement des eaux contaminées par des colorants employés dans les industries de textile (MO) et de tanneries (B5RN et BNT). Ce procédé repose sur l'électrogénétration, à la surface anodique, des espèces oxydantes très puissantes (•OH et chlore actif) capables de dégrader efficacement les composés organiques présents dans l'eau jusqu'à la minéralisation totale.

Dans le cas des colorants étudiés (MO, B5RN et BNT), il a été montré que la cinétique de dégradation par le procédé d'oxydation anodique est largement influencée par les paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliqué, la nature et la concentration de l'électrolyte support, le pH du milieu, la température, etc. La méthodologie de la surface de réponse a été appliquée dans ce mémoire afin d'optimiser les paramètres opératoires les plus influents du procédé et d'obtenir une meilleure performance. Dans les conditions optimales obtenues (I = 4,6 A, pH = 4 et temps d'électrolyse = 65 min), le procédé permet d'atteindre des taux de décoloration et de minéralisation de l'ordre de de 98 et 80 % respectivement.

L'étude du traitement électrochimique des effluents réels (chargés en colorants B5RN et BNT) issus d'une tannerie marocaine a montré que le procédé d'oxydation anodique est capable de décontaminer presque totalement les effluents industriels sans aucun ajout de réactifs chimiques supplémentaires et avec une consommation énergétique réduite. L'estimation des coûts de fonctionnement a permis également d'évaluer le procédé en terme de faisabilité économique afin de vérifier son application à l'échelle industrielle.

Les résultats obtenus dans ce mémoire confirment l'efficacité des procédés électrochimiques d'oxydation avancés (oxydation anodique) dans le traitement des eaux polluées par des colorants.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, Traitement des eaux usées, Oxydation anodique, Colorants synthétiques, Effluents de tanneries, Chlore actif, Minéralisation.