

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Ben bouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT L.M.D

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par

MAAMAR Kelthoum

Thème :

Elimination des polluants issus des eaux industrielles par voie électrochimique

Soutenue le 07/12/2024, devant le jury composé de :

DJAFER Abderrahmane	Professeur	Université de Chlef	Président
FARES Chahinez	Professeur	Université de Chlef	Directrice de thèse
SAMEUT BOUHAÏK Izzeddine	MCA	Université de Chlef	Co-directeur de thèse
KHADRAOUI Abdelkader	Professeur	Université de Khemis Meliana	Examineur
MOKHNACHE Kamel	MCA	Université de Chlef	Examineur
SAIDJ Merzouk	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
DOUANI Mustapha	Professeur	Université de Chlef	Invité

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire de Génie Chimique de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef et au laboratoire de l'environnement du département de Génie Environnement de l'Université Technique d'Eskişehir en Turquie.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le Tout-Puissant et Miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, le Professeur C. FARES, pour son encadrement. J'exprime toute ma gratitude pour son soutien scientifique, ses conseils, sa patience et ses précieuses contributions à l'aboutissement de ma thèse.

J'adresse mes profonds remerciements au Docteur I. SAMEUT BOUHAÏK, co-directeur de cette thèse, qui m'a apporté son aide par ses conseils et ses connaissances scientifiques.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury : Professeur DJAFER Abderrahmane, Professeur DOUANI Mustapha, Professeur KHADRAOUI Abdelkader Docteur MOKHNACHE Kamel, et Docteur SAÏDJ Merzouk pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant de juger ce travail, pour leurs propositions enrichissantes et leurs critiques constructives.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Madame B. HENI CHABRA, ingénieur du laboratoire de Génie Chimique à UHBC, et à tous les membres du laboratoire de l'environnement de l'Université Technique d'Eskişehir pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Je tiens à remercier vivement le Docteur B. METTAY et Madame F. BOUCHAKOUR pour leur aide précieuse en assurant en partie la réalisation des études analytiques. Également, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur K. MOKHNACHE pour sa collaboration scientifique fructueuse qui a permis de mener à terme ce travail. Mes plus vifs remerciements à Monsieur B. MOTHANA pour ses collaborations scientifiques.

Mes remerciements vont aussi, bien sûr, à Mesdames M. A. BENGHALIA et N. FETTAH pour leurs collaborations scientifiques.

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

إهداء

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا على البدء والختام واخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى الأرواح الخالدة... إلى رمز الإيثار.... إلى شهداء الجزائر الأبرار

إلى كل قطرة دم سقت أرض فلسطين وكل روح شهيد كسرت قيود الطواغيت وكل يتيم غسل بدموعه جسد أبيه

الموسم بالدماء إلى شهداء العرب عامة وشهداء فلسطين خاصة

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار.. إلى من علمني العطاء بدون انتظار.. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار وأرجو

من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار "والدي العزيز"

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها... إلى من احتضنني قلبها قبل يديها... إلى معنى الحب والحنان والتفاني

...إلى بسملة الحياة وسر الوجود... إلى من كان دعاؤها سر قوتي ونجاحي جنتي "أمي الحبيبة"

إلى من لهم الفضل الكبير في تشجيعي وتحفيزي ومنهم تعلمت المثابرة والاجتهاد وإلى من ساندوني بكل حب

عند ضعفي وعليهم أعتد وإلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها وإلى من عرفت معهم معنى الحياة

"إخواني": "محمد، علاء، نورالدين، عمر"

إلى من وهبني الله نعمة وجودهن في الحياة... إلى من رزقني الله بهن لأعرف معنى الأُنس والسعادة... إلى دفتر

أسراري "أخواتي" مليكة، خديجة، هاجر"

إلى البراعم الصغار... إلى الأمراء والأميرات بمملكة أبي "لؤي، سيف الدين، سيلين، رانية، تينهينان، سيدرا،

رهف"

إلى من تحلوا بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء وإلى من برفقتهم في دروب الحياة السعيدة والحزينة سرت وإلى

من كانوا معي على طريق النجاح والخير "أصدقائي الأعزاء" نخص بالذكر "فاطمة الزهرة، نجية، عابدة،

نورة"

إلى من صاغوا لنا العلم حروف... إلى من حملوا أقدس رسالة في الحياة... إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم

والمعرفة.. "أساتذتنا الأفاضل" نخص بالذكر "شهيناز فارس"

بتوفيق من الله، وبدعاء من الأم لم يبق سوى خطوات قليلة لإنهاء مسيرتي الدراسية، شكراً لكل من مد لي

يد العون

RESUME

L'industrie textile produit des Polluants Organiques Persistants (POP), substances toxiques qui menacent gravement les écosystèmes. Face à cette problématique, il est crucial de concevoir des méthodes efficaces pour traiter ces composés dangereux. Dans ce contexte, cette étude porte sur la dégradation d'un colorant azoïque, le Rouge Bemacide (RB ETL), en solution aqueuse par le procédé d'oxydation avancée électro-Fenton (EF). L'efficacité du procédé a été évaluée en utilisant trois cathodes différentes (Pt, Ti/TiO₂ et Ni), et les facteurs influençant la génération du réactif Fenton (Fe²⁺ et H₂O₂) ont été modélisés et optimisés à l'aide d'un plan composite centré (Centered Composite Design (CCD)).

La caractérisation du RB par spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (NMR) et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a permis d'identifier sa structure moléculaire et ses groupements fonctionnels clés. Les performances des cathodes ont été évaluées et modélisées : la cathode en Platine a montré la meilleure efficacité d'élimination (94,60%, R²adj = 0,973), suivie de près par la cathode en Oxyde de Titane sur du Titane (94,15%, R²adj = 0,7418), puis la cathode en Nickel (91,34%, R²adj = 0,8376).

L'analyse LC-MS des échantillons traités a révélé que le mécanisme de dégradation implique principalement l'attaque des radicaux hydroxyles (HO[•]) générés électrochimiquement pour les trois cathodes. Cependant, la cathode en nickel présente un mécanisme distinct, impliquant des réactions secondaires telles que l'oxydation par l'anion superoxyde (O₂^{•-}).

Le procédé électro-Fenton s'est avéré efficace pour la dégradation complète de ce colorant azoïque surtout pour la cathode en platine, démontrant le potentiel de cette méthode pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels.

Mots clés :

Plan composite centré, Rouge Bemacide ETL, Electro-Fenton, Cathode, Procédé d'oxydation avancée

ABSTRACT

The textile industry produces Persistent Organic Pollutants (POPs), toxic substances that seriously threaten ecosystems. Faced with this problem, it is crucial to design effective methods to treat these dangerous compounds. In this context, this study focuses on the degradation of an azo dye, Bemacid Red (BR), in aqueous solution by the electro-Fenton (EF) advanced oxidation process. The efficiency of the process was evaluated using three different cathodes (Pt, Ti/TiO₂ and Ni), and the factors influencing the generation of the Fenton reagent (Fe²⁺ and H₂O₂) were modeled and optimized using a Centered Composite Design (CCD).

The characterization of BR by Infrared (IR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) allowed the identification of its molecular structure and key functional groups. The performance of the cathodes was evaluated and modeled: the Platinum cathode showed the best removal efficiency (94.60%, R²adj = 0.973), closely followed by the Titanium Oxide on Titanium cathode (94.15%, R²adj = 0.7418), then the Nickel cathode (91.34%, R²adj = 0.8376).

LC-MS analysis of the treated samples revealed that the degradation mechanism mainly involves the attack of electrochemically generated hydroxyl radicals (HO[•]) for all three cathodes. However, the nickel cathode presents a distinct mechanism, involving secondary reactions such as oxidation by the superoxide anion (O₂^{-•}).

The electro-Fenton process proved effective for the complete degradation of this azo dye, especially for the platinum cathode, demonstrating the potential of this method for treating water contaminated with industrial dyes.

Keywords:

Centered Composite Design, Bemacid Red, Electro-Fenton, Cathode, Advanced Oxidation Process

ملخص

تنتج صناعة النسيج ملوثات عضوية ثابتة، وهي مواد سامة تهدد النظم البيئية بشكل خطير. في مواجهة لهذه المشكلة، من الضروري تصميم طرق فعالة لمعالجة هذه المركبات الخطرة. في هذا السياق، تركز هذه الدراسة على تحلل صبغة الأزو، أحمر البيماسيد (RB)، في محلول مائي بواسطة عملية الأكسدة المتقدمة إلكترو-فنتون (EF). تم تقييم كفاءة العملية باستخدام ثلاثة مهايط مختلفة (Ni و Ti/TiO₂، Pt)، وتمت نمذجة وتحسين العوامل المؤثرة على توليد كاشف فنتون (Fe²⁺ و H₂O₂) باستخدام تصميم مركب مركزي (CCD).

سمح توصيف RB بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) والرنين المغناطيسي النووي (NMR) والكروماتوغرافيا السائلة-مطياف الكتلة (LC-MS) بتحديد بنيته الجزيئية والمجموعات الوظيفية الرئيسية. تم تقييم ونمذجة أداء المهايط: أظهر مهايط البلاطين أفضل كفاءة إزالة (R²adj = 0.973، % 94.60)، تليها عن كذب مهايط أكسيد التيتانيوم على التيتانيوم (R²adj = 0.7418، % 94.15)، ثم مهايط النيكل (R²adj = 0.8376، % 91.34).

كشف تحليل LC/MS/MS للعينات المعالجة أن آلية التحلل تتضمن بشكل رئيسي هجوم جذور الهيدروكسيل (HO[•]) المولدة كهروكيميائياً لجميع المهايط الثلاثة. ومع ذلك، يقدم مهايط النيكل آلية مميزة، تتضمن تفاعلات ثانوية مثل الأكسدة بواسطة أنيون فوق الأكسيد (O₂^{-•}).

أثبتت عملية إلكترو-فنتون فعاليتها في التحلل الكامل لهذه الصبغة الأزوية، خاصة لكاثود البلاطين، مما يدل على إمكانات هذه الطريقة في معالجة المياه الملوثة بالأصبغ الصناعية.

الكلمات المفتاحية:

تصميم مركب مركزي، أحمر البيماسيد، إلكترو-فنتون، مهايط، عملية الأكسدة المتقدمة

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	1
LISTE DES FIGURES	2
LISTE DES TABLEAUX.....	5
INTRODUCTION GENERALE	6

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. INTRODUCTION.....	10
I.2. PROCEDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE.....	11
I.3. PROCEDE FENTON ASSISTE PAR ELECTROCHIMIE.....	14
A. La géométrie de la conception	18
B. L'ajout d'un rayonnement.....	19
C. Mode de génération des réactifs Fenton	20
I.4. PROCEDE ELECTRO-FENTON	23
I.4.1. Avantage et inconvénient du procédé Electro-Fenton	24
I.4.2. Facteurs expérimentaux influençant le procédé Electro-Fenton.....	25
A. <i>pH du milieu</i>	26
B. <i>Nature des électrodes</i>	27
C. <i>Distance inter-électrodes</i>	28
D. <i>Intensité du courant</i>	28
E. <i>Electrolyte</i>	29
F. <i>Taux de barbotage d'oxygène</i>	30
G. <i>Température</i>	31
H. <i>Concentration</i>	32
I. <i>Agent complexant</i>	34
J. <i>Temps de traitement</i>	35
K. <i>Paramètres hydrodynamiques</i>	36
I.5. APPLICATION DU PROCEDE ELECTRO-FENTON AUX EAUX USEES INDUSTRIELLES	37
I.5.1. Industrie pharmaceutique	37
I.5.2. Industrie agriculture	39
I.5.3. Industrie chimique	40
I.5.4. Industrie textile.....	41

Chapitre II : Méthodes et techniques d'analyse

II.1. INTRODUCTION	49
II.2. PLANIFICATION DES EXPERIENCES	49
II.2.1. Vocabulaire de base des plans d'expériences	51
a) <i>Facteurs</i>	51
b) <i>Réponse</i>	52
c) <i>Domaine expérimental</i>	52
II.2.2. Méthodologie de surface de réponse (MSR)	53
A. <i>Plans composites centraux</i>	53
B. <i>Réponse expérimentale et facteurs choisis</i>	55
C. <i>Matrice d'expérience</i>	56
D. <i>Modèle utilisé</i>	58
II.3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	58
II.3.1. Polluant étudié (colorant Rouge Bemacid)	58
II.3.2. Démarche expérimentale du procédé Electro-Fenton	59
II.4. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	61
II.4.1. Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible	61
II.4.2. Analyse des sous-produits d'électrolyse par LC-MS/MS	64
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	65
II.4.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (NMR)	65
II.4.5. Analyse par Diffraction des rayons X (XRD)	66
II.5. ANALYSE MATHEMATIQUE DES RESULTATS	67
II.5.1. L'analyse statistique	67
II.5.2. L'analyse graphique	71
II.6. CONCLUSION	72

Chapitre III : Optimisation des paramètres de l'électrolyse

III.1. INTRODUCTION	75
III.2. CARACTERISATION DU COLORANT	75
III.2.1. Caractérisation du colorant utilisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	76
III.2.2. Caractérisation du colorant utilisé par Diffraction des Rayons – X (XRD)	81
III.2.3. Caractérisation du colorant utilisé par résonance magnétique nucléaire (NMR)	83
III.2.3. Caractérisation du colorant utilisé par LC-MS	91

III.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES D'ELECTROLYSE POUR LA DEGRADATION DU RB.....	94
III.3.1. Effet du temps de traitement.....	94
III.3.2. Effet de la nature d'électrolyte.....	95
III.3.3. Effet de voltage.....	96
III.3.4. Effet de la concentration initiale du RB.....	97
III.4. ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU COLORANT.....	99
III.5. CONCLUSION.....	100

Chapitre IV : Optimisation par surface de réponse des paramètres de l'électrogénération du réactif Fenton

IV.1. INTRODUCTION.....	104
IV.2. OPTIMISATION DES FACTEURS POUR LE PROCEDE ELECTRO-FENTON PAR UN PLAN COMPOSITE CENTRE.....	104
IV.2.1. Analyse de variance des résultats obtenus par le plan composite centré.....	107
IV.2.1.1. Analyse de variance des résultats pour la cathode en platine.....	108
IV.2.1.2. Analyse de variance des résultats pour la cathode en oxyde de titane.....	118
IV.2.1.3. Analyse de variance des résultats pour la cathode en Nickel.....	126
IV.3. DISCUSSION DES RESULTATS.....	136
IV.4. CONCLUSION.....	139

Chapitre V : Mécanisme réactionnel pour la dégradation du polluant en fonction de la nature de la cathode

V.1. INTRODUCTION.....	142
V.2. ANALYSES DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS OBTENUS PAR LC-MS.....	142
V.2.1. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en platine.....	142
V.2.2. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en titane/oxyde de titane.....	144
V.2.3. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en nickel.....	146
V.3. MECANISMES REACTIONNELLES DE DEGRADATION DU COLORANT RB PAR ELECTRO -FENTON.....	149
V.3.1. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB par EF pour une cathode en platine.....	152
V.3.2. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB par EF pour une cathode en titane/oxyde de titane.....	158

V.3.3. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB par EF pour une cathode en nickel	163
V.5. CONCLUSION	165
CONCLUSION GENERALE	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	171
ANNEXES	188

LISTE DES ABREVIATIONS

- AOP(s): Advanced Oxidation Process(es)
- EAOPs: Electrochemical Advanced Oxidation process(es)
- EF: Electro-Fenton
- PEF: Photoelectro-Fenton
- POPs : Polluants Organiques Persistants
- COD : Chemical Oxygen Demand
- DSA: Dimensionally Stable Anode
- $\cdot\text{OH}$: Hydroxyl radical(s)
- BDD: Boron-Doped Diamond
- Pt : Platine
- Ti/TiO₂: Titane/ Titane oxide
- Ni : Nickel
- RSM : Reponse Surface Methodologie
- CCD : Centered Composite Design
- IR: InfraRed spectroscopy,
- NMR: Nuclear Magnetic Resonance
- LC-MS: Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Mécanisme d'électro-oxydation du phénol à la surface d'une anode recouverte de SnO ₂	17
Figure I.2. Configuration des réacteurs d'électro-Fenton selon la géométrie.....	23
Figure I.3. Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton assistés par Electrochimie.....	25
Figure I.4. Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyyles.....	27
Figure II.1. Schéma de la planification d'expériences.....	55
Figure II.2. Domaine d'un facteur.....	55
Figure II.3. Représentation du domaine expérimentale pour deux facteurs.....	56
Figure II.4. Construction d'un plan composite centré.....	58
Figure II.5. Structure chimique de Rouge Bemacid.....	63
Figure II.6. (a) photo réelle du réacteur EF ; (b) mécanisme du processus EF ; (c) Schéma du dispositif utilisé le procédé EF.....	65
Figure II.7. Spectre d'absorption du colorant RB.....	67
Figure II.8. Courbe d'étalonnage du colorant RB.....	67
Figure II.9. Graphiques : (a) surfaces de réponses, (b) d'iso- réponse.....	77
Figure III.1. Spectre infrarouge du colorant Rouge Bemacid.....	85
Figure III.2. spectre de Diffraction des Rayon-X pour le colorant RB.....	87
Figure III.3. Spectre NMR du ¹³ C du colorant RB.....	94
Figure III.4. Spectre NMR du ¹ H du colorant RB.....	94
Figure III.5. Spectre LC-MS du colorant RB.....	97
Figure III.6. Suivi de la dégradation du polluant RB par UV-Vis pour les trois cathodes différentes, concentration 100mg/L est un traitement de 60min.....	99
Figure III.7. Effet de la nature d'électrolyte sur le rendement de dégradation du RB.....	100
Figure III.8. Effet de voltage sur le rendement de dégradation du RB.....	101
Figure III.9. Effet de la concentration initiale du RB sur le rendement de dégradation du RB.....	102
Figure IV.1. Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Pt.....	115
Figure IV.2. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Pt : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.....	117
Figure IV.3. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Pt.....	120

Figure IV.4. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une électrode en Pt.	121
Figure IV.5. Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Ti/TiO ₂	124
Figure IV.6. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Ti/TiO ₂ : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.	126
Figure IV.7. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Ti/TiO ₂	129
Figure IV.8. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une électrode en Ti/TiO ₂	130
Figure IV.9. Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Ni.	133
Figure IV.10. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Pt : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.	135
Figure IV.11. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Ni.....	138
Figure IV.12. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une électrode en Ni.....	139
Figure IV.13. Courbe de polarisation de la réduction de l'oxygène en présence du colorant RB dans un milieu Na ₂ SO ₄ 0,05 M à pH = 3 et T = 23°C pour les trois cathodes : Pt, Ti/TiO ₂ et Ni.	140
Figure V.1. Chromatogrammes totaux LC-MS du RB traitée par EF sur une cathode Pt en fonction des temps de rétention 6,07, 6,55, 8,07 et 9,39 min.....	144
Figure V.2. Chromatogrammes LC-MS du RB traitée par EF sur une cathode Ti/TiO ₂ en fonction des temps de rétention 0,92 ; 0,94 ; 6,01 ; 6,07 ; 6,26 et 6,42 min	149
Figure V.3. Chromatogrammes LC-MS du RB traitée par EF sur une cathode Ni en fonction des temps de rétention 5,80 et 6, 07 min	150
Figure V.4. Analyse structurale du colorant RB.....	155
Figure V.5. La 1 ^{ère} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.	158
Figure V.6. La 2 ^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.	160
Figure V.7. La 3 ^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de la dégradation du colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.	162
Figure V.8. La 1 ^{ère} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ti/TiO ₂	164
Figure V.9. La 2 ^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ti/TiO ₂	166

Figure V.10. La proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ni..... 169

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Synthèse bibliographique sur le traitement des effluents issus de l'industrie textile	48
Tableau II.1. Valeurs du α pour plan composite central	59
Tableau II.2. Facteurs étudiés et niveaux des variables indépendantes pour le traitement par EF	60
Tableau II.3. S La matrice expérimentale du Plan Composite Centré à quatre facteurs pour chaque électrode	61
Tableau II.4. Propriétés physico-chimiques du Rouge Bemacid	63
Tableau II.5. Caractéristiques de l'anode.....	64
Tableau II.6. Récapitulatif des équations utilisées dans l'analyse ANOVA.....	75
Tableau III.1. Bandes caractéristiques des groupements fonctionnel.....	83
Tableau III.2. Paramètres cinétiques d'élimination du colorant RB à différentes concentrations initiales	104
Tableau IV.1. Plan d'expérimentation pour la dégradation du RB par EF en utilisant trois cathodes	110
Tableau IV.2. Analyse de variance ANOVA pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Pt.....	113
Tableau IV.3. Analyse de variance ANOVA pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Ti/TiO ₂	122
Tableau IV.4. Analyse de variance ANOVA pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Ni	131
Tableau V.1. Principaux fragments ioniques obtenus par LC-MS du colorant RB traitée par EF pour les trois cathodes.....	151

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les activités industrielles, bien que nécessaire au développement économique, représentent une source majeure de pollution, impactant négativement l'environnement et la santé publique (Scholar, 2017). En Algérie, divers secteurs tels que l'agroalimentaire, la papeterie, la construction, la cosmétique, la pharmacie, le diagnostic médical, l'énergie et le textile contribuent significativement à cette problématique (BOUANIMBA, 2014).

L'industrie textile se distingue par son empreinte écologique particulièrement lourde, notamment en termes de pollution des eaux douces. Chaque année, une part substantielle des colorants produits mondialement se retrouve rejetée dans l'environnement lors des processus de teinture « Estimation de vente de 700 000 à 1 million de tonnes de colorants chaque année, dont 17 à 20 % sont rejetées dans l'environnement lors du processus de teinture ». De plus, ces usines sont de grandes consommatrices d'eau, générant des volumes considérables d'eaux usées (A. BENOMARA, 2019).

La persistance et la toxicité des colorants organiques posent de graves risques pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine (May et al., 2017; Matyszczyk et al., 2020; Visa et al., 2021). Leur structure moléculaire complexe, composée d'entités aromatiques et hétérocycliques, les rend particulièrement résistants à la biodégradation naturelle (Hammami, 2012; Ouslimani & Maallem, 2008; Cruz-gonzález et al., 2012) .

Face à ces enjeux, une prise de conscience écologique émerge, soulignant la nécessité de concilier le développement industriel avec la préservation de l'environnement. Cette démarche implique l'adoption de méthodes de production plus durables et le développement de technologies efficaces pour la dégradation des polluants persistants.

Bien que des techniques comme la filtration membranaire, l'adsorption et la coagulation-floculation aient été employées, elles présentent des limites, notamment en termes de gestion des boues secondaires et d'efficacité de dégradation (Ben Mansour et al., 2023). Dans ce contexte, les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) émergent comme des solutions prometteuses (Pimentel Prates et al., 2023).

Les POAs, basés sur la génération in situ d'espèces radicalaires hautement réactives, en particulier les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), ont démontré leur potentiel pour dégrader une large gamme de polluants réfractaires (Shoorangiz et al., 2019; Gabet, 2024). Les radicaux

HO[•], reconnus pour leur puissant pouvoir oxydant, agissent de manière non sélective sur les composés organiques, les fragmentant progressivement jusqu'à leur minéralisation complète (Cruz-gonzález et al., 2012; Mohammadi et al., 2018; Moreira et al., 2017).

Parmi les POAs, les Procédés d'Oxydation Electrochimique Avancée (EAOPs) ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. Leur efficacité pour la dégradation des micro-polluants organiques dans les eaux usées industrielles a été largement documentée (Moreira et al., 2017; M. A. Oturan & Brillas, 2007; Asaithambi et al., 2022). Les EAOPs exploitent des réactions électrochimiques pour générer des espèces oxydantes, capables de dégrader une vaste gamme de polluants organiques persistants.

Le procédé électro-Fenton (EF), en particulier, se distingue par sa simplicité opérationnelle, son coût relativement faible et son efficacité prouvée (Mohammadi et al., 2018; Divyapriya & Nidheesh, 2020). Il repose sur la génération in situ de radicaux HO[•] via la formation de peroxyde d'hydrogène à la cathode et d'ions ferreux à l'anode sacrificielle (Teymori et al., 2020; Alvarez-Gallegos & Silva-Martínez, 2018; Zhang et al., 2021).

Notre travail de recherche se focalise sur la dégradation du colorant Rouge de Bemacid (RB ETL) issu de l'industrie textile par le procédé EF. Le travail de cette thèse s'articule autour de trois axes principaux :

1. Caractérisation du polluant (RB ETL) et optimisation des paramètres d'électrolyse, y compris l'étude de l'impact de la nature de l'électrolyte et de la concentration initiale du polluant.
2. Analyse approfondie du procédé EF, mettant l'accent sur l'effet des paramètres opérationnels et de leurs interactions sur la dégradation du RB, en se concentrant spécifiquement sur la formation de radicaux HO[•]. Cette analyse utilise un plan d'expériences centré composite (CCD) pour explorer des variables telles que la vitesse d'agitation, le débit d'oxygène, la densité de courant et la concentration de l'électrolyte. Les mécanismes de dégradation ont été évalués pour différentes cathodes (platine, titane/oxyde de titane et nickel).

3. Proposition de mécanismes réactionnels spécifiques à chaque type d'électrode utilisée dans le procédé EF.

Pour présenter ces axes, la thèse est structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une revue de la littérature sur le procédé Electro-Fenton, en mettant en lumière les recherches antérieures utilisant ce procédé pour le traitement des eaux industrielles provenant de l'industrie textile.
- Le deuxième chapitre détaille les méthodes expérimentales et analytiques employées pour l'étude de la dégradation du colorant Rouge de Bemacid ETL par le procédé Electro-Fenton (EF).
- Les chapitres III, IV et V examineront chacun un des axes de recherche mentionnés précédemment.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus pour la dégradation du RB par EF sera présentée.

Chapitre I :
Etude Bibliographique

I.1. INTRODUCTION

Les activités industrielles ont généré d'importantes quantités d'effluents contaminés par des composés organiques réfractaires tels que les colorants, les médicaments, les composés phénoliques et autres, posant ainsi, une menace sérieuse pour l'environnement. Etant donné la toxicité avérée de certains de ces composés, leur élimination est impérative. Malheureusement, ils sont souvent résistants aux méthodes de traitement conventionnelles. C'est pourquoi de nouvelles techniques de traitement basées sur l'oxydation avancée plus efficaces, rapides, économiques et plus adaptées ont été développées en remplacement des procédés conventionnels.

Les processus d'oxydation avancés font intervenir divers radicaux oxydants, tels que les radicaux hydroxyles, les radicaux superoxydes et les radicaux peroxydes. Les procédés les plus largement utilisés dans les traitements d'oxydation avancée sont ceux qui exploitent les propriétés des radicaux hydroxyles, en raison de leur forte réactivité et de leur efficacité pour la dégradation des polluants organiques. Ces radicaux peuvent être générés par plusieurs techniques : l'ozonation, la photocatalyse, l'électrochimie, et le procédé Fenton et photo-Fenton.

Les techniques d'électro-oxydation basées sur l'électrolyse reposent sur l'utilisation de courant électrique pour générer des espèces oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles. Ces espèces oxydantes attaquent les polluants organiques présents dans l'eau, les dégradant en produits plus simples et moins toxiques. L'efficacité de ces techniques est soutenue par leur capacité à traiter une large gamme de polluants organiques, par la faible consommation des réactifs et par la facilité d'automatisation du procédé par le contrôle et l'ajustement des paramètres en fonction des besoins spécifiques du traitement de l'eau.

Le choix des procédés électrochimiques spécifiquement le procédé Electro-Fenton pour le traitement des effluents issus de l'industrie textiles en se focalisant sur les colorants comme polluants est l'objectif de ce travail. Le procédé Electro-Fenton combine deux techniques : le procédé Fenton qui utilise les réactifs Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) et le procédé d'Electro-oxydation.

Pour mieux appréhender ces techniques, nous allons esquisser un bref aperçu de celles-ci dans ce chapitre, en présentant les mécanismes d'oxydation par les procédés électrochimiques spécifiquement les procédés Electro-Fenton et les facteurs influençant le

procédé Electron-Fenton. Les travaux antérieurs pour les traitements des effluents issus de l'industrie textiles sont aussi mis en avant dans ce chapitre.

I.2. PROCÉDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée sont des techniques qui permettent de traiter les effluents organiques en générant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimie sans nécessiter l'introduction de réactifs ou de catalyseurs externes (N. Oturan & Oturan, 2018; Siagh-Ferrag, 2014; Aimer, 2020). Ces techniques peuvent être utilisées sous forme d'un prétraitement servant à dégrader les composés organiques réfractaires en composés biodégradables ou en traitement final de minéralisation complète des composés réfractaires (Jardak, 2015).

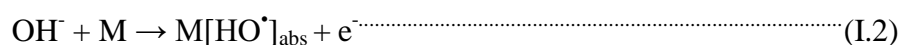
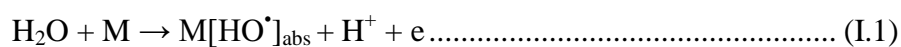
Dans le contexte de l'oxydation électrochimique, les processus peuvent être différenciés en fonction de leur emplacement et de leur nature directe (oxydation anodique) ou indirecte (électro-Fenton) (Zier, 2023).

I.2.1. Procédés électrochimiques d'Oxydation directe

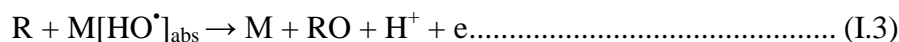
La Conversion des polluants organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques par la voie de l'oxydation anodique (directe ou indirecte) est la méthode électrochimique la plus habituelle pour la destruction des polluants (BOUAFIA, 2010). Pour cet effet, les électrodes insolubles à forte surtension d'oxygène telles que le Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc., sont les plus fréquemment employées à l'anode (SAADIA, 2018). L'oxydation de l'eau sur la surface de ces électrodes permette la génération du radical hydroxyle adsorbé (HO[•]) sur la surface d'électrode.

Les mécanismes d'oxydation anodique directe impliquent plusieurs étapes :

- 1. Formation des radicaux hydroxyles :** Lorsque la tension est appliquée aux électrodes, des réactions électrochimiques se produisent, générant des radicaux hydroxyles (HO[•]) à partir de l'eau présent dans la solution en milieu acide et neutre ou par l'oxydation des ions hydroxydes à pH ≥ 10 (Torres et al., 2003; Antoissi, 2024) selon les mécanismes réactionnels suivants (KOURDALI, 2015; Aimer, 2020; Chmayssem, 2023):



2. Attaque des polluants : Les radicaux hydroxyles formés sont des espèces oxydantes très réactives. Ils réagissent alors avec les polluants organiques (R) présents dans la solution, provoquant leur oxydation et leur dégradation en produits moins nocifs ou non toxiques (Zaviska, 2011).



Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé.

3. Décomposition des polluants : Les réactions d'oxydation engendrées par les radicaux hydroxyles conduisent à la décomposition des composés organiques indésirables en fragments plus simples, tels que des acides organiques, du dioxyde de carbone et de l'eau (Antoissi, 2024).

4. Élimination des polluants : Une fois les polluants dégradés, les sous-produits de l'oxydation peuvent être éliminés efficacement de l'eau traitée, réduisant ainsi la charge polluante de manière significative.

L'oxydation anodique de tous les composés organiques est thermodynamiquement possible par l'oxydation de l'eau mais elle est confrontée à une limitation d'ordre cinétique à cause de la génération des acides carboxyliques difficilement oxydables par HO^* . Le choix des anodes électrocatalytiques (Pt, Pd,...) de haute surtension d' O_2 a été envisagé afin d'améliorer la cinétique de la réaction d'oxydation, mais le problème d'empoisonnement de la surface anodique a été détecté à cause de la polymérisation à la surface de l'électrode, de certains composés. A l'heure actuelle, l'oxydation anodique des composés organiques est favorisée sur des électrodes de type oxyde (MO_x) telles que : PbO_2 , SnO_2 , IrO_2 et RuO_2(Dirany, 2010; KOURDALI, 2015). La Figure I.1 montre un exemple de dégradation du phénol en CO_2 et H_2O sur une électrode SnO_2 .

Les anodes en diamant synthétique dopé avec du bore (BDD), permettent l'oxydation complète des composés organiques à hautes surtension via la formation d'un hydroxyle électrogénéré et physirobé actif (Dirany, 2010).

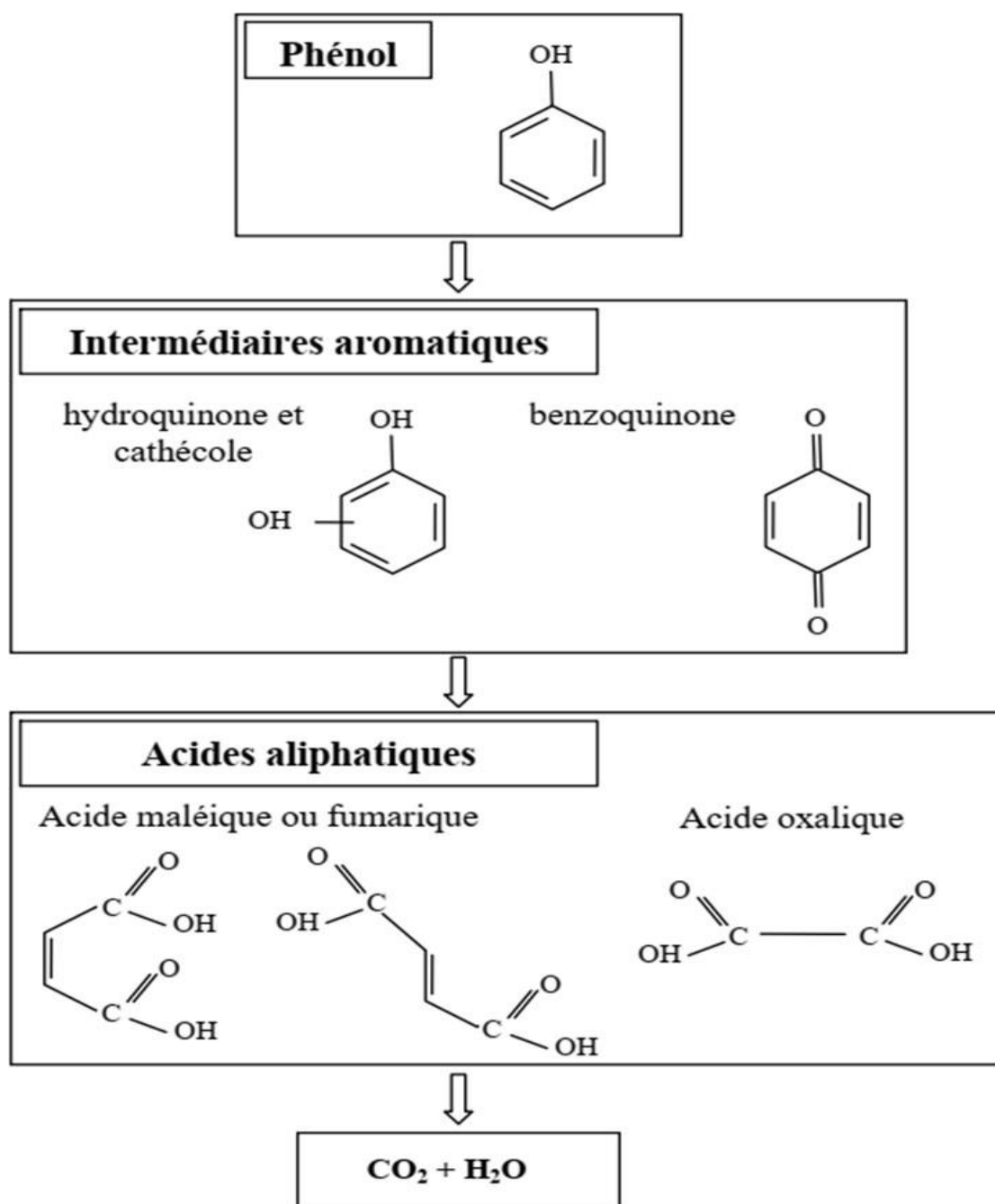


Figure I.1 : Mécanisme d'électro-oxydation du phénol à la surface d'une anode recouverte de SnO_2 (Warnier, 2007)

Dans certaines situations, l'électrolyse peut présenter des limitations en termes d'efficacité ou de vitesse, ce qui peut nécessiter la génération électrochimique d'oxydants ou réducteurs pour réagir ultérieurement avec les polluants en solution, ce processus est connu sous le nom d'oxydation anodique indirecte (SAAIDIA, 2018).

Dans l'oxydation indirecte à l'anode, des espèces oxydantes, comme le chlore ou l'ozone, sont produites à l'anode par réaction électrochimique. Ces espèces réagissent ensuite

avec les polluants présents dans l'eau, les dégradant en produits moins nocifs. En prenant l'exemple l'électro-oxydation du chlore sur des anodes de type DSA (IrO₂, RuO₂ ou RuO₂/IrO₂) ou SPR (SnO₂-PdO-RuO₂-TiO₂), le chlore est oxydé selon les mécanismes cités ci-dessous pour former des espèces oxydantes telles que l'hypochlorite (OCl⁻) ou le chlore actif (Cl₂) qui sont efficaces pour détruire les polluants organiques présents dans l'eau (Aimer, 2020; Espinoza et al., 2020; Ken & Sinha, 2021).



I.2.2. Procédés électrochimiques d'Oxydation indirecte

Dans le cas de l'oxydation indirecte à la cathode, l'oxydation des polluants se produit de manière indirecte à la cathode. Des réactions électrochimiques à la cathode peuvent générer des espèces réductrices ou des produits chimiques qui réagissent avec les polluants pour les dégrader. L'exemple de l'électro-réduction de l'oxygène peut être illustratif, lorsque l'oxygène est réduit à la cathode, le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ peut être produit (AZRI, 2015). Ce composé peut, à son tour dans des conditions spécifiques, générer des radicaux hydroxyles (HO[•]) qui réagissent avec les polluants organiques, provoquant leur dégradation (A. BENOMARA, 2019).

Dans notre étude, nous avons utilisé le procédé Electro-Fenton (EF), une méthode d'oxydation indirecte à la cathode, pour dégrader les polluants organiques. Ainsi, nous présentons ci-dessous le développement de ce procédé ainsi que les facteurs influençant les mécanismes réactionnels.

I.3. PROCEDE FENTON ASSISTE PAR ELECTROCHIMIE

Les procédés Fenton assisté par électrochimie sont des techniques avancées d'oxydation utilisées pour le traitement des eaux usées. Ils combinent l'électrochimie et la réaction Fenton classique impliquant l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et d'ions ferreux Fe²⁺, appelé réactif de Fenton (Brillas et al., 2004 ;N. Oturan et al., 2011).

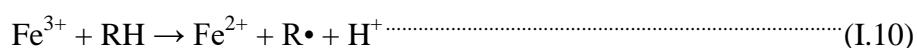
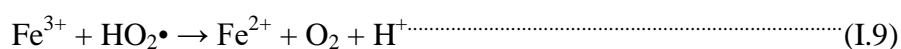
I.3.1. Procédé Fenton

Le procédé Fenton, dont le nom est tiré des travaux du chimiste Henry John Horstman Fenton en 1894, (MAULIN P. SHAH, 2021) est une technique d'oxydation avancée reposant sur la génération de radicaux hydroxyles (HO^\bullet) hautement réactifs et non sélectifs. Ces radicaux sont produits par la réaction entre des ions ferreux (Fe^{2+}) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) selon la réaction suivante (Al-Khafaji & Mohammed, 2019; Babuponnusami & Muthukumar, 2014; J. Wang et al., 2021):



Cette réaction, appelée réaction de Fenton, initie une séquence de réactions radicalaires en chaîne qui conduit à la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau usée.

Pour que le processus soit catalytique, les ions Fe^{3+} formés doivent être régénérés en Fe^{2+} par diverses réactions faisant intervenir H_2O_2 , les radicaux HO^\bullet ou encore les polluants organiques eux-mêmes.(He & Zhou, 2017; MAULIN P. SHAH, 2021)



Cette étape de régénération des ions Fe^{2+} est essentielle pour que le processus soit catalytique vis-à-vis du fer.

En parallèle, les radicaux HO^\bullet très réactifs initient l'oxydation des composés organiques par arrachement d'atomes d'hydrogène ou par addition électrophile sur des doubles liaisons. Cela conduit à la formation de radicaux organiques qui réagissent à leur tour avec l'oxygène pour former des peroxydes organiques. Ces derniers se décomposent ensuite en composés plus petits et plus simples. Les étapes principales pour la réaction des radicaux OH^\bullet avec les polluants organiques (RH) sont (BOUAFIA, 2010; Medkour, 2023) :

A. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation) (MEGHLOUI, 2022; DJEGHADER, 2022):



B. Addition électrophile sur doubles liaisons (hydroxylation) :**C. Transfert d'électron(oxydoréduction) (MEGHLAOUI, 2022) :**

Ces réactions radicalaires conduisent à la formation de radicaux organiques (R^{\bullet} , RO^{\bullet} , ROO^{\bullet}) qui réagissent rapidement avec l'oxygène dissous pour former des peroxydes organiques selon la réaction (I.14 et I.15) (Edelahi, 2004; MEGHLAOUI, 2022) :



Ces peroxydes organiques (ROOH) sont ensuite décomposés en composés plus petits par d'autres réactions radicalaires, propageant ainsi la chaîne jusqu'à la minéralisation complète. La réaction se propage de façon radicalaire jusqu'à la minéralisation complète des polluants organiques initiaux en CO_2 , H_2O et ions inorganiques. Les principaux sous-produits sont les acides carboxyliques de faible poids moléculaire.

Les radicaux hydroxyles très réactifs peuvent aussi être consommés par des réactions parasites avec H_2O_2 ou les ions ferreux/ferriques (N. Oturan & Oturan, 2018; BELBEL, 2023) :



Bien que très efficace, ce procédé nécessite un ajustement précis du pH acide et des quantités de Fe^{2+} et H_2O_2 ajoutées. Un excès de ces réactifs peut en effet réduire l'efficacité en consommant les radicaux hydroxyles par des réactions parasites (Shokri & Fard, 2022). Donc, un contrôle précis de nombreux paramètres tels que les concentrations en réactifs, le pH ou encore les conditions hydrodynamiques du milieu réactionnel est donc nécessaire pour

maximiser l'efficacité du procédé en minimisant ces réactions parasites (Abdullah Yahya, 2016). Malgré que durant le fonctionnement, ce procédé ne nécessite pas d'énergie externe et moins de maintenance d'équipement mais les frais des opérations annexes tels que : traitement de la boue en fer, le transport et le stockage de H₂O₂ sont excessivement coûteux.

I.3.2. Procédés Fenton modifiés

Ces procédés combinent la réaction de Fenton classique, basée sur la génération de radicaux hydroxyles très oxydants à partir de peroxyde d'hydrogène et de sels de fer, avec un système électrochimique (BOUAFIA, 2010). L'objectif est de produire in-situ ou par ajout de l'extérieur et de façon contrôlée les réactifs clés (ions ferreux et peroxyde d'hydrogène) nécessaires à la réaction de Fenton. (Hammami, 2012).

Dans ces systèmes, une cellule électrochimique est utilisée, comprenant une anode (pour la génération in-situ, c'est une anode sacrificielle en fer) et une cathode. Sous l'effet d'un courant électrique, le réactif fenton généré in-situ ou ajouté de l'extérieur, vont alors pouvoir réagir avec le peroxyde d'hydrogène, produit par réduction de l'oxygène à la cathode ou par ajout de l'extérieur, pour générer les radicaux hydroxyles oxydants par la réaction de Fenton (Maamar et al., 2023).

Un avantage clé est que les ions ferriques (Fe³⁺) formés sont régénérés en ions ferreux par réduction électrochimique à la cathode. Cela permet un fonctionnement catalytique en fer sans avoir à réajouter continuellement des sels ferreux (Chmayssem, 2023).

Ces procédés électro-assistés présentent plusieurs bénéfices par rapport au Fenton classique : un meilleur contrôle de la production des espèces réactives, une régénération in-situ du catalyseur, une plage de pH opératoire plus large, et l'absence d'ajout des réactifs de l'extérieur (KOMTCHOU, 2018).

Cependant, des paramètres comme le matériau des électrodes, la densité de courant appliquée ou l'hydrodynamique du système doivent être optimisés pour assurer une production efficace des radicaux oxydants. Le coût en énergie électrique est également un facteur à prendre en compte.

Différentes variantes existent, exploitant différents designs de cellules électrochimiques, ou l'ajout de rayonnement UV ou les différents modes de génération des réactifs Fenton, mais le principe de base reste l'électro-génération et la régénération électrochimique des réactifs clés de la réaction de Fenton. Parmi ces variantes nous citons (KOURDALI, 2015) :

A. La géométrie de la conception

Les chercheurs ont utilisé plusieurs cellules électrochimiques de géométries différentes, (Nidheesh & Gandhimathi, 2012), les plus importants sont exposés dans la figure I.2.

• Réacteur cylindrique à barbotage de bulle

Ce type de réacteur est en verre et de géométrie cylindrique. Il peut fonctionner en mode discontinu avec reflux, ainsi qu'en mode continu (Figure I.2a). Pour un réacteur d'un volume de 0,675L, (Rosales et al., 2009), les électrodes (cathode et l'anode) sont placées à une distance de 30 mm et 270 mm au-dessus du fond de la cellule, respectivement. Le graphite et L'acier ont été employée avec une surface totale de contact étaient respectivement de 3,14 et 1,27 cm². La différence de potentiel est maintenue constante à 15 V (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

• Réacteur de filtre-presse (FPR)

Ce type de réacteur est équipé d'un circuit de flux contenant un réservoir, une pompe centrifuge auto-amorçage à entraînement magnétique, une cellule électrolytique et un débitmètre. Prabhakaran a étudié ce type de réacteur d'une capacité de 2 L (Figure I.2b). (Prabhakaran et al., 2009).

• Réacteur à double électrode séparé

Ce réacteur contient d'une cellule en verre de 0,5 L avec deux électrodes (une cathode et une anode en fer) qui sont immergées verticalement (Figure I.2c). L'alimentation par l'énergie électrique est assurée à l'aide d'un générateur de courant contenu. Ce réacteur a été utilisé pour un traitement des eaux usées de tannerie par Kurt et al.(Kurt et al., 2007) (KOURDALI, 2015).

• Réacteur à trois électrodes séparées

Ce type de cellule électrochimique est constitué de deux électrodes de travail et d'une électrode de référence calomel (SCE utilisée pour le contrôler le potentiel d'électrolyse) saturée. Ce type de réacteur a été utilisé par Zhou et al. Pour l'étude sur l'élimination du rouge de méthyle. (Zhou et al., 2007)

• Réacteur à double compartiments

Il se compose deux compartiments reliés avec un pont salin rempli de K₂SO₄ et d'agar pour une électrolyse (Figure I.2e). Dans le compartiment (1) l'anode (Pt) et la cathode (Pt) ont été placées en parallèle, tandis que dans compartiment (2) seule la cathode est immergé dans

la solution (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Cette configuration à deux compartiments couplés permet donc de découpler la production de H_2O_2 et des radicaux HO^\bullet (compartiment 1) de la neutralisation du pH par la réduction de l'eau en ions OH^- (compartiment 2). Les ions hydroxyde vont alors diffuser via le pont salin vers le compartiment (1) pour neutraliser les ions H^+ formés et tamponner le pH. Cette conception de réacteur divisé représente ainsi une stratégie intéressante pour mieux contrôler le pH, paramètre clé impactant l'efficacité du procédé électro-Fenton (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Des expériences de dégradation de la rhodamine B ont été réalisées by Yuan et al. en utilisant ce type de réacteur (Yuan et al., 2011).

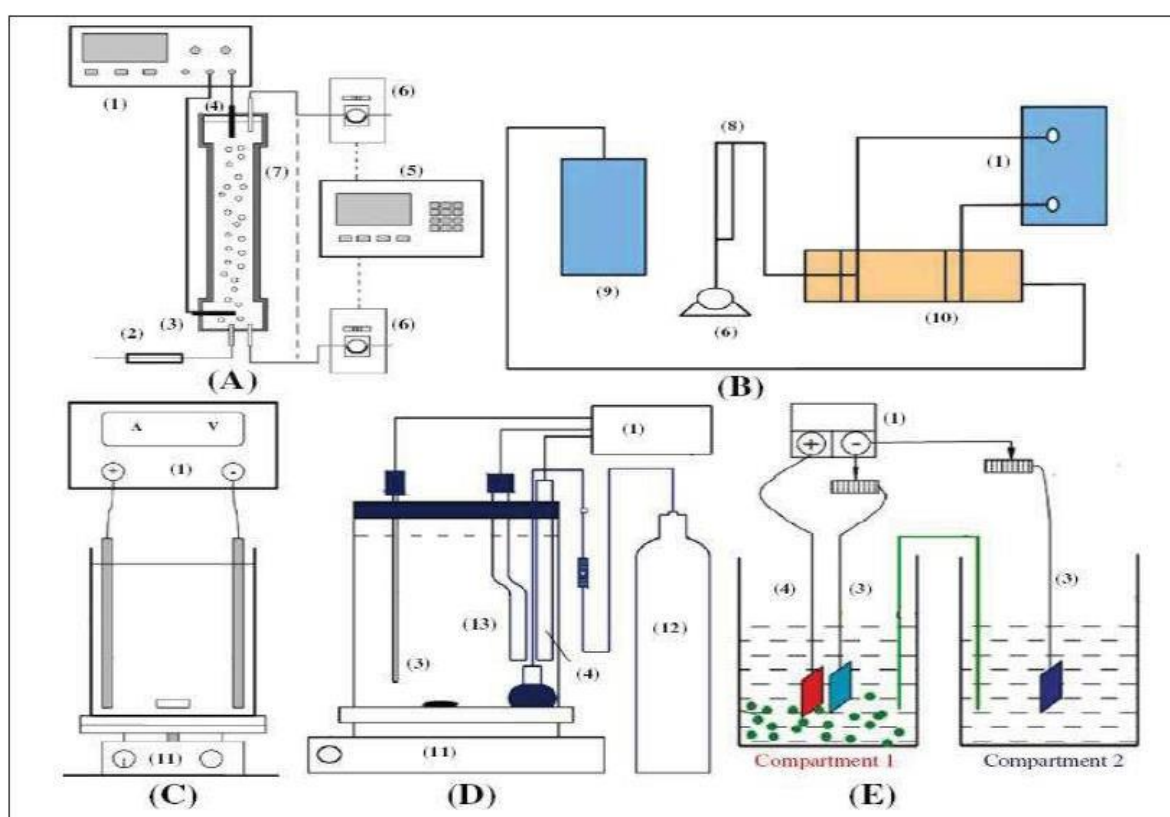


Figure I.2 : Configuration des réacteurs d'électro-Fenton selon la géométrie (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

B. L'ajout d'un rayonnement

L'ajout d'un rayonnement, généralement dans le domaine des UV, aux procédés électro-Fenton constitue une variante appelée Photo-Electro-Fenton. L'apport de cette irradiation UV présente plusieurs avantages :

1. Production supplémentaire de radicaux hydroxyles : Les photons UV vont photolyser les complexes ferriques $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ pour régénérer des ions Fe^{2+} selon (MAULIN P. SHAH, 2021):



Ces ions Fe^{2+} produits pourront alors réagir avec H_2O_2 pour former des OH^\bullet supplémentaires (Antoissi, 2024).

2. Photo-décomposition accrue du H_2O_2 en HO^\bullet : Sous rayonnement UV, le H_2O_2 peut se photo-décomposer plus facilement selon (MAULIN P. SHAH, 2021) :



3. Photo-réduction des complexes ferriques : Les complexes $\text{Fe}(\text{III})$ formés peuvent être photo-réduits en Fe^{2+} par les photons UV selon (Manaa, 2020):



4. Photo-dégradation directe des polluants : Certains composés organiques peuvent absorber les UV et être directement photo-dégradés, initiant la formation de radicaux organiques très réactifs (MAULIN P. SHAH, 2021).

Globalement, le couplage à un rayonnement UV permet une augmentation de la production de radicaux OH^\bullet très oxydants ainsi qu'une meilleure régénération des ions Fe^{2+} catalytiques. Cela se traduit par une accélération significative des cinétiques de dégradation des polluants organiques (MAULIN P. SHAH, 2021).

Cependant, des aspects comme l'énergie de la source UV, la géométrie du réacteur pour optimiser l'irradiation ou la gestion des complexes ferriques photosensibles doivent être pris en compte pour maximiser les performances des procédés Photo-Electro-Fenton.

C. Mode de génération des réactifs Fenton

Dans ces procédés, on cherche à générer de manière contrôlée les deux réactifs clés que sont les ions ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), nécessaires pour produire les radicaux hydroxyles oxydants par la réaction de Fenton. Plusieurs stratégies sont possibles, la

Figure I.3 montre la contribution de la réaction Fenton dans les procédés électrochimiques (EF) pour la détoxification des composés organiques (KOURDALI, 2015).

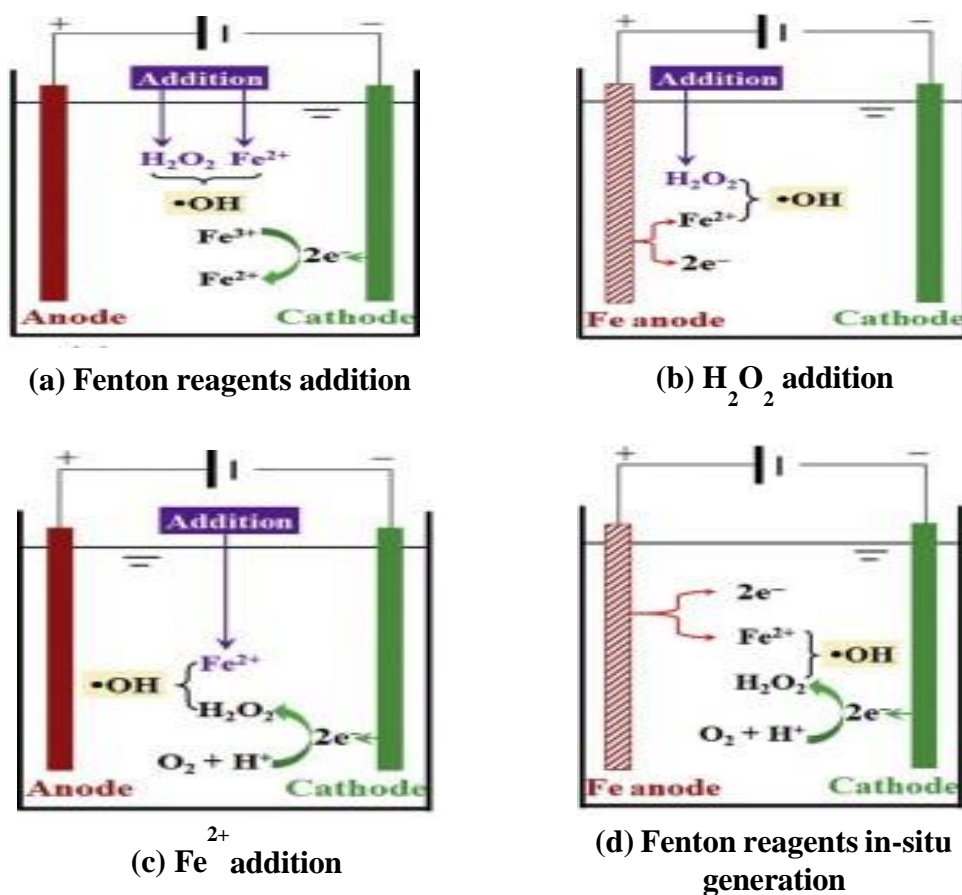


Figure I.3 : Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton assistés par Electrochimie (MAULIN P. SHAH, 2021).

- A.** Une première approche consiste à apporter initialement les quantités requises de Fe^{2+} et H_2O_2 de l'extérieur puis à régénérer électrochimiquement les Fe^{2+} en réduisant les Fe^{3+} formés à la cathode (Marlina, 2019) (Figure I.3a). Tzedakis et al. ont exploité ce procédé pour synthétiser du phénol via l'oxydation du benzène sur une cathode de mercure. Chou et al. ont démontré que ce procédé est révélé plus efficace que la chimie Fenton pour traiter l'eau contenant de l'hexamine (KOURDALI, 2015).
- B.** Une seconde approche consiste à produire les Fe^{2+} directement par oxydation électrochimique d'une anode en fer métallique. Le H_2O_2 est alors apporté depuis une source externe en dosant sa quantité de manière appropriée dans le milieu réactionnel (Figure I.3b). (Teymori et al., 2020; Alvarez-Gallegos & Silva-Martínez, 2018)

- C. Une autre possibilité est l'inverse, c'est-à-dire introduire des sels de fer comme source de Fe^{2+} tandis que le H_2O_2 est électro-généré in situ, généralement par réduction cathodique à deux électrons de l'oxygène dissous (Nidheesh & Olvera-vargas, 2017). Plusieurs études ont utilisé cette méthode, pour l'élimination de Acid Yellow 36 (AY-36) par le procédé électro-Fenton (EF) une cellule électrochimique non divisée contenant une électrode en diamant dopé au bore (BDD) comme cathode a été utilisée.(Cruz-gonzález et al., 2012) Le rendement de décoloration complète a atteint 95,9 % avec les conditions opératoires optimales de : densité de courant = 15 mA/cm^2 , la concentration d'AY-36 = 80 mg/L , la teneur en $\text{Fe}^{2+} = 0,3 \text{ mM}$ et le temps d'électrolyse = 50 min. Le même procédé a été utilisé par Wang et al (C. Wang et al., 2010) pour la dégradation des teintures réelles à l'aide d'une cathode en fibre de carbone activée. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'élimination de la DCO est de l'ordre de 75,2 % sous une densité de courant de $3,2 \text{ mA/cm}^2$ (Figure I.3c).
- D. Enfin, une dernière approche consiste à électrogénérer les deux réactifs Fenton où les deux espèces Fe^{2+} et H_2O_2 sont produites au sein d'un même réacteur électrochimique, par dissolution du fer à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode (Alvarez-Gallegos & Silva-Martínez, 2018;Teymori et al., 2020; Zhang et al., 2021) (Figure I.3d). Ces types de procédés sont appelés **procédés électro-Fenton (EF)**. Dans ce cas de Figure, d'autres alternatifs ont apparu par un appoint en ions ferriques Fe^{3+} de manière externe. Do et al. ont utilisé cette méthode pour éliminer le colorant bleu de méthylène, en utilisant des mousses métalliques recouvertes de magnétite comme cathode. Ils ont observé une efficacité d'élimination de 95,2 % à 50 ppm après 120 minutes d'électrolyse, et une efficacité d'élimination exceptionnelle de 99,8 % a été obtenue à 100 ppm après 60 minutes d'électrolyse.(May et al., 2017). D'autre part, cette méthode est utilisée pour la dégradation des solutions aqueuses de chlortoluron, en utilisant une cathode en feutre de carbone et une anode en platine. Les paramètres optimaux pour une efficacité de minéralisation maximale (taux d'élimination du COT de 98 %) ont été obtenus après 8 h de traitement à l'aide d'un concentration initiale de chlortoluron de $0,125 \text{ mM}$ et un courant appliqué de 300 mA (Abdessalem et al., 2008).

Le choix d'un mode de production dépendra des contraintes opérationnelles, économiques et environnementales spécifiques à chaque application. L'objectif final reste d'assurer un apport contrôlé et optimisé des réactifs clés de la réaction de Fenton pour maximiser la production des radicaux oxydants.

I.4. PROCÉDE ELECTRO-FENTON

Contrairement aux procédés Fenton assistés par électrochimie qui font appel à l'introduction des réactifs Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) de l'extérieur, le procédé électro-Fenton produit ces espèces in situ sans ajout de produits chimiques intermédiaires (figure I.4) (KOURDALI, 2015). Les ions ferreux (Fe^{2+}) sont générés par l'oxydation électrochimique d'une anode sacrificielle en fer métallique (Maamar et al., 2023). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est également formé par réduction cathodique de l'oxygène dissous (Hien et al., 2022). Ces deux réactifs réagissent ensuite selon la réaction Fenton classique pour produire les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) fortement oxydants, responsables de la dégradation des polluants organiques. Ces radicaux hydroxyles dégradent et oxydent ensuite les polluants organiques présents dans l'eau usée, les transformant en composés plus simples ou les minéralisant complètement en CO_2 et H_2O (Mohammadi et al., 2018).

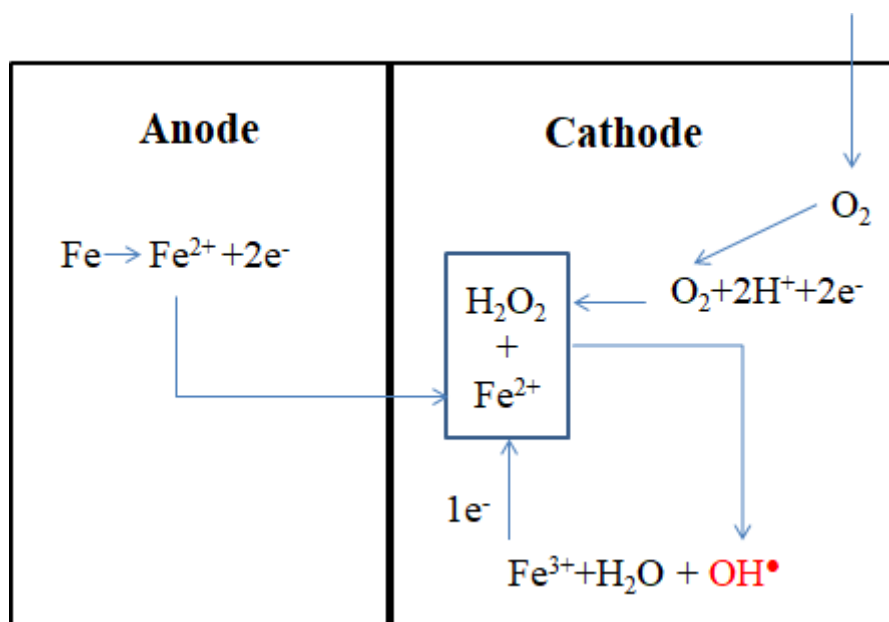


Figure I.4 : Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.

En parallèle, à la cathode, les ions ferriques (Fe^{3+}) formés sont réduits électrochimiquement en ions ferreux, permettant ainsi la régénération continue du catalyseur de fer (Maamar et al., 2023).

L'efficacité d'une réaction EF repose principalement sur cette production continue de radicaux hydroxyles (HO^\bullet) par une présence continue (K. M. Nair et al., 2021) du peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur tel que les ions ferreux (Fe^{2+}) ou ferriques (Fe^{3+}).

Vu les nombreux avantages du procédé Electro-Fenton, dont nous citons ci-dessous, ce procédé s'est révélé efficace, pour traiter divers types d'eaux usées contenant des polluants organiques récalcitrants comme les colorants, phénols, pesticides, produits pharmaceutiques et autres composés difficilement biodégradables (Fdez-Sanromán et al., 2023).

I.4.1. Avantage et inconvénient du procédé Electro-Fenton

En plus de l'avantage principal du procédé Electro-Fenton, qui réside dans la régénération in-situ des réactifs Fenton. Ce procédé présente d'autres avantages qui sont :

1. L'élimination des opérations annexes, procédé de traitement de la boue et l'opération du transport et du stockage du peroxyde d'hydrogène (Chmayssem, 2023).
2. La réduction du coût opérationnel en éliminant les appoints et les opérations annexes (Chmayssem, 2023).
3. La régénération électrochimique du catalyseur et la génération des radicaux oxydants à pression et température ambiantes (Siagh-Ferrag, 2014), ce qui évite la nécessité d'installations de réacteurs compliquées,
4. La possibilité d'associer ce procédé à d'autres procédés, tels que les UV, les ultrasons et le traitement biologique (Siagh-Ferrag, 2014).
5. La réduction de l'impact environnemental grâce à l'utilisation des réactifs simples et sans danger pour l'environnement. De plus, les produits finaux issus de la minéralisation des polluants organiques tels que l'eau, le dioxyde de carbone, les ions minéraux, les acides carboxyliques et les hydroxydes ferriques ne sont pas considérés comme polluant supplémentaire (MEGHLOUI, 2022).

Le Procédé Electro-Fenton possède, aussi, des inconvénients que nous citons ci-dessous :

1. Un premier point négatif réside dans les coûts énergétiques associés à l'utilisation d'un système électrochimique. Maintenir un courant électrique constant pour générer les réactifs ferreux et le peroxyde d'hydrogène de manière électrolytique nécessite une consommation d'énergie non négligeable.
2. Ensuite, le matériau des électrodes subit une dégradation au fil du temps. L'anode en fer se dissout progressivement et doit être remplacée régulièrement. La cathode peut aussi s'encrasser ou se corroder, limitant ses performances.
3. De plus, ce procédé n'opère de manière optimale que dans une fenêtre de pH relativement restreinte, souvent acide, pour éviter la précipitation du fer (MEGHLOUI, 2022). Un ajustement du pH peut s'avérer indispensable.
4. La présence d'agents complexants ou chélateurs dans le milieu réactionnel représente aussi un frein. Ces molécules peuvent piéger les ions ferriques et empêcher leur régénération en ions ferreux catalytiques (Panizza & Cerisola, 2009).
5. Pour une production efficace de peroxyde d'hydrogène à la cathode, une concentration suffisante en oxygène dissous dans la solution est primordiale. Un bullage d'air externe peut s'avérer nécessaire (Chmayssem, 2023).
6. Enfin, les conditions hydrodynamiques du réacteur sont critiques. Une agitation adéquate doit être assurée pour favoriser les transferts de matière et éviter l'encrassement des électrodes (LOUNIS, 2017).

En étudiant les inconvénients, la majorité des points cités ont une relation avec les paramètres opérationnels du procédé. Donc, des optimisations technologiques sont requises pour tirer le meilleur parti de cette technique de traitement électrochimique avancée des eaux usées.

I.4.2. Facteurs expérimentaux influençant le procédé Electro-Fenton

L'efficacité du procédé Electro-Fenton est influencée par plusieurs paramètres de fonctionnement qui doivent être soigneusement prises en compte et optimisées (Karabacakoglu & Karaduman, 2023). Ces variables incluent le pH, l'intensité du courant appliqué, le type d'électrode utilisé, la conductivité, la nature de l'électrolyte, La température, les concentrations de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de fer réduit et la concentration initiale du polluant (Dia et al., 2021). La compréhension et le contrôle de ces paramètres sont

essentiels pour maximiser l'efficacité du procédé Fenton dans le traitement des eaux usées. Ces paramètres seront brièvement discutés en ce qui concerne l'ampleur de leur impact.

A. pH du milieu :

Le pH représente un paramètre opératoire majeur dans le procédé EF en raison de son impact sur la spéciation chimique des différentes espèces en solution (He & Zhou, 2017), en particulier celles impliquant le fer. Plusieurs aspects liés au pH doivent être considérés.

1. Tout d'abord, le pH conditionne la solubilité et la réactivité des ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+}). (May et al., 2017) En milieu acide ($\text{pH} < 3$), ces deux formes de fer existent ou co-existent sous forme d'ions libres solubles Fe^{3+} et Fe^{2+} . À ces pH acides, la réaction de Fenton, produisant les radicaux hydroxyles, est favorisée (Dia et al., 2021) (Marlina, 2019).
2. Cependant, lorsque le pH augmente au-delà de 3-4, les ions Fe^{3+} commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Azri & Zerouali, 2012). Cette précipitation perturbe le cycle redox du fer entre Fe^{3+} et Fe^{2+} et inhibe donc le processus d'oxydation. (AZRI, 2015).
3. De plus, la nature des complexes ferriques en solution varie avec le pH, impactant leur réactivité vis-à-vis des réducteurs comme H_2O_2 . À pH acide, les complexes $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (LOUNIS, 2017) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ prédominants sont plus facilement réduits que les complexes $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ présents en milieu basique.
4. Le pH influe également sur les équilibres acide-base du peroxyde d'hydrogène et la stabilité de cette espèce clé pour la production des radicaux HO^\bullet . En milieux acides, H_2O_2 est stable mais se décompose rapidement à pH basique.
5. Dans les procédés électro-Fenton, un pH initialement acide (2-4) est donc préférable pour limiter la précipitation du fer, préserver H_2O_2 et favoriser la réaction de Fenton (He & Zhou, 2017). Cependant, l'électro-génération de H_2O_2 à la cathode conduit généralement à une acidification du milieu au cours du traitement (Zhang et al., 2021). C'est pourquoi des configurations à double compartiment couplés, avec une cathode séparée produisant des ions OH^- pour tamponner le pH, sont souvent employées. Le transfert de ces ions OH^- vers le compartiment principal permet de maintenir un pH optimal pour l'oxydation tout au long du procédé.

6. Enfin, le pH peut aussi influencer d'autres équilibres comme la dissolution du fer à l'anode, la cinétique de dégradation des composés organiques, ou encore la spéciation finale des produits de réaction (P. V. Nidheesh et al., 2023).

B. Nature des électrodes

Les matériaux constituant l'anode et la cathode revêtent une importance capitale, car ils conditionnent les réactions électrochimiques clés à l'origine de la production des réactifs de Fenton (He & Zhou, 2017). Certains matériaux peuvent présenter une instabilité chimique qui peut limiter le transfert de masse et avoir un impact sur les performances des procédés électrochimiques.

1. Concernant l'anode, elle est généralement composée de fer métallique et ses alliages (fer doux ou fonte) jouant un rôle d'électrode sacrificielle (Maamar et al., 2023). Sa composition, sa structure cristalline ainsi que son état de surface vont déterminer la vitesse à laquelle le fer se dissout pour libérer les ions ferreux Fe^{2+} indispensables à la réaction d'oxydation. Des revêtements spécifiques permettent de moduler et contrôler cette dissolution anodique. D'autres matériaux anodiques comme certains oxydes métalliques (PbO_2 , SnO_2) possèdent la propriété supplémentaire de pouvoir également générer du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par oxydation de l'eau (Chmayssem, 2023).
2. Du côté de la cathode, différents matériaux inertes et conducteurs sont utilisés, tels que le graphite, le carbone vitreux réticulé, le carbone PTFE, le feutre de carbone, l'éponge de carbone ou encore des électrodes à diffusion d'air (Dia et al., 2021) qui sont connues pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques. Leur rôle est double: assurer d'une part la réduction des ions ferriques Fe^{3+} en Fe^{2+} pour régénérer le catalyseur ferrique, et d'autre part permettre la réduction du dioxygène dissous en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (BELBEL, 2023). L'efficacité de ces réactions cathodiques dépend grandement des propriétés de surface comme l'aire active, la porosité et la mouillabilité. Les cathodes à diffusion d'air favorisent un apport accru en oxygène à l'interface pour augmenter la production de H_2O_2 . Dans certaines configurations spécifiques, une cathode consommable peut même être utilisée pour générer des ions hydroxyde OH^- et ainsi tamponner le pH du milieu réactionnel. Enfin, des matériaux cathodiques innovants comme les nanotubes de carbone ou le graphène

dopé à l'azote ont montré des activités électro-catalytiques accrues pour ces réactions de réduction clés.

C. Distance inter-électrodes

La distance séparant l'anode et la cathode est un paramètre géométrique clé qui influence les transferts de masse et la distribution des espèces électroactives au sein du réacteur électro-Fenton (He & Zhou, 2017; Karabacakoglu & Karaduman, 2023).

Une faible distance inter-électrodes facilite le transport des ions ferreux (Fe^{2+}) de l'anode vers la cathode où ils sont régénérés en Fe^{3+} . Cela permet de maintenir une concentration élevée en espèces fer actives pour la réaction de Fenton. Aussi, la réduction de l'écart entre les électrodes engendre une réduction de la chute ohmique à travers l'électrolyte, ce qui se traduit par une diminution proportionnelle de la tension cellulaire et de la consommation énergétique (Shokri & Fard, 2022). Cependant, un rapprochement trop important peut conduire à un appauvrissement rapide en Fe^{2+} à la cathode et une accumulation de Fe^{3+} à l'anode, réduisant les cinétiques d'oxydation (Dia et al., 2021).

A l'inverse, l'utilisation d'une grande distance inter électrodes dans le réacteur E-F favorise la diffusion des ions H^+ depuis la cathode vers l'anode, contrebalançant ainsi l'acidification du milieu anodique. Cela permet de maintenir un pH optimal pour éviter la précipitation des hydroxydes ferriques. De plus, pour une certaine distance critique, un régime d'écoulement laminaire établi entre les électrodes améliore le transport convectif des réactifs et la distribution des gradients de concentration. Cependant, une distance excessive conduit à une résistance ohmique plus élevée et une chute de potentiel importante, nécessitant une surtension accrue pour maintenir la même densité de courant (Dia et al., 2021).

Plusieurs études ont montré l'existence d'une distance optimale, typiquement entre 1 et 2,5 cm selon la configuration du réacteur, permettant de maximiser l'efficacité du procédé électro-Fenton (Dia et al., 2021). Cette distance optimale dépend de nombreux autres paramètres comme la densité de courant appliquée, la géométrie des électrodes, le régime d'agitation ou encore la présence d'un compartiment séparé pour le contrôle du pH.

D. Intensité du courant

L'effet de l'intensité du courant sur le procédé d'oxydation électrochimique Fenton (procédé Electro-Fenton) est le facteur le plus important dans le contrôle de la vitesse de la réaction au sein du réacteur électrochimique (Shokri & Fard, 2022). En effet, une

augmentation de l'intensité du courant entraîne une augmentation de la production d'ions ferreux (Fe^{2+}) à l'anode, qui réagissent ensuite avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour former les radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton (I.7) (Sirés et al., 2014) et, par conséquent, une meilleure dégradation des polluants organiques (Dia et al., 2021; Gao et al., 2020).

Cependant, au-delà d'une certaine intensité de courant, l'efficacité du procédé peut diminuer en raison de la formation accrue de sous-produits indésirables et parasites telles que l'oxydation du peroxyde d'hydrogène en oxygène et la réduction des ions H^+ en hydrogène H_2 , ce qui entraîne une diminution du taux de production des radicaux hydroxyles (Zhou & Oturan, 2016).

Il est donc crucial de trouver un compromis entre l'intensité du courant et l'efficacité d'oxydation, car une intensité trop faible ne permettra pas une production suffisante de radicaux hydroxyles, tandis qu'une intensité trop élevée pourrait entraîner une consommation excessive d'énergie et une perte d'efficacité due aux réactions parasites (Zhou & Oturan, 2016).

De ce fait, quelques études ont indiqué que le courant ne devrait pas être supérieur à 0.4 A, alors que d'autres indiquaient que la valeur limite axiale devrait être égale à 2 A.

E. Electrolyte

L'électrolyte utilisé dans le procédé Electron Fenton joue un rôle crucial dans l'efficacité de ce procédé de traitement des eaux usées. Le choix judicieux de l'électrolyte support peut influencer le transfert des électrons et des charges ioniques lors de l'électrolyse, la conductivité de la solution, la stabilité des espèces réactives et, par conséquent, l'efficacité globale du procédé (He & Zhou, 2017, Marlina, 2019).

L'électrolyte support sert principalement à augmenter la mobilité des ions dans la solution aqueuse, ce qui améliore nettement la conductivité électrique. Les électrolytes couramment utilisés dans le procédé Electron Fenton sont les sels inorganiques, tels que le sulfate de sodium (Na_2SO_4), les chlorures de sodium (NaCl) et de potassium (KCl), les sulfates de fer (FeSO_4) et de magnésium (MgSO_4), le nitrate de sodium (NaNO_3) et le perchlorate de sodium (NaClO_4) (Marlina, 2019; He & Zhou, 2017; Shokri & Fard, 2022).

La nature de l'électrolyte peut influencer la production des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$), qui sont les principaux oxydants dans le procédé Electron Fenton. Par exemple, l'utilisation de

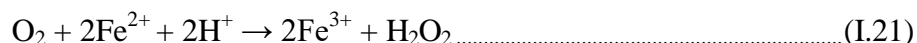
chlorure de sodium (NaCl) peut conduire à la formation d'acide hypochloreux (HClO) et de radicaux chlore (Cl•), qui peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles et réduire leur disponibilité pour l'oxydation des polluants organiques (Sirés & Brillas, 2012; He & Zhou, 2017).

En revanche, l'utilisation de sulfate de fer (FeSO₄) comme électrolyte présente l'avantage de fournir directement les ions ferriques (Fe³⁺) nécessaires à la réaction de Fenton, éliminant ainsi le besoin d'une source externe de fer. De plus, les ions sulfate (SO₄²⁻) issus de la dissociation du sulfate de fer peuvent favoriser la formation de radicaux sulfate (SO₄^{•-}) qui ont également un pouvoir oxydant et peuvent contribuer à la dégradation des polluants organiques.

Cependant, une concentration trop élevée d'électrolyte peut également avoir un effet néfaste sur le procédé (He & Zhou, 2017), en raison de la formation accrue d'espèces radicalaires indésirables ou de la précipitation des sels métalliques, qui peut diminuer l'efficacité du procédé et entraîner des problèmes opérationnels. (Panizza & Cerisola, 2009)

F. Taux de barbotage d'oxygène

Le barbotage d'oxygène permet d'augmenter la concentration en oxygène dissous dans la solution, ce qui favorise la formation des radicaux hydroxyles (HO•) hautement réactifs responsables de l'oxydation des polluants organiques (He & Zhou, 2017; Shokri & Fard, 2022). Lors du procédé Electron Fenton, l'oxygène dissous réagit avec les ions ferreux (Fe²⁺) issus de l'oxydation du fer et de la réduction des ions ferriques (Fe³⁺) à la cathode, selon la réaction suivante:



Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ainsi formé réagit ensuite avec les ions ferreux pour générer les radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton (I.7).

Un taux de barbotage d'oxygène élevé augmente la concentration en oxygène dissous, favorisant ainsi la production de peroxyde d'hydrogène (Shokri & Fard, 2022) et, par conséquent, la formation de radicaux hydroxyles. Cependant, un excès d'oxygène peut également entraîner la formation de radicaux anion superoxyde (O₂^{•-}), qui peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles et réduire leur disponibilité pour l'oxydation des polluants (Panizza & Cerisola, 2009).

De plus, un taux de barbotage trop élevé peut provoquer une agitation excessive de la solution, ce qui peut entraîner la décomposition prématurée des radicaux hydroxyles et réduire leur temps de vie.

Plusieurs études ont mis en évidence l'importance du taux de barbotage d'oxygène sur l'efficacité du procédé Electron Fenton (Patel et al., 2019). Il a été démontré que l'oxydation électrochimique de la demande chimique en oxygène (DCO) est fortement liée à la production de peroxyde d'hydrogène à la cathode, laquelle dépend de la concentration d'oxygène dissous. Dans certaines expériences, la solubilité maximale de l'oxygène dans les eaux usées a été presque atteinte avec un débit d'oxygène de 100 mL/min. Cependant, au-delà d'un certain seuil de barbotage, l'efficacité de décoloration est demeurée pratiquement inchangée, même avec une augmentation du débit d'oxygène (Panizza & Cerisola, 2009). Ces résultats suggèrent que la décoloration commence à être limitée par la cinétique de production de peroxyde d'hydrogène lorsque le taux de barbotage dépasse une certaine valeur critique. Des observations similaires ont été rapportées pour l'élimination de la DCO, où l'efficacité du procédé n'a plus été améliorée au-delà d'un débit d'injection d'oxygène de 150 L/min. (He & Zhou, 2017; Marlina, 2019)

Le taux de barbotage optimal dépend également de la configuration du réacteur et des conditions opératoires spécifiques, telles que la géométrie des électrodes, le débit d'alimentation des eaux usées et la concentration des polluants organiques cibles (Sirés & Brillas, 2012).

G. Température

La température d'un système réactionnel est un paramètre essentiel car elle est étroitement liée aux vitesses de réaction et la stabilité des espèces réactives. Une température appropriée peut améliorer l'efficacité du procédé en favorisant la formation des radicaux hydroxyles (OH[•]) et en augmentant leur réactivité (LOUNIS, 2017).

À des températures plus élevées, la solubilité de l'oxygène dans l'eau diminue, ce qui peut limiter la production de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à la cathode (C. T. Wang et al., 2008; Zazou, 2015). Cependant, cette diminution est généralement compensée par l'augmentation de la cinétique des réactions d'électro-réduction de l'oxygène et de la réaction de Fenton (I.7).

En effet, la décomposition thermique du H_2O_2 se produit à des températures élevées à $50^\circ C$ (BELBEL, 2023). De plus, du fait que la décomposition du H_2O_2 est accélérée aux valeurs de pH basiques, l'augmentation de la température entraîne un déplacement du pH optimal vers des valeurs acides. En fait, une étude a rapporté une température optimale de $30^\circ C$, tandis qu'une autre étude a montré que l'efficacité de la dégradation n'est pas affectée pour une température entre de 20 à $40^\circ C$ (Sirés & Brillas, 2012 ;Panizza & Cerisola, 2009a).

L'utilisation efficace du peroxyde d'hydrogène diminue en raison de la décomposition accélérée du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène (C. T. Wang et al., 2008). Cependant des constantes de vitesse en relation avec la température, on s'attend à ce que l'augmentation de la température conduise à une génération plus élevée de radicaux hydroxyles à partir de l'augmentation de la concentration de $Fe(OH)^{2+}$ produit. Dans une autre étude, la minéralisation complète du diclofénac a été obtenue lorsque les expériences ont été réalisées à $50^\circ C$.

De plus, sur la base de la théorie d'Arrhenius, une température plus élevée augmente la constante de vitesse de la réaction entre les radicaux hydroxyles et les polluants organiques, accélérant ainsi leur dégradation. Cependant, une température trop élevée peut également entraîner une décomposition prématurée des radicaux hydroxyles et réduire leur durée de vie, ce qui diminue leur disponibilité pour l'oxydation des polluants (LOUNIS, 2017).

Il convient également de noter que la température peut affecter la formation de sous-produits indésirables, tels que les ions chlorure et les radicaux chlore, lorsque des électrolytes contenant des ions chlorure sont utilisés.

H. Concentration

La concentration initiale des polluants organiques dans les eaux usées ainsi que la concentration des réactifs Fenton dans la cellule électrochimique sont des facteurs importants qui influencent l'efficacité du procédé Electron Fenton (Monteil et al., 2018).

H.1. Concentration initiale de polluants

Cette concentration détermine la charge de polluants à traiter et, par conséquent, la quantité de radicaux hydroxyles (HO^\cdot) nécessaires pour leur dégradation complète.

Lorsque la concentration initiale de polluants est faible, une quantité relativement faible de radicaux hydroxyles est nécessaire pour leur oxydation. Dans ces conditions, le procédé

Electron Fenton peut être très efficace, avec des taux de dégradation élevés et une consommation d'énergie modérée.

Cependant, à mesure que la concentration initiale de polluants augmente, une quantité plus importante de radicaux hydroxyles est requise pour leur oxydation complète (LOUNIS, 2017). Si cette quantité n'est pas suffisante, les polluants peuvent entrer en compétition pour les radicaux hydroxyles disponibles, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du procédé.

De plus, à des concentrations élevées de polluants, les sous-produits de dégradation formés peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles, réduisant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation des polluants initiaux (Panizza & Cerisola, 2009). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de "piégeage des radicaux".

Par conséquent, une concentration initiale de polluants trop élevée peut nécessiter une augmentation significative de la durée du traitement, de l'intensité du courant électrique et de la quantité d'oxygène barboté pour générer suffisamment de radicaux hydroxyles et atteindre une dégradation complète des polluants. Dans ce cas de Figure, une stratégie courante consiste à diluer les eaux usées très concentrées ou à procéder à un traitement préliminaire pour réduire la charge de polluants avant le traitement par Electron Fenton (Sirés & Brillas, 2012).

H.2. Concentration des réactifs Fenton

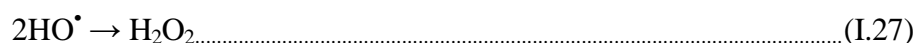
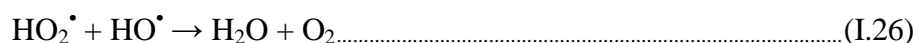
La concentration des réactifs de Fenton, c'est-à-dire les ions ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), joue un rôle crucial dans l'efficacité du procédé Electro-Fenton pour le traitement des eaux usées (Shokri & Fard, 2022). Ces réactifs sont les précurseurs des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), qui sont les principaux oxydants responsables de la dégradation des polluants organiques.

La concentration en ions ferreux ou en ions ferriques détermine la quantité de radicaux hydroxyles pouvant être générée via la réaction de Fenton (I.7). Une concentration plus élevée d'espèces de fer améliore la force ionique de la solution, ce qui se traduit par une amélioration de l'efficacité du courant dans un système électro-Fenton. (He & Zhou, 2017). Cependant, les ions ferreux dans la solution, lorsqu'ils sont présents en excès, ils pourraient consommer les radicaux hydroxyles et affecter l'étendue de la dégradation. L'interprétation plausible est donnée par une réaction compétitive entre les radicaux hydroxyles et les ions ferreux, ce qui pourrait diminuer la concentration des radicaux hydroxyles comme dans l'Eq (I.17) (Shokri &

Fard, 2022). De plus, un excès d'ions ferriques peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de fer, ce qui peut perturber le fonctionnement du procédé.

Par contre, une concentration trop faible en ions ferreux limitera la production de ces radicaux oxydants, réduisant ainsi l'efficacité du procédé (Al-Khafaji & Mohammed, 2019). Ce cas de Figure est limité dans le procédé EF, car l'électro-régénération des Fe^{2+} est assurée par oxydation du fer et par réduction des ions Fe^{3+} .

Quant au peroxyde d'hydrogène, sa concentration doit être optimisée pour assurer une production adéquate de radicaux hydroxyles tout en évitant un gaspillage de ce réactif. Une concentration insuffisante en H_2O_2 limitera la formation des radicaux, tandis qu'un excès peut conduire à la formation de sous-produits indésirables, tels que les radicaux hydroperoxyde (HO_2^\bullet) comme dans Eq (I.16) (Shokri & Fard, 2022) et les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), qui peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles et réduire leur disponibilité (Panizza & Cerisola, 2009).



Il est généralement recommandé d'utiliser un rapport molaire optimal entre le fer et le peroxyde d'hydrogène, afin d'assurer une utilisation efficace des deux réactifs tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables.

I. Agent complexant

Les agents complexants sont des composés chimiques capables de former des complexes avec les ions métalliques, tels que les ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+}), qui jouent un rôle clé dans le procédé Electron Fenton. La présence de ces agents complexants dans les eaux usées peut avoir un impact significatif sur l'efficacité du procédé.

L'un des effets les plus importants des agents complexants est leur capacité à séquestrer les ions ferriques et ferreux, les rendant ainsi indisponibles pour participer à la réaction de Fenton (I.11) et à la régénération des ions ferreux à partir des ions ferriques (Panizza & Cerisola, 2009). Cette séquestration réduit la concentration effective des ions fer disponibles pour la formation des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), ce qui diminue l'efficacité du procédé d'oxydation.

De plus, certains agents complexants peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles, réduisant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation des polluants organiques (Panizza & Cerisola, 2009). Cette réaction de "piégeage" des radicaux contribue à une diminution supplémentaire de l'efficacité du procédé Electron Fenton.

Cependant, il convient de noter que l'effet des agents complexants peut varier en fonction de leur nature chimique et de leur affinité pour les ions fer. Par exemple, les agents complexants faibles, tels que l'acide oxalique, peuvent faciliter la régénération des ions ferriques à partir des ions ferreux ou le contraire, favorisant ainsi la production de radicaux hydroxyles (Sirés & Brillas, 2012).

Pour contrer les effets néfastes des agents complexants, plusieurs stratégies peuvent être envisagées, telles que l'ajustement du pH de la solution pour favoriser la dissociation des complexes ou l'utilisation d'une concentration plus élevée de réactifs de Fenton pour compenser la séquestration des ions fer.

En conclusion, la présence d'agents complexants dans les eaux usées peut représenter un défi pour le procédé Electron Fenton, en réduisant la disponibilité des ions fer et en piégeant les radicaux hydroxyles. Une évaluation préalable de la nature et de la concentration des agents complexants présents est donc essentielle pour optimiser les conditions opératoires et maximiser l'efficacité du procédé.

J. Temps de traitement

Conformément à la loi Faraday, le temps d'électrolyse dans EF processus affecte le taux d'ions métalliques libérés dans le système. Une durée de traitement adéquate est essentielle pour assurer une dégradation efficace des polluants organiques présents dans les eaux usées (Zhou & Oturan, 2016).

Dans les premiers stades du procédé, une augmentation du temps de traitement favorise la production de radicaux hydroxyles (HO•) hautement réactifs via la réaction de Fenton (I.7). Ces radicaux sont les principaux agents oxydants responsables de la dégradation des polluants organiques. Par conséquent, un temps de traitement plus long permet une meilleure oxydation des polluants organiques initiaux (Al-Khafaji & Mohammed, 2019).

Cependant, au fur et à mesure que le traitement progresse, les polluants organiques sont progressivement dégradés en sous-produits de dégradation, dont certains peuvent être plus résistants à l'oxydation que les composés initiaux. Dans ces conditions, un temps de

traitement prolongé peut être nécessaire pour assurer une minéralisation complète des sous-produits en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques.

D'autre part, un temps de traitement excessivement long peut entraîner une consommation inutile d'énergie et de réactifs, ce qui peut augmenter les coûts d'exploitation et diminuer l'efficacité économique du procédé (Sirés & Brillas, 2012). De plus, une exposition prolongée aux radicaux hydroxyles, peut également favoriser la formation de sous-produits indésirables, tels que les acides carboxyliques réfractaires ou les composés chlorés dans le cas d'eaux usées contenant des ions chlorure.

K. Paramètres hydrodynamiques

L'un des principaux effets des paramètres hydrodynamiques, tels que la vitesse d'écoulement, le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) et le mode d'agitation concerne le transfert de masse des réactifs et des polluants vers les électrodes, ainsi que la distribution des espèces réactives dans le réacteur (LOUNIS, 2017).

Un régime d'écoulement turbulent ou une agitation adéquate peut favoriser le transfert de masse et améliorer la distribution des réactifs et des polluants, augmentant ainsi les taux de réaction et l'efficacité globale du procédé (BELBEL, 2023).

De plus, une vitesse d'écoulement élevée peut réduire la formation de dépôts sur les électrodes, ce qui permet de maintenir une surface active maximale pour les réactions électrochimiques et d'éviter une diminution de l'efficacité du procédé au fil du temps (Panizza & Cerisola, 2009).

Cependant, une agitation trop vigoureuse ou une vitesse d'écoulement excessive peut également avoir des effets néfastes. Par exemple, un régime d'écoulement trop turbulent peut entraîner une décomposition prématurée des radicaux hydroxyles (HO•) formés, réduisant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation des polluants (Sirés & Brillas, 2012). De même, une agitation excessive peut favoriser la formation de bulles d'air, ce qui peut diminuer la conductivité électrique de la solution et perturber le transfert d'électrons aux électrodes.

I.5. APPLICATION DU PROCEDE ELECTRO-FENTON AUX EAUX USEES INDUSTRIELLES

Il a prouvé que la technique EF est très efficace pour minéraliser de nombreux composés organiques toxiques, tels que les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques et d'autres. Les diverses applications du procédé d'Electro- Fenton sont :

I.5.1. Industrie pharmaceutique

Le procédé Electron Fenton trouve une application particulièrement intéressante dans le traitement des eaux usées issues de l'industrie pharmaceutique en raison de la grande variété de produits chimiques utilisés dans la fabrication de médicaments, ce qui conduit à des eaux usées de composition variable et à des fluctuations de concentrations de polluants. Malgré leurs concentrations relativement faibles, allant de ng/L à µg/L (Patel et al., 2019). Ces effluents souvent chargés en composés organiques récalcitrants, tels que les antibiotiques, les analgésiques, les anti-inflammatoires et les stéroïdes aboutissent généralement à des effluents riches en DBO, DCO et MES à un pH compris entre 1 et 11. Ces produits chimiques sont non seulement réfractaires mais inhibent également de manière significative les processus de traitement biologique conventionnels. Pour cette raison, conventionnel les méthodes sont généralement inappropriées pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques (Yang et al., 2019).

L'efficacité du procédé Electron-Fenton pour la dégradation des antibiotiques a été démontrée dans de nombreuses études. Par exemple, Sires et al. (Sirés et al., 2014) ont étudié la dégradation de plusieurs (tétracycline, oxytétracycline, chlortétracycline et doxycycline) par ce procédé. Ils ont observé une dégradation complète de ces composés après un temps de traitement relativement court, avec une minéralisation allant jusqu'à 70% pour certains antibiotiques. Alors que, Oturan et al. ont observé une dégradation complète de l'Amoxicilline après seulement 5 minutes de traitement par Electron-Fenton, avec une minéralisation d'environ 90% (Patel et al., 2019). Cependant, la dégradation des produits de transformation a nécessité un temps de traitement plus long. De même, Sopaj et al. ont étudié l'oxydation électrochimique du sulfaméthoxazole, un antibiotique couramment utilisé, par le procédé Electron Fenton avec carbone sponge cathode. Ils ont constaté une dégradation rapide du sulfaméthoxazole, avec une dégradation de TOC de plus de 80 % après 8 heures de traitement (Sopaj et al., 2019). Cependant, ils ont également mis en évidence la formation de sous-produits chlorés indésirables en raison de la présence d'ions chlorure dans les eaux usées.

Les analgésiques et anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme le paracétamol, l'ibuprofène, diclofénac et le kétoprofène sont également présents dans ces effluents (Patel et al., 2019).

Feng et al. ont étudié l'élimination du kétoprofène par le procédé Electron Fenton avec Pt (EF-Pt) et BDD (EF-BDD), et ont constaté une dégradation complète du composé après 50 min d'électrolyse pour une intensité de courant de 100 mA et 30 min pour les deux anodes. Par contre, pour une intensité de courant de 500–2 000 et 500mA et respectivement, dans la cellule EF-Pt. Et EF-BDD (Feng et al., 2014). De même, Shi et al. ont étudié la dégradation de l'ibuprofène par Electro-Fenton en utilisant une cathode à diffusion de gaz a pH = 3. Ils ont constaté que près de 95% du composé initial avait été dégradé après une durée de traitement de 150 minutes (Shi et al., 2021).

La présence de composés organiques complexes tels que les stéroïdes et les hormones dans les eaux usées pharmaceutiques peut représenter un défi supplémentaire. Naimi et al. (Naimi et al, 2012) ont montré que le procédé Electron Fenton permettait une dégradation totale de 17 β -Estradiol (hormone stéroïdienne) après 40 minutes de traitement. Yang et al. ont étudiées la dégradation et la minéralisation de l'imatinib par le procédé EF en utilisant une cathode en feutre de carbone modifiée au graphène par rapport à une cathode en feutre de carbone brut (CF). La minéralisation complète de le compose a été obtenue après 8 h de traitement avec une cathode CF modifiée au graphène alors que seulement 75 % d'élimination du COT a été obtenue avec une cathode CF brute dans les mêmes conditions de fonctionnement (Yang et al., 2019).

Cependant, l'efficacité du procédé Electron Fenton peut être affectée par la présence de certains composés dans les eaux usées pharmaceutiques, tels que les agents complexants (EDTA, acides carboxyliques, etc.) qui peuvent séquestrer les ions ferriques et ferreux, limitant ainsi la formation des radicaux hydroxyles (Panizza & Cerisola, 2009). De même, la présence d'ions chlorure peut favoriser la formation de sous-produits chlorés indésirables, comme mentionné précédemment.

L'optimisation des conditions opératoires est cruciale pour maximiser l'efficacité du procédé dans ces applications. Cela peut inclure l'ajustement du pH, de la concentration en réactifs de Fenton, de la température, de l'intensité du courant électrique et des paramètres hydrodynamiques. De plus, une étape de pré-traitement par coagulation-floculation ou

adsorption sur charbon actif peut être envisagée pour réduire la charge en polluants avant le traitement par Electron Fenton (Hai et al., 2018).

La formation de sous-produits indésirables, tels que les composés chlorés, les acides carboxyliques réfractaires ou les produits de transformation potentiellement toxiques, est une préoccupation majeure dans le traitement des eaux usées pharmaceutiques. Une surveillance étroite de ces sous-produits et l'étude de leur toxicité sont nécessaires pour évaluer l'impact environnemental global du procédé (M. A. Oturan & Aaron, 2014).

L'un des avantages clés du procédé Electron Fenton pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques réside dans sa capacité à dégrader non seulement les composés organiques initiaux, mais aussi leurs produits de transformation et leurs métabolites, qui peuvent être tout aussi toxiques que les composés parents. Cela permet d'éviter le simple transfert de la pollution d'un compartiment environnemental à un autre.

En somme, le procédé Electron Fenton s'avère être une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie pharmaceutique, grâce à sa capacité à dégrader efficacement une large gamme de polluants organiques récalcitrants. Cependant, une optimisation judicieuse des conditions opératoires est nécessaire pour maximiser son efficacité et minimiser la formation de sous-produits indésirables.

I.5.2. Industrie agriculture

Le procédé Electron Fenton trouve également une application pertinente dans le traitement des eaux usées issues de l'industrie agricole. Ces effluents sont souvent chargés en composés organiques réfractaires, tels que les produits phytosanitaires, les pesticides, les antibiotiques utilisés en aquaculture et les résidus de produits vétérinaires, qui peuvent être difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées.

L'efficacité du procédé Electron Fenton pour la dégradation de ces polluants agricoles a été démontrée dans plusieurs études. Par exemple, Zazou ont étudié la dégradation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique par le procédé Electron-Fenton utilisant une anode en BDD. Ils ont observé un taux de minéralisation de 97 % après un traitement de 4 heures (Zazou, 2015).

Trois types de pesticides, à savoir le carbofuran, le chlortoluron et la bentazone, sont traités simultanément pour prouver le niveau d'efficacité du traitement Electro-Fenton. Après un traitement de 8 heures, il est possible d'atteindre une réduction du COT de 98 %, 94 % et

92 % pour le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone, respectivement dans des conditions de pH = 3, I = 300 mA de courant avec une anode en BDD (Kesraoui-abdessalem, 2010).

L'utilisation de la technologie EF a permis d'éliminer l'ensemble des composés insecticides ainsi que l'organophosphate akarisida, monocrotophos (MCP), en moins de 5 min de traitement, environ 65 % du MCP a été complètement éliminé avec une concentration initiale de 300 mg/l. La dégradation rapide peut être attribuée à la présence de OH•, qui favorise l'accélération du processus d'oxydation afin que les composés contaminants puissent être mis de côté avec un temps de contact court (Marlina, 2019).

De même, Assassi et al (Assassi et al., 2021). ont évalué l'élimination de insecticide organophosphoré (phosmet) par le procédé Electron-Fenton. Ils ont constaté une dégradation efficace de ce composé, avec des taux de minéralisation allant jusqu'à 88% après 2 heures de traitement.

Electro-Fenton est également capable de dégrader et de minéraliser l'imazalil (fongicide largement) dans des conditions de pH = 3, I = 500 mA de courant avec une anode en BDD avec une efficacité de minéralisation jusqu'à 97 % après 4 heures (Zazou, 2015).

La formation de sous-produits indésirables, tels que les composés chlorés, les acides carboxyliques réfractaires ou les produits de transformation potentiellement toxiques, est une préoccupation majeure dans le traitement des eaux usées agricoles. Une surveillance étroite de ces sous-produits et l'étude de leur toxicité sont nécessaires pour évaluer l'impact environnemental global du procédé (M. A. Oturan & Aaron, 2014).

En somme, le procédé Electron Fenton offre un potentiel prometteur pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie agricole, mais son application nécessite une optimisation minutieuse des conditions opératoires, une évaluation approfondie des sous-produits formés et, éventuellement, une étape de pré-traitement pour garantir une dégradation efficace et respectueuse de l'environnement.

I.5.3. Industrie chimique

L'industrie chimique organique englobe une gamme diversifiée de produits, ce qui entraîne la génération d'eaux usées de compositions variées. Cependant, une caractéristique commune à ces eaux usées est la présence de matières organiques dont une partie importante est biodégradable. Par conséquent, les processus de traitement biologique jouent un rôle

central dans l'atténuation de la pollution de l'eau, tous les flux de déchets étant généralement dirigés vers un traitement biologique après un prétraitement approprié. Même si certains polluants, tels que les métaux lourds et le cyanure, peuvent être facilement traités à la source, le traitement des matières organiques toxiques constitue un défi de taille, nécessitant souvent des applications de traitement complexes telles que les POA.

Les polluants issus de l'industrie chimique comprennent les solvants chlorés, les colorants, les phénols et autres composés aromatiques, ainsi que divers intermédiaires et sous-produits de synthèse organique (Hai et al., 2018).

Des études ont démontré l'efficacité du procédé Electron Fenton pour l'élimination de divers solvants chlorés tels que le trichloroéthylène (TCE) et le tétrachloroéthylène (PCE) (M. A. Oturan & Aaron, 2014; Sirés & Brillas, 2012). Par exemple, Oturan et al. ont étudié la dégradation du TCE par le procédé Electron-Fenton et ont observé une minéralisation complète de ce composé après environ 6 heures de traitement.

Le procédé Electron-Fenton a également été appliqué avec succès à la dégradation de phénols et de composés aromatiques, qui sont des polluants courants dans les eaux usées industrielles.

En somme, le procédé Electron Fenton représente une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie chimique, grâce à sa capacité à dégrader efficacement une large gamme de polluants organiques récalcitrants. Cependant, son application nécessite une optimisation minutieuse des conditions opératoires, une évaluation approfondie des sous-produits formés et, éventuellement, une étape de pré-traitement pour garantir une dégradation efficace et respectueuse de l'environnement.

I.5.4. Industrie textile

L'industrie textile est particulièrement connue pour sa forte consommation d'eau ainsi que pour la quantité et la variété de produits chimiques utilisés au cours des différentes opérations (Hien et al., 2022). Les effluents de l'industrie textile peuvent contenir une variété de contaminants, tels que des colorants, des produits chimiques utilisés dans le processus de teinture, des agents de blanchiment, des métaux lourds, des solvants, des huiles et des graisses, des produits chimiques de finition, des agents de traitement de l'eau, des résidus de fibres et des produits chimiques de nettoyage. Ces contaminants peuvent être nocifs pour

l'environnement et la santé humaine s'ils ne sont pas correctement traités avant d'être rejetés dans les eaux usées (Karabacakoglu & Karaduman, 2023; Hien et al., 2022).

En ce qui concerne les colorants, le procédé Electron Fenton s'est également avéré efficace pour la décoloration et la dégradation de diverses classes de colorants, tels que les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et les colorants réactifs. (Tabaraki et al., 2023) Cependant, la minéralisation complète de ces composés peut nécessiter des temps de traitement prolongés en raison de la formation de sous-produits réfractaires. Quelque exemple d'application du traitement des effluents par le procédé EF dans l'industrie textile sont résumé ci-dessous :

Cruz-González (Cruz-gonzález et al., 2012) a rapporté que l'élimination du colorant Acid Yellow 36 (AY 36) par électro-Fenton atteignait 97,8 % et était opérée dans des conditions optimales suivantes : Anode et cathode en BBD avec une distance d'un centimètre entre elles, une concentration de l'électrolyte support de 0.05 M tandis que le débit d'air était 1 L/min, une densité de courant de 15 mA/cm², une concentration d'AY-36 de 80 mg/L, une teneur en Fe²⁺ de 0,3 mM et un temps d'électrolyse de 50 minutes.

L'élimination complète du colorant azoïque Rouge Alizarine avec une concentration de 200 mg/L a été réalisée par un procédé Electro-Fenton par Mohan et al. (Panizza & Cerisola, 2009). Les chercheurs ont utilisé une anode innovante en nanotubes de TiO₂ dopés au palladium (Pd/TNT) pour générer efficacement le peroxyde d'hydrogène in situ. Avec les conditions opératoires optimales : cathode en feutre de carbone, Electrolyte : 0,05 M Na₂SO₄ + 0,1 mM Fe²⁺, pH initial : 3 et Densité de courant : 10 mA/cm², les auteurs ont obtenu une décoloration complète après 90 minutes d'électrolyse et une minéralisation quasi-totale avec une réduction de 98% de la demande chimique en oxygène.

L'application du procédé EF au traitement des eaux usées de teinture réelles à l'aide d'une cathode en fibre de carbone activée a été réalisée par Wang et al (C. Wang et al., 2010). Avec les conditions optimales : feuille en platine comme anode, électrolyte : 0,05M Na₂SO₄ + 0,2 mM de Fe²⁺, pH 3 et une densité de courant de 3,2 mA/cm², ils ont obtenu une efficacité d'élimination de 75,2% de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les eaux usées de teinture réelles après 4 heures de traitement par EF.

Deux électrodes en platine comme anode et en fibre carbone comme cathode ont été utilisée par Ergana et al. afin de dégrader le colorant Acide Orange 7 sous conditions

opératoires : la concentration de Na_2SO_4 50 mM + 0,1mM de Fe^{2+} , pH 3 et densité de courant $30\text{mA}/\text{cm}^2$ et de l'air sec a été fourni (16 L/h), . Avec ces conditions opératoires, une efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) de 84,0% a été atteinte après 120 minutes de traitement par le procédé électro-Fenton pour la dégradation du colorant anionique Acide Orange 7 (Ergana & Gengec, 2020).

Nidheesh et al. ont étudié le traitement d'eaux usées de teinturerie par Electro-Fenton avec une anode $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ et une cathode en feuille de carbone. Avec 0,1 M Na_2SO_4 , 0,5 mM Fe^{2+} , pH 3, $30\text{mA}/\text{cm}^2$ et 25°C . Ils ont obtenu 98% de décoloration et 91% de réduction de la DCO après 120 minutes.(Nidheesh & Gandhimathi, 2012)

Le même procédé comparée à procédé Fenton et le procédé biosorption par Tabaraki et al. (Tabaraki et al., 2023) pour traiter les colorants (brun d'ariazol GR et carmin d'indigo), avec deux électrodes de fer ($10\times 4\text{ cm}$), (100 ppm) Na_2SO_4 , et de 100 ppm concentration initial pour chaque colorant. D'autres facteurs importants tels que le pH, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, le temps et la tension appliquée ont été optimisés par le plan expérimental Box-Behnken. Les conditions optimales ont été obtenues à partir des modèles RSM comme suit : pH = 3.5, $V = 25\text{ V}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5}\text{ M}$ et temps = 8 min. Avec ces conditions, l'élimination était de 98.1% pour carmin d'indigo et de 84,8 % pour le brun d'ariazol. En résultat générale, le procédé électro-Fenton est un choix approprié en termes de rapidité et de coût dans le traitement des eaux usées par rapport aux procédés Fenton et de biosorption (Tabaraki et al., 2023).

Karabacakoğlu et al. (Karabacakoğlu & Karaduman, 2023) ont utilisé la méthode d'Electro-Fenton pour traiter le colorant jaune réactif 145. L'étude a employé une anode en fer et une cathode en fibre de carbone, avec une concentration de 8.8 mM de Na_2SO_4 , Les conditions optimales ont été obtenues à partir des modèles RSM comme suit : pH = 2.5, $V = 10\text{ V}$, la distance entre les électrodes = 1.17 cm, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1\text{ mL}$ et temps = 68.93 min. Sous ces conditions, un taux de décoloration de 99,4 % a été atteint.

Belbel et al. (Belbel et al., 2022) ont utilisé un réacteur Electro-Fenton à cathode en feutre de carbone et une anode en acier inoxydable pour dégradation le colorant noir d'ériochrome t. Avec pH= 3. Ils ont obtenu 86.79% de décoloration et 83.01% de dégradation de la DCO après 1heure.

Isarain-Chávez et al. (Isarain-Chávez et al., 2011) ont couplé l'Electro-Fenton avec un bioréacteur à membranes pour traiter des effluents de teinturerie, avec une anode Ti/Pt, cathode en feutre de carbone, 0,05 M Na₂SO₄, 0,2 mM Fe²⁺, pH 3, 33,3 mA/cm², 35°C, une décoloration de 98% et une élimination de la DCO après 6 heures de 93% ont été observées.

Rajkumar et Kim ont appliqué l'Electro-Fenton avec une anode sacrificielle de Fe pour traiter des eaux usées de teinturerie. Avec anode de Fe, cathode de Ti, 0,05 M Na₂SO₄, pH 3, 30 mA/cm², 25°C, ils ont obtenu 99% de décoloration et 90% de réduction de la DCO après 3 heures (Rajkumar & Kim, 2006).

Jinisha et al. (Jinisha et al., 2018) ont appliqué le procédé Electro-Fenton avec des électrodes en graphite d'une surface effective de 25 cm² chacune pour l'élimination le colorant Rhodamine B. Les conditions optimaux : un pH de 2, une tension de 8 V, un espacement des électrodes de 3 cm et un dosage de Fe-SBA 15 de 15 mg L⁻¹. Ils ont obtenu 97.7% de décoloration et 35,1 % de dégradation de la TOC après 3 heures.

Salazar et al. ont couplé l'Electro-Fenton avec un procédé biologique pour traiter des effluents de teinturerie. Avec une anode BDD, cathode en feutre de carbone, 0,05 M Na₂SO₄, 0,2 mM Fe²⁺, pH 3, 33 mA/cm², 25°C, ils ont obtenu après 24 heures : 98% de décoloration et 90% d'élimination de la DCO (Salazar et al., 2012).

Les résultats de cette synthèse bibliographique sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Synthèse bibliographique sur le traitement des effluents issus de l'industrie textile

Polluant	Type de procédé	Condition Opératoires	Résultats	Référence
Acid Yellow 36 (AY 36)	Electro-Fenton	Anode : BBD, Cathode : BBD Distance entre les électrodes : 1cm [Électrolyte] : 0,05 M [Polluant] : 80 mg/L Débit d'air : 1 L/min Densité de courant : 15 mA/cm ²	Y (%) = 97,85	(Cruz-gonzález et al., 2012)
Rouge Alizarine	Electro-Fenton	Anode : Pd/TNT Cathode : Feutre de C,	Y (%) = 100 après 90	(Panizza &

		Distance entre les électrodes : 1cm [Electrolyte] : 0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,1 mM Fe ²⁺ [Polluant] : 200 mg/L pH initial : 3 Densité de courant : 10 mA/cm ² ,	minutes, DCO = 98 %	Cerisola, 2009)
Eaux usées de teinture réelles	Electro- Fenton	Anode : Feuille en Pt Cathode : Feutre de C activé [Electrolyte] : 0,05M Na ₂ SO ₄ pH initial: 3 Densité de courant : 3,2 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 4 heures	DCO = 75,2%	(C. Wang et al., 2010)
Acide Orange 7.	Électro- Fenton	Anode : Pt Cathode : Fibre de C [Électrolyte] : 50 mM Na ₂ SO ₄ + 0,1mM de Fe ²⁺ , pH initial: 3 Débit d'air : 16 L/h Densité de courant : 30 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 120 minutes	COT = 84,0%	(Ergana & Gengec, 2020).
Eaux usées de teinturerie	Electro- Fenton	Anode : Ti/RuO ₂ -IrO ₂ Cathode : Feuille de C [Électrolyte]: 0,1 M Na ₂ SO ₄ , 0,5 mM Fe ²⁺ pH initial: 3 Densité de courant : 30 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 120 minutes	Y (%) = 98% DCO = 91%	(Nidheesh & Gandhima thi, 2012)
Brun d'ariazol GR et Carmin d'indigo	Electro- Fenton	Anode : Fe, Cathode : Fe [Électrolyte]: 100 ppm Na ₂ SO ₄ [H ₂ O ₂]: 10 ⁻⁵ M, pH initial: 3,5 [pollutant] = 100 ppm (chacun) Densité de courant : 30 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 8 min	Y _{carmin} = 98,1 % Y _{indigo} = 84,8 %	(Tabaraki et al., 2023)

Jaune réactif 145.	Electro-Fenton	Anode : Fe Cathode : Fibre de C Distance entre électrodes = 1,17 cm, [Électrolyte]: 8,8 mM Na ₂ SO ₄ [H ₂ O ₂]: 1 M pH initial: 2,5 Temps d'électrolyse : 68,93 min.	Y (%) = 99,4	(Karabaca koğlu & Karaduman, 2023)
Noir d'ériochromet	Electro-Fenton	cathode en feutre de carbone anode en acier inoxydable pH= 3.	Y (%) = 86.79 DCO=83.01 %	(Belbel et al., 2022)
Eaux usées de teinturerie	Electro-Fenton	Anode : Fe Cathode : Ti [Na ₂ SO ₄]: 0,05 M , pH =3 Densité de courant : 30 mA/cm ²	Y (%) = 99 DCO = 90%	(Rajkumar & Kim, 2006)
Rhodamine B.	Electro-Fenton	deux électrodes en graphite d'une surface effective de 25 cm ² pH = 2, U = 8 V,	Y(%) = 97.7 DCO = 35,1 %	(Jinisha et al., 2018)
Effluents de teinturerie	Electro-Fenton couplé à un procédé biologique	Anode : BDD Cathode : Feutre de C [Na ₂ SO ₄]: 0,05 M, pH= 3 Densité de courant : 33 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 24 h	Y (%) = 98 DCO = 90%	(Salazar et al., 2012)
Effluents de teinturerie	Electro-Fenton couplé à un bioréacteur à membranes	Anode : Ti/Pt Cathode : Feutre de C [Na ₂ SO ₄]: 0,05 M, pH initial: 3 Densité de courant : 33,3 mA/cm ² Temps d'électrolyse : 6 h	Y (%) = 98 DCO = 93%	(Isarain-Chávez et al., 2011).

I.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de présenter une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée basée sur l'électrochimie qui reposent sur l'utilisation du courant électrique pour générer des espèces oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles. Un

aperçu sur les procédés directe et indirecte d'oxydation a été exposé en détaillant le procédé Electro-Fenton.

Le procédé EF qui est un procédé d'oxydation indirect est un procédé qui combine la réaction Fenton et l'électrolyse. Vu les avantages de ce procédé énumérés dans ce chapitre qui sont : la rapidité, la polyvalence, le faible coût et l'efficacité ce procédé a été utilisé pour le traitement des effluents pour un grand nombre d'industrie : chimiques, agricoles, pharmaceutiques et textiles pour le traitement des effluents qui contiennent des composés réfractaires. Cependant, son application nécessite une optimisation minutieuse des conditions opératoires, une évaluation approfondie des sous-produits formés et, éventuellement, une étape de pré-traitement pour garantir une dégradation efficace et respectueuse de l'environnement.

L'optimisation des conditions opératoires reste une opération trop délicate vu le nombre important de paramètres influençant le procédé Electro-Fenton. Un contrôle minutieux, du pH, des conditions hydrodynamiques, de la nature des électrodes, température, taux de barbotage d'oxygène, temps de traitement, concentration initiale des effluents et des réactifs Fenton ainsi que la nature des agents complexants et de l'électrolyte support, s'avère indispensable pour tirer le meilleur parti du fort pouvoir oxydant du procédé électro-Fenton en optimisant les différents équilibres et réactions physicochimiques impliqués tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables.

Chapitre II:
Méthodes et Techniques
d'Analyse

II.1. INTRODUCTION

Dans le contexte de traiter les eaux usées issues de l'industrie textile par les procédés électrochimiques, nous allons tester la dégradation d'un colorant « Rouge Bemacid ETL » par un procédé electro-fenton (EF).

Pour parvenir à nos objectifs, une planification des expériences sera adoptée en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) en se basant sur un plan composite centré (CCD) à 4 facteurs. La dégradation de colorant par le procédé EF sera vérifiée par UV-Vis, CLHP et LC-MS/MS.

L'influence des différentes variables opératoires spécifiques sur le rendement de dégradation du colorant Rouge Bemacide a été évaluée au moyen d'une analyse de la variance (ANOVA). Cette analyse statistique a permis d'identifier les facteurs les plus significatifs et leur contribution relative. Le logiciel Design-Expert 12 a été utilisé pour réaliser l'optimisation multiparamétrique de ces facteurs clés via la méthodologie des plans d'expériences (Design Of Experiments (DOE)). Au-delà des effets individuels, les éventuelles interactions entre les différents facteurs ont également été estimées et prises en compte pour déterminer les conditions opératoires optimales maximisant l'efficacité de minéralisation du Rouge Bemacide par le procédé électro-Fenton.

Donc, dans ce chapitre nous commencerons par décrire en détail la procédure expérimentale adoptée, ainsi que les différentes techniques analytiques employées pour le suivi et la caractérisation des échantillons. Une section sera également consacrée à un bref aperçu théorique de la méthodologie des plans d'expériences, afin d'expliquer les principes sous-jacents et les avantages de cette approche statistique pour l'optimisation multiparamétrique des procédés. Nous définirons ensuite les différents facteurs opératoires retenus pour l'optimisation du procédé électro-Fenton de dégradation du colorant Rouge Bemacid, ainsi que leurs domaines d'étude respectifs.

II.2. PLANIFICATION DES EXPERIENCES

Pour étudier un phénomène complexe, il est crucial de prendre en compte les différents paramètres qui l'influencent. L'approche classique « One factor At a Time (OFAT) » consiste à fixer toutes les variables sauf une, et à mesurer la réponse en faisant varier cette variable. Cependant, cette méthode nécessite un nombre élevé d'expériences, entraînant ainsi une perte

de matériaux et de produits chimiques et de temps pour étudier l'effet de chaque paramètre (BOUDJENIBA, 2016).

Afin de résoudre cette problématique, la méthodologie des plans d'expériences, issue de l'analyse statistique, permet d'organiser et de planifier efficacement les expériences dans le cadre d'une recherche scientifique ou d'une étude industrielle. L'objectif est d'obtenir un maximum d'informations fiables avec un minimum d'essais expérimentaux, et de caractériser un processus de manière précise à l'aide d'un modèle mathématique (Zaviska, 2011).

Cette approche offre de nombreux avantages tels que :

- La réduction considérable du nombre d'expériences nécessaires, permettant ainsi un gain de temps et de coûts ;
- L'étude d'un grand nombre de variables ;
- Les interactions entre ces variables, qui ne sont pas prises en compte dans la méthodologie classique, sont mises en évidence.
- Modélisation de la réponse et l'optimisation des résultats avec une meilleure précision.

En résumé, cette méthode statistique vise à quantifier l'influence des différents paramètres d'entrée (facteurs) (X_i), et de leurs interactions sur la variable de sortie (réponse) (Y), offrant ainsi une approche plus efficace et complète pour l'étude des phénomènes complexes. (BOUDJENIBA, 2016; HABACHE, 2022).

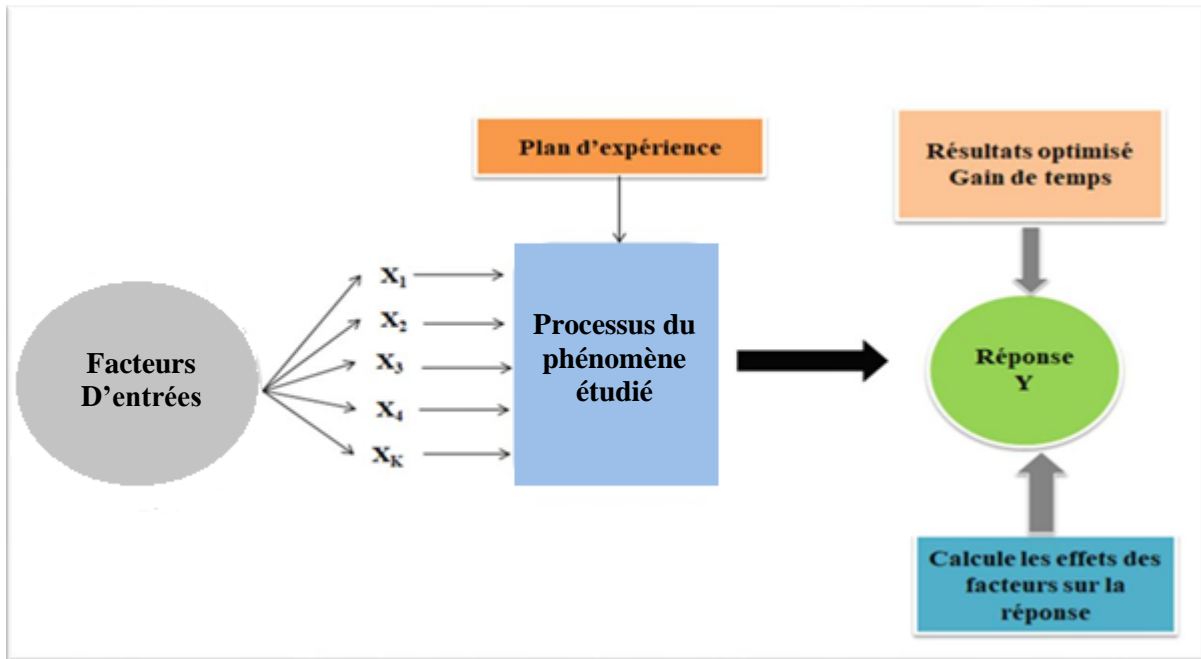


Figure II.1 : Schéma de la planification d'expériences

II.2.1. Vocabulaire de base des plans d'expériences

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de connaître :

a) Facteurs

On désigne sous le nom des facteurs « variable indépendante » les grandeurs que l'on peut varier durant l'expérience, et qui sont le résultat final (réponse observée). Les facteurs peuvent être : quantitatifs (continus), qualitatifs (discontinus), contrôlables et incontrôlables.

En effet, les facteurs sont limités entre deux bornes appelées (niveau). La borne inférieure (ou niveau bas (-1)) est la limite basse des valeurs que le facteur peut prendre. La borne supérieure (ou niveau haut (+1)) est la limite haute des valeurs que le facteur peut prendre. Ces deux niveaux définissent le domaine d'étude de ces facteurs (Goupy et al., 2006).

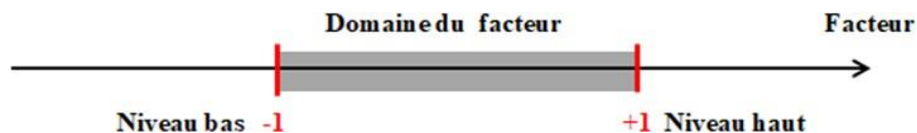


Figure II.2 : Domaine d'un facteur

b) Réponse

Dans l'étude d'un phénomène expérimental, on s'intéresse particulièrement à une grandeur spécifique, appelée la variable de sortie ou variable dépendante. Cette variable représente le résultat observé lors de chaque essai réalisé, et constitue l'objectif à optimiser. Lorsqu'on effectue une analyse expérimentale, on observe les variations de cette variable en fonction de différents paramètres influents, appelés variables d'entrée ou facteurs.

Pour chaque combinaison de valeurs des facteurs étudiés, on obtient une valeur correspondante de la variable de sortie. On peut ainsi exprimer cette dernière sous la forme d'une fonction mathématique reliant la réponse aux différents facteurs. Si l'on considère n facteurs $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, la variable de sortie Y peut s'écrire sous la forme $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$, où f représente la relation fonctionnelle liant Y aux variables d'entrée (Vivier, 2004).

c) Domaine expérimental

En pratique, la partie de l'espace expérimental retenu par l'expérimentateur dans lequel il doit travailler et réalise son étude est appelée le domaine d'étude. Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possible. Ce domaine est délimité par les niveaux hauts (+1) et les niveaux bas (-1) de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs. Il est un carré pour deux facteurs (Figure II.3). Les points intérieurs à ce domaine sont les points d'expériences (Tinsson, 2010).

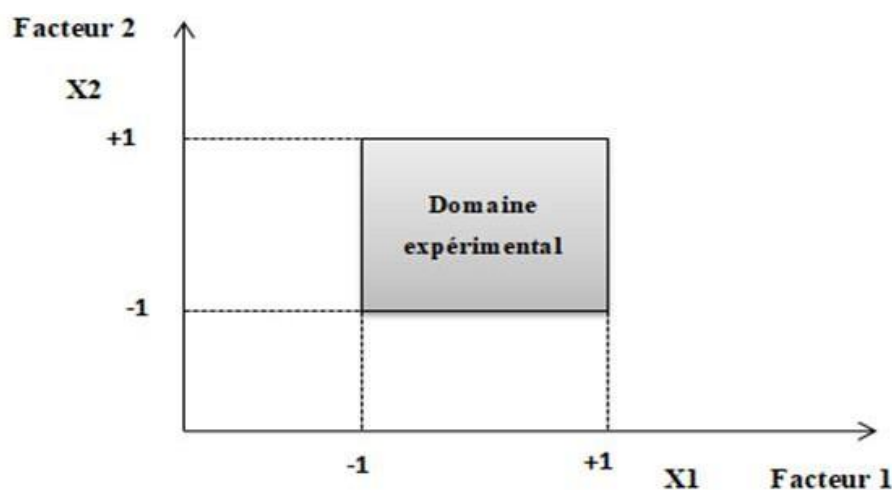


Figure II.3 : Représentation du domaine expérimental pour deux facteurs

II.2.2. Méthodologie de surface de réponse (MSR) :

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) constitue un ensemble de techniques mathématiques et statistiques permettant de développer, modéliser et analyser des problématiques où une réponse d'intérêt influencée par plusieurs variables. L'objectif principal est d'optimiser les paramètres opérationnels impactant cette réponse, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou de l'industrie, et d'évaluer leur significativité (Doebelin, 2010).

Initialement développée par Box et Wilson, la MSR repose sur des plans d'expériences utilisant au moins trois niveaux pour chaque facteur expérimental. Parmi les conceptions expérimentales les plus couramment employées, on peut citer les plans centraux composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert (Box, 1954; Karabacakoglu & Karaduman, 2023; Foroughi et al., 2020; Demir et al., 2023; Shah, 2017).

A. Plans composites centraux

Les Plans Composites Centraux (PCC) représentent l'une des approches les plus répandues de la méthodologie des surfaces de réponse pour ajuster un modèle quadratique, particulièrement adapté aux phénomènes non linéaires. La structure des PCC se compose de trois parties distinctes, chaque facteur étant étudié à cinq niveaux différents ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$).

En combinant judicieusement ces trois composantes, les plans composites centraux offrent une approche robuste pour modéliser et analyser des systèmes complexes impliquant des effets non linéaires, tout en optimisant le nombre d'expériences requises.

- **Le plan factoriel** : C'est un plan factoriel complet 2^K , nous retrouvons un plan factoriel complet 2^K où les facteurs varient entre deux niveaux (-1 et $+1$). Les points expérimentaux situés aux sommets du domaine d'étude permettent d'évaluer les effets linéaires des facteurs ainsi que leurs interactions.
- **Le plan en étoile** : Un plan en étoile complète la conception avec des points situés sur les axes à une distance α du point central. Les points du plan en étoile ont les coordonnées suivantes : $((+\alpha, 0), (0, +\alpha), (-\alpha, 0), (0, -\alpha))$. Ces points supplémentaires fournissent des informations cruciales sur la courbure de la réponse, permettant ainsi d'estimer les coefficients des termes quadratiques du modèle polynomial.
- **Le centre du domaine (0, 0)** : les points expérimentaux sont positionnés au centre du domaine d'étude et font l'objet de répétitions (n_0 fois). Ces répétitions au point central servent à estimer l'erreur expérimentale de la réponse.

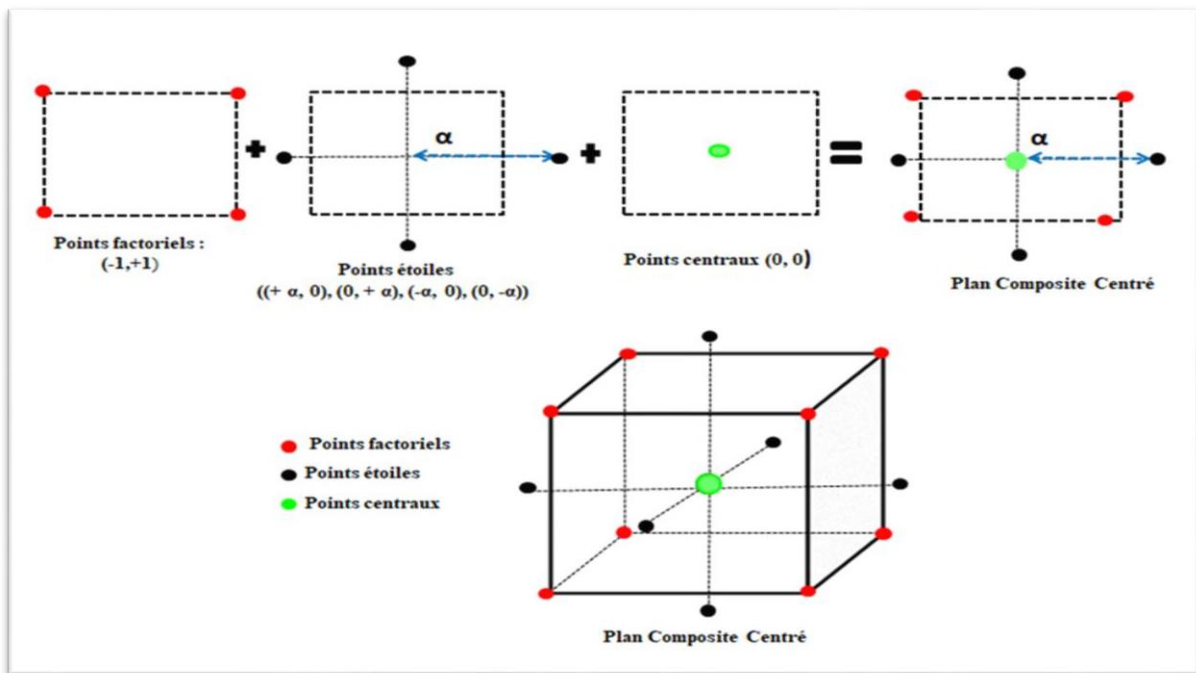


Figure II.4 : Construction d'un plan composite centré

Le nombre total d'essais à effectuer (éq. II.1) pour K facteur est égal à la somme de:

$$N = 2^K + 2K + n_0 \dots \dots \dots (II.1)$$

Où :

- ✓ K : est le nombre de variables (facteur) indépendantes
- ✓ 2^K : essais d'un plan factoriel complet
- ✓ n_0 : essais au centre du domaine

Pour maintenir la rotabilité, la valeur α de dépend du nombre d'essais expérimentaux dans la partie factorielle du plan composite central :

$$\alpha = (2^K)^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où 2^K est le nombre des points factoriels (s'il s'agit d'un plan factoriel complet) ; k est le nombre de facteurs à étudier l'impact sur la réponse.

Pour un plan fractionnaire factoriel :

$$\alpha = (2^{K-p})^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots (II.3)$$

Où p et la taille de fraction.

Tableau II.1 : Valeurs du α pour plan composite central (RAYMOND H et al., 2016)

K ou (K-p)	2^K	2K	N	α
2	4	4	8+ n_0	1,414
3	8	6	14+ n_0	1,682
4	16	8	24+ n_0	2,000
5	32	10	42+ n_0	2,378
$5^{(5-1)}$	16	10	26+ n_0	2,000
6	64	12	72+ n_0	2,828
$6^{(6-1)}$	32	12	44+ n_0	2,378

Les plans composites sont classés en différentes types :

- **Plan composite centré intérieur (CCI)** : Dans ce plan les points en étoile sont à l'intérieur du domaine cubique ($\alpha < 1$).
- **Plan composite à faces centrées (CFC)** : Dans ce type de plans, les points en étoile sont sur les faces du cube ($\alpha = \pm 1$), chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1
- **Plan composite centré extérieur (CCE)** : Les points en étoile dans ce plan sont à l'extérieur du domaine cubique ($\alpha > 1$) et chaque facteur prend 5 niveaux ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) (Suliman, 2017; Khoder, 2011).

B. Réponse expérimentale et facteurs choisis

Dans le cadre de l'optimisation des paramètres influençant la production du réactif de Fenton par électro-génération, il était essentiel de définir judicieusement les domaines de variation à explorer. Le tableau ci-dessous présente les quatre variables continues retenues pour cette étude, à savoir la vitesse d'agitation, le débit d'oxygène, l'intensité du courant et la concentration de l'électrolyte, et une variable nominale (non discontinue) « nature d'électrode » ainsi que leurs intervalles respectifs.

Afin d'étudier l'élimination d'un colorant modèle (RB) par le procédé d'électro-Fenton (EF), un Plan d'expériences Centré Composite a été mis en œuvre. Ce plan comprenait au total 30 essais, répartis en trois parties distinctes : 16 expériences factorielles, 8 expériences axiales et 6 expériences au point central du domaine expérimental. Chaque ensemble de 30 expériences a été répété pour chaque type d'électrode étudié.

Cette structure particulière, combinant un plan factoriel complet avec des points axiaux et des répétitions au centre, permet d'estimer non seulement les effets linéaires et les interactions entre les variables, mais également les éventuels effets quadratiques. Les valeurs codées des facteurs et leurs domaines de variation correspondants sont présentés dans le tableau ci-dessous (tableau II.2).

Tableau II.2 : Facteurs étudiés et niveaux des variables indépendantes pour le traitement par EF.

Variables Continues	Domaine de variation		
	Bas niveau (-1)	Center (0)	Haut niveau (1)
A: vitesse d'agitation (tr/min)	200	500	800
B: débit d'oxygène (L/min)	0,2	0,3	0,4
C: intensité de courant (A)	0,2	0,3	0,4
D: [Na ₂ SO ₄] (mg/l)	0,05	0,075	0,1
Variables Discontinues	Platine	Nickel	Ti/TiO ₂

C. Matrice d'expériences

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui regroupe l'ensemble des essais à réaliser. Elle est, toujours, écrite sous forme codée sous forme tableau constituée de N lignes correspondants au nombre d'expériences et K colonnes correspondantes au nombre de variables étudiées (HABACHE, 2022)

Le Tableau II.3 représente la matrice expérimentale du plan composite centré à quatre facteurs (valeurs codées) ainsi que les taux d'élimination du RB obtenus.

Tableau II.3 : La matrice expérimentale du Plan Composite Centré à quatre facteurs pour chaque électrode.

Plan CCF	N ₀ = essais	Facteurs			
		A	B	C	D
	1	-1	-1	-1	-1
	2	1	-1	-1	-1
	3	-1	1	-1	-1
	4	1	1	-1	-1
	5	-1	-1	1	-1
	6	1	-1	1	-1
	7	-1	1	1	-1
Plan	8	1	1	1	-1
Factoriel	9	-1	-1	-1	1
Complet	10	1	-1	-1	1
	11	-1	1	-1	1
	12	1	1	-1	1
	13	-1	-1	1	1
	14	1	-1	1	1
	15	-1	1	1	1
	16	1	1	1	1
	17	-1	0	0	0
	18	1	0	0	0
	19	0	-1	0	0
	20	0	1	0	0
Les points	21	0	0	-1	0
étoiles	22	0	0	1	0
	23	0	0	0	-1
	24	0	0	0	1
	25	0	0	0	0
	26	0	0	0	0
Les points	27	0	0	0	0
centrées	28	0	0	0	0
	29	0	0	0	0
	30	0	0	0	0

D. Modèle utilisé

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Un modèle est une relation mathématique qui a pour but de mettre en évidence la variation de la réponse produit en fonction le changement des facteurs. Une équation de régression multiple d'un polynôme de deuxième degré est généralement utilisé dans MSR qui s'écrit sous la forme suivante (A. T. Nair et al., 2014):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \dots \dots \dots \text{(II.4)}$$

Où :

Y : représente la réponse à modéliser

β_0 : est la constante polynomiale du modèle (l'effet moyen général) qui correspond à l'estimation de la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées au centre du domaine (niveau 0).

$\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$: sont les coefficients de régression. Ils sont calculés à partir des valeurs de Y acquises :

- β_i est l'effet linéaire du facteur i ,
- β_{ii} est l'effet quadratique du facteur,
- β_{ij} est l'effet d'interaction entre les facteurs i et j .

X_i et X_j : sont les variables indépendantes codées

ε : représente l'erreur d'ajustement pour le modèle de régression

II.3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Afin d'étudier la dégradation de la molécule organique considérée (Rouge Bemacid) par procédé Electro-Fenton, la méthodologie expérimentale suivie est décrite ci-dessous :

II.3.1. Polluant étudié (colorant Rouge Bemacid ETL)

Rouge Bemacid (RB ETL) est l'un des colorants textiles de la famille colorants Azoïques. Il est plus largement utilisé dans diverses industries telles que l'industrie du papier, textile, cosmétiques, cuir, plastique et industries pharmaceutiques, etc.

Le RB a une solubilité élevée et une faible biodégradabilité dans l'eau et il n'est pas bien éliminé par les méthodes de traitement conventionnelles. La structure chimique, ainsi que, les propriétés physicochimiques de Rouge Bemacide sont représentées respectivement sur la Figure II.5 et le tableau II.4.

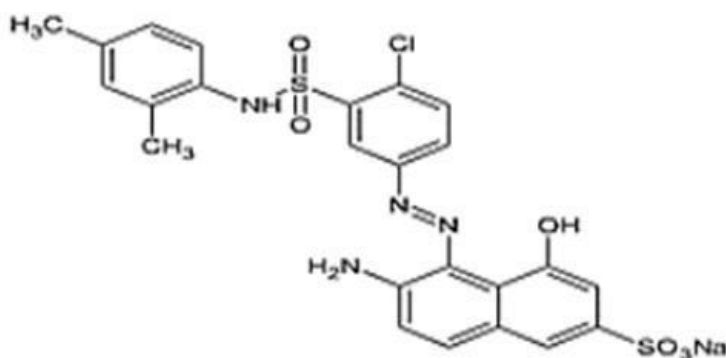


Figure II.5 : Structure chimique de Rouge Bemacid

Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Bemacid (BOUDIA, 2021)

Dénomination	Rouge Bemacid
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{24}H_{20}O_6S_2N_4NaCl$
Apparence	Poudre rouge
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Masse molaire (g/mol)	583,01
pH	6,4
λ_{max} (nm)	505
Comportement chimique	Acide

La solution synthétique de Rouge Bemacid est préparée par dissolution d'une masse 100 mg du RB dans 1 litre d'eau distillée.

II.3.2. Démarche expérimentale du procédé Electro-Fenton

Les expériences d'élimination du colorant Rouge Bemacid ETL par le procédé d'Electro- Fenton ont été menées dans un réacteur électrochimique cylindrique en verre d'une capacité de 200 ml, fonctionnant en mode batch à température ambiante. Ce réacteur comprenait deux électrodes placées parallèlement l'une face à l'autre, distantes de 1,2 cm. L'anode était constituée de fer, avec des dimensions de 4,2 cm x 3,1 cm x 1 mm et des caractéristiques détaillées dans un tableau. Trois matériaux ont été testés comme cathode : platine (Pt), Nickel (Ni) et du Titane revêtu avec de l'oxyde de Titane (Ti/TiO₂). La confection de cette cathode

est le résultat d'un revêtement de conversion de titane effectué par (Atmani et al., 2018). Les dimensions des cathodes sont 3 cm x 2,9 cm x 0,5 mm.

Le courant électrique appliqué entre les deux électrodes, représentant l'un des facteurs étudiés, était imposé par un générateur de type multi-metix XA3052. L'oxygène, un autre facteur clé, était injecté en continu depuis une bouteille d'O₂, avec un débit contrôlé par un débitmètre de gaz (GILMONT® Instruments).

Pour assurer une bonne homogénéisation de la solution, un agitateur magnétique était utilisé, avec une vitesse d'agitation ajustable en tant que facteur supplémentaire. De plus, un électrolyte support (Na₂SO₄) était ajouté au milieu réactionnel pour garantir une conductivité électrique adéquate, sa concentration constituant le quatrième facteur étudié.

Le pH de la solution était ajusté entre 2,8 et 3 à l'aide de solutions d'acide sulfurique et de soude, afin d'éviter la précipitation des ions ferreux sous forme d'hydroxydes. Des prélèvements d'échantillons étaient effectués manuellement à intervalles réguliers au cours du traitement, à l'aide de pipettes pasteur. Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide des solutions tampons commerciales à pH 4,0 et 7,0.

Ce dispositif expérimental soigneusement conçu a permis d'étudier l'influence de divers paramètres opérationnels clés sur l'efficacité du procédé d'Electro-Fenton pour la dégradation du colorant Rouge Bemacid.

Tableau II.5 : Caractéristiques de l'anode.

		Anode								
Matériaux		Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P
Anode (304L SS)	Balance		0,03	0,35	2,0	18,02	8,0	0,18	0,004	0,01
Forme	Rectangulaire									
Surface/face	12cm ²									
Epaisseur	1mm									

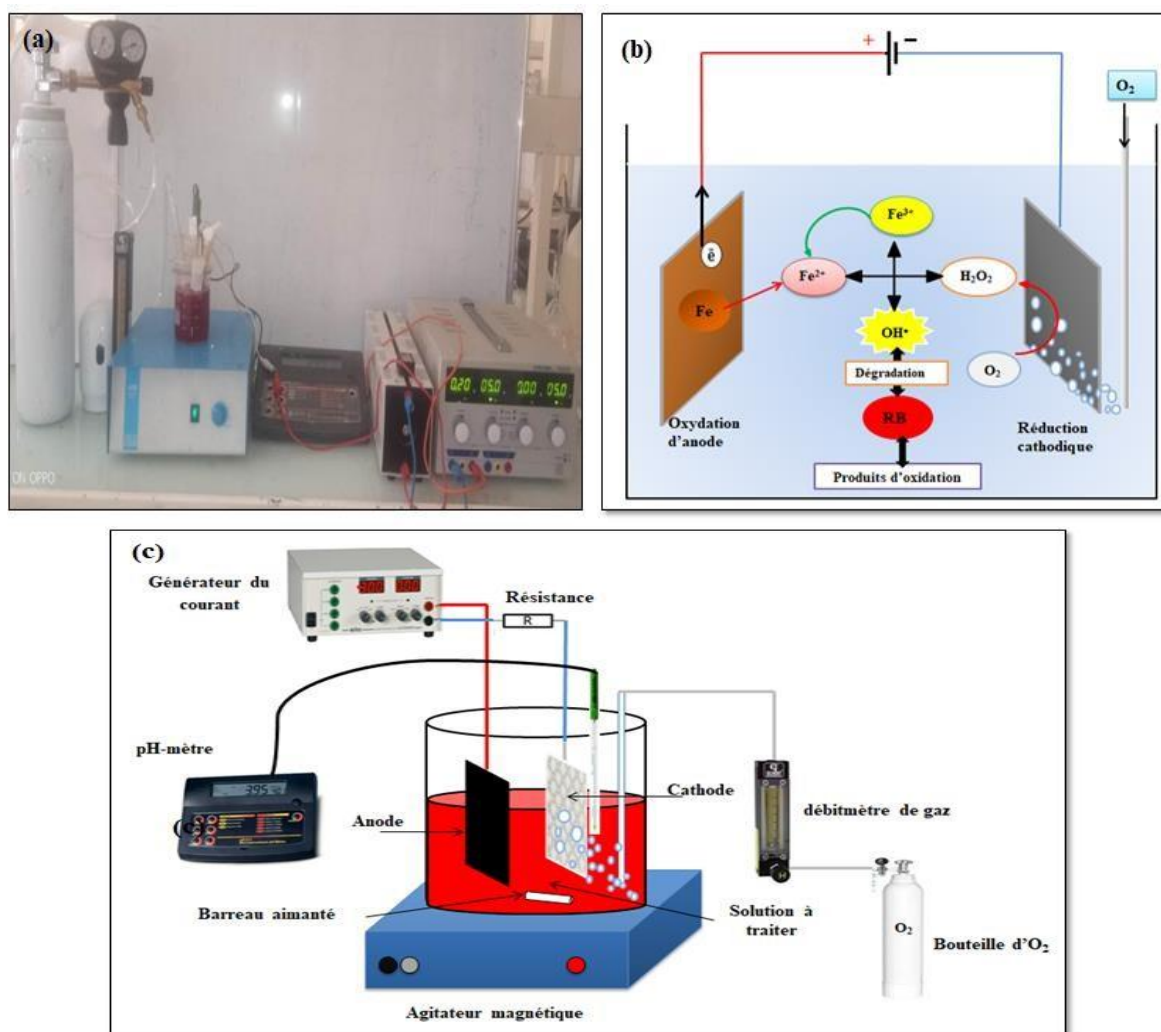


Figure II.6: (a) photo réelle du réacteur EF ; (b) mécanisme du processus EF ; (c) Schéma du dispositif utilisé le procédé EF

II.4. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les différentes techniques analytiques utilisées dans ce travail sont la spectroscopie UV-Visible pour suivre le taux de dégradation de polluant étudié et enfin la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry (LC-SM) pour identifier les produits intermédiaires (produits de dégradation de le colorant).

II.4.1. Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique quantitative simple et rapide qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance donnée en solution à une maximum longueur d'onde d'absorption. Cette technique basée sur l'interaction entre la

matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, l'absorption de la lumière par la matière à analyser. En effet, les mesures sont effectuées par des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui indique la relation de l'absorbance en fonction de la concentration (A, BENOMARA, 2019) :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec :

- A : Absorbance.
- I₀: Intensité initiale de la lumière traversée.
- I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).
- C: Concentration du soluté à analyser (mol.L⁻¹).
- l : Epaisseur de la cuve (cm).
- ε : (mg⁻¹.l.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ε dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant

Dans cette étude, la réponse (Y) est le taux maximal de la dégradation du Rouge Bemacid (RB (%)) analysée à l'aide spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1280) et calculée selon l'équation :

$$Y (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (II.6)$$

Où C₀ et C_t sont la concentration initiale et la concentration au temps t du colorant RB respectivement

Tout d'abord, la détermination de la longueur d'onde maximale de ce colorant a été obtenue en effectuant un balayage spectral de 450 jusqu'à 600 nm en utilisant une concentration de 100 mg.L⁻¹ de RB ETL. L'extrapolation des résultats est représentée dans la Figure II.7.

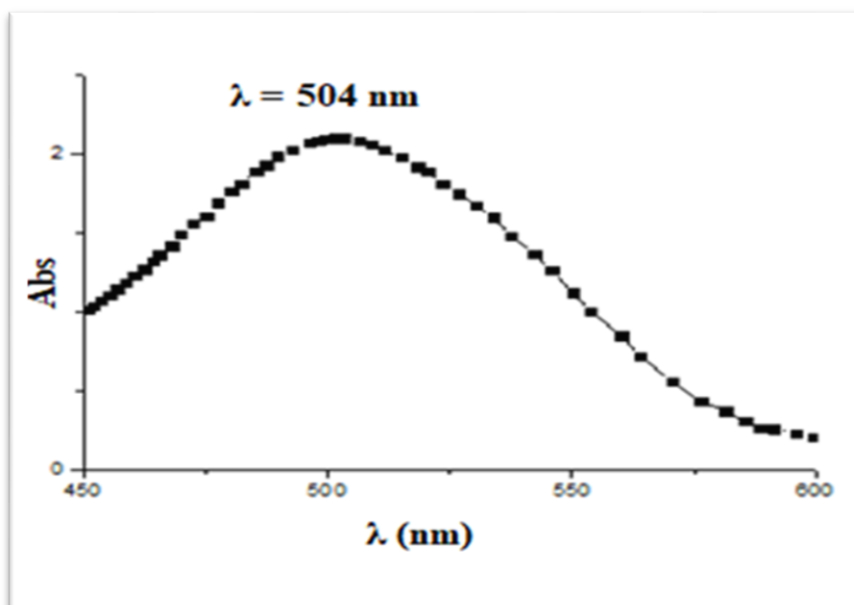


Figure II.7: Spectre d'absorption du colorant RB

Les spectres d'absorption UV-visible montrent la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm. La concentration résiduelle de la dégradation de RB au cours du traitement électrochimique a été calculée par interpolation à l'aide d'une courbe d'étalonnage (Figure II.8).

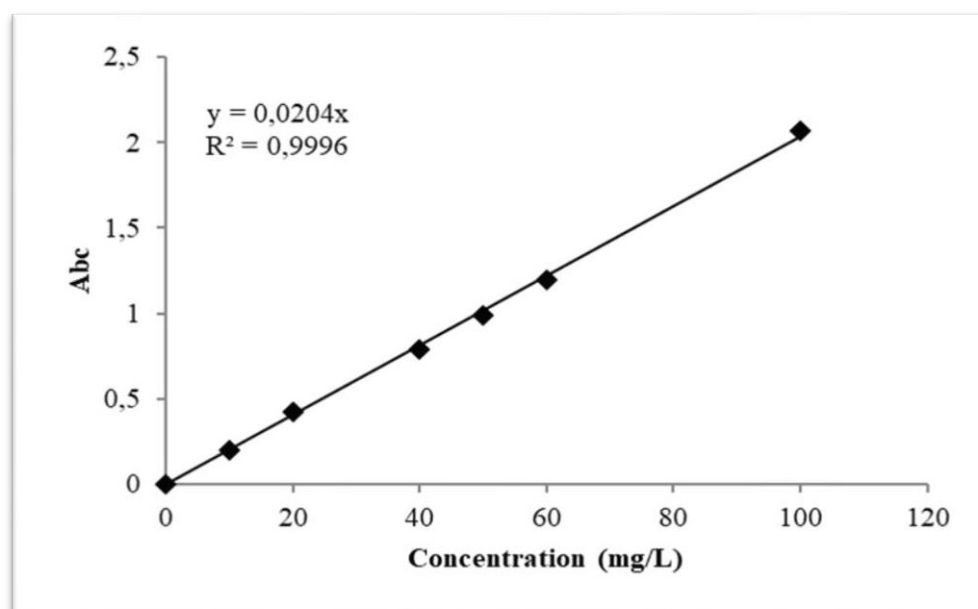


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du colorant RB.

II.4.2. Analyse des sous-produits d'électrolyse par LC-MS/MS

L'identification des différents sous-produits au cours du processus Electro-Fenton a été déterminée par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse Quadripôle à Temps de Vol (Q-TOF-LC/MS). C'est une technique analytique avancée qui combine trois composants puissants pour fournir des mesures de masse précises et à haute résolution pour l'identification et la quantification de composés dans des mélanges complexes :

1. LC (Chromatographie Liquide) :

2. Q (Quadripôle) :

- Un analyseur de masse constitué de quatre barres parallèles qui créent un champ électrique oscillant.
- Il agit comme un filtre de masse, permettant aux ions d'un rapport masse/charge (m/z) spécifique de passer tout en déviant les autres.

3. TOF (Temps de Vol)

- Un analyseur de masse qui mesure le temps nécessaire aux ions pour parcourir un tube de vol sous vide après accélération par un champ électrique.
- Le temps de vol est proportionnel à la racine carrée du rapport m/z .
- Le TOF offre une haute précision de masse et une haute résolution, permettant des mesures de masse précises.

4. MS (Spectrométrie de Masse)

- Une technique analytique qui ionise les espèces chimiques et trie les ions selon leur rapport m/z .
- Elle fournit des informations sur la masse moléculaire et la structure des composés.

Les analyses des produits au LC ont été réalisées en utilisant une colonne de type G7116B. Deux phases mobiles A et B ont été utilisées pour réaliser le gradient d'élution. La première phase (A) a été constituée de 99% eau et 0,1% acide formique ; la deuxième phase (B) a été composée de 99% méthanol et 0,1% acide. Les deux phases ont été délivrées en utilisant une pompe binaire (G7120A) avec une élution en gradient spécifié phase A/phase B au débit de 0,3 mL.min⁻¹ et pression de 1200 bar sur 15 minutes. La composition d'éluant de départ était constituée de 0 % A/100 % B pendant 5 min ; 5 à 10min : 5 % A/95 % B ; 10 à 15min : 95 % A/5 % B. Le volume d'injection était de 5µL

L'analyse MS a été réalisée à l'aide d'un QTOF-MS Agilent G6545B équipé d'une source d'ionisation électrospray Agilent Dual Jet Stream (Dual AJS ESI) fonctionnant en

mode d'ionisation positive avec une gamme de balayage comprise entre de 50 à 700 m/z. Le débit de gaz de séchage a été fixé au 8 L/min, pression du nébuliseur 35 psi, et une température de 320 °C; la température du gaz de gaine de 350 °C et le débit de gaz de gaine azote à 11 L/min. Le taux d'acquisition était de 6 spectre/s avec une énergie de collision de 12 eV.

II.4.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très puissante qui a pour but d'obtenir des informations sur le produit à analyser et d'identifier leur structure moléculaire, à partir de son interaction avec le rayonnement. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique dont dans le domaine des nombres d'ondes comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} . Le principe de cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement IR par l'échantillon à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'analyse fonctionnelle et la recherche des différents groupements constituant l'échantillon. Les spectres d'absorption sont spécifiques de chacun des groupements d'atomes (BENAÏSSA, 2011).

II.4.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (NMR)

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse quantitative utilisée pour déterminer la structure de nombreux composés moléculaires chimiques en solution ou à l'état solide. Il est utilisé pour obtenir des informations structurales sur des composés moléculaires et revêt donc une importance pratique particulière en chimie organique. Il existe différents spectres de résonance NMR selon l'atome étudié : proton ^1H , carbone ^{13}C , phosphore ^{31}P et azote ^{15}N (Leroy, 1993)

Cette technique est basée principalement sur le phénomène de magnétisme c'est-à-dire chaque noyau de certains atomes (^1H , ^{13}C , etc....) possède des propriétés magnétiques comportent comme des aimants microscopique dues à une grandeur typiquement quantique appelé «le spin».

Dans notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (NMR) du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) pour caractériser les composés. La NMR ^{13}C permet de visualiser chaque atome de carbone chimiquement distinct dans la molécule comme un pic séparé sur le spectre, tandis que la NMR ^1H révèle la présence et l'environnement des atomes d'hydrogène. L'interprétation des spectres se fonde sur les

déplacements chimiques, qui varient selon l'environnement électronique local de chaque noyau (LIU, 2011).

La caractérisation structurale de notre colorant modèle, RB, a été réalisée par spectroscopie NMR ¹³C au Centre de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique (CRAPC) à Tipaza. L'échantillon a été soigneusement préparé en le dissolvant dans du DMSO-d₆, un solvant deutéré choisi pour sa compatibilité avec le composé et sa transparence en NMR. La solution résultante a été transférée dans un tube NMR pour l'analyse.

L'acquisition du spectre NMR ¹³C a nécessité une optimisation préalable de l'homogénéité du champ magnétique (shimming) et l'application de paramètres d'acquisition standard pour garantir la qualité des données spectroscopiques. L'interprétation du spectre obtenu s'est concentrée sur l'analyse des déplacements chimiques, chaque signal correspondant à un environnement carboné unique dans la molécule. Cette analyse a permis d'élucider les caractéristiques structurales clés du colorant RB, fournissant ainsi des informations essentielles sur sa composition moléculaire et ses propriétés chimiques.

II.4.5. Analyse par Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse fondamentale utilisée en sciences des matériaux a pour objectif de connaître la structure cristalline des matériaux. Le principe de cette technique repose sur le phénomène de diffraction des rayons X par un échantillon cristallin. Elle offre des renseignements détaillés sur la composition et la disposition des atomes dans les cristaux et permet de résoudre les problèmes liés à l'identification de structure des matériaux. Les rayons X sont des formes de rayonnement électromagnétique caractérisées par leurs longueurs d'onde extrêmement courtes, généralement entre (0,01 et 5 nanomètres) (LIU, 2011).

Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un échantillon cristallin, les rayons X sont diffractés par les plans cristallins, produisant un schéma de diffraction caractéristique. En analysant ce schéma de diffraction, il est possible de déterminer la disposition des atomes dans le cristal.

La détermination des pics de diffraction, peut être effectuée très simplement en utilisant la loi de Bragg (BIBIENNE, 2015) :

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (II.7)$$

Avec:

- d : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques
- Θ : Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n : Ordre de réflexion (nombre entier)
- λ : Longueur d'onde des rayons X.

Dans le présente travail, l'analyse par diffraction des rayons-X du colorant en poudre a été effectuée sur un diffractomètre type Burker D8 au centre de recherche et d'analyse physico-chimique (CRAPC) à Tipaza. Le spectre XRD a été obtenu en utilisant une anode en cuivre comme source de rayons X, couvrant une plage angulaire de 5° à 100° en 2θ avec un pas fin de $0,026^\circ$. Cette résolution angulaire élevée permet une définition précise des pics, essentielle pour l'analyse structurale. La mesure à température ambiante (25°C) indique que la structure observée est celle qui prédomine dans les conditions normales d'utilisation du colorant.

II.5. ANALYSE MATHÉMATIQUE DES RESULTATS

L'analyse d'un modèle mathématique prédictif repose sur l'évaluation de sa capacité à décrire et à prédire un phénomène. Cette évaluation comprend deux volets principaux : l'analyse graphique et l'analyse statistique.

II.5.1. L'analyse statistique

L'analyse statistique, se décompose en trois étapes fondamentales. La première, l'analyse globale, vise à déterminer si le modèle dans son ensemble est significatif. La deuxième étape consiste à examiner individuellement les coefficients du modèle, permettant d'identifier quels facteurs et interactions ont une influence significative sur la réponse étudiée. Enfin, l'analyse des résidus - différences entre valeurs observées et prédites - permet de vérifier les hypothèses sous-jacentes du modèle, telles que la normalité et l'homoscédasticité.

Un outil central de cette analyse est l'ANOVA (Analysis of Variance), qui quantifie la contribution de chaque facteur à la variabilité totale de la réponse. Cette méthode repose sur la décomposition de la somme totale des carrés en composantes attribuables aux facteurs, aux interactions et à l'erreur résiduelle. La signification de ces contributions est évaluée par des tests statistiques, généralement à un niveau de confiance de 95%, ce qui correspond à une p-value inférieure à 0,05 (Goupy et al., 2006) .

L'ANOVA fournit des grandeurs essentielles telles que les sommes des carrés, les degrés de liberté et les carrés moyens pour chaque source de variation. Les sommes des carrés jouent un rôle central dans l'ANOVA. La somme des carrés totale (SCT) mesure la variabilité globale des réponses par rapport à leur moyenne. La somme des carrés de la régression (SCR) quantifie la variabilité expliquée par le modèle, tandis que la somme des carrés des résidus (SCE) représente la variabilité non expliquée. L'équation fondamentale $SCT = SCR + SCE$ illustre la partition de la variabilité. Ces valeurs permettent de calculer les statistiques F, qui, comparées aux valeurs critiques de la distribution de Fisher, indiquent la significativité des effets. Un rapport F élevé suggère que la variabilité expliquée par le facteur est largement supérieure à la variabilité résiduelle, indiquant ainsi un effet significatif (SMAALI, 2023 ; Rabier, 2007).

L'analyse de variance (ANOVA) ne se limite pas à la simple comparaison des variances. Elle s'appuie sur la loi de Fisher-Snedecor, une distribution de probabilité continue qui permet de tester la significativité des effets dans un modèle de régression. Cette loi est cruciale pour déterminer si les relations postulées entre la variable dépendante (y) et les variables indépendantes (X_i, X_j, \dots, X_k) sont statistiquement significatives.

Le test de Fisher repose sur le calcul du ratio F observé (F_{obs}), défini comme le quotient du carré moyen de la régression (CMR) par le carré moyen des résidus (CME). Ce ratio quantifie à quel point la variabilité expliquée par le modèle surpasse la variabilité résiduelle. Plus F_{obs} est élevé, plus il est probable que les effets modélisés soient réels et non dus au hasard.

La significativité de F_{obs} est évaluée en le comparant à une valeur critique, F_{crit} , obtenue à partir de tables statistiques pour un niveau de confiance α (généralement 0,05) et des degrés de liberté spécifiques ($p-1$ pour la régression et $N-p$ pour les résidus, où N est le nombre d'observations et p le nombre de paramètres). Cette comparaison revient à tester deux hypothèses :

- H_0 (nulle) : les coefficients du modèle (β_i, β_j, \dots) sont nuls, impliquant que les effets correspondants ne sont pas significatifs.
- H_1 (alternative) : au moins un coefficient est non nul, indiquant un effet significatif c'est -à- dire au moins un facteur a un effet sur la réponse.

Si $F_{obs} > F_{crit}$, on rejette H_0 en faveur de H_1 , concluant avec une probabilité d'erreur α que les effets modélisés sont significatifs. À l'inverse, si $F_{obs} < F_{crit}$, on ne peut rejeter H_0 , suggérant que les effets observés pourraient être dus au hasard (Khoder, 2011; RAYMOND H et al., 2016).

La p-value, ou valeur de probabilité, est un autre indicateur crucial. Elle quantifie le risque d'erreur lorsqu'on conclut que le modèle explique significativement la variabilité de la réponse. Conventionnellement, un seuil α de 0,05 est adopté, signifiant qu'il y a 5% de chances de conclure à tort à la significativité du modèle. Si $p \leq \alpha$, on peut affirmer avec confiance que le modèle capture une part significative de la variabilité. Inversement, si $p > \alpha$, il faut envisager de reformuler le modèle.

Pour évaluer la qualité prédictive du modèle, on utilise le coefficient de détermination R^2 . Il exprime la proportion de la variabilité totale expliquée par le modèle ($R^2 = SCR/SCT$). Cependant, R^2 augmente mécaniquement avec le nombre de variables, même non significatives. Pour contourner ce biais, on préfère le R^2 ajusté, qui pénalise l'ajout de variables superflues. Des valeurs proches de 1 pour ces deux coefficients indiquent un modèle performant et fiable (BOUAMRA, 2018).

En résumé, l'ANOVA et ses indicateurs associés (F, p-value, R^2 , R^2 ajusté) fournissent un cadre rigoureux pour évaluer la pertinence d'un modèle de régression, en quantifiant sa capacité à expliquer et prédire la variabilité des données observées. L'ensemble des équations utilisé dans l'analyse ANOVA sont résumés ci-dessous (A. T. Nair et al., 2014) :

- **SCT** : La somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les essais (réponse) et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \dots\dots\dots (II.8)$$

- **SCR** : La somme des carrés de la régression, ce terme traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne, soit encore :

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \dots\dots\dots (II.9)$$

- **SCE** : La somme des carrés des résidus (erreurs), si cette grandeur est plus petite, plus le modèle de régression est bon :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \dots\dots\dots (II.10)$$

- Équation d'analyse de variance ou équation d'analyse de régression est donné par :

$$SCT = SCR + SCE \dots\dots\dots (II.11)$$

- Pour effectuer le test de fisher, nous utilisons la relation suivante :

$$F_{obs} = \frac{CMR}{CME} \dots\dots\dots (II.12)$$

- Le coefficient de détermination R^2 est le rapport de la somme des carrés de la régression sur la somme totale des carrés.

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \dots\dots\dots (II.13)$$

- Le coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$ qui reflète le nombre de facteurs dans l'expérience :

$$R^2_{ajusté} = \frac{\frac{SCE}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} = 1 - \frac{CME}{CMT} \dots\dots\dots (II.14)$$

L'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations utilisées sont donnés dans le tableau II.6

Tableau II.6 : Tableau Récapitulatif des équations utilisées dans l'analyse ANOVA

Source de variation	Somme des Carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Fisher (F_{obs})	Fisher (F_{Crit})
Régression	SCR	p-1	$\frac{SCR}{P-1} = CMR$	$\frac{CMR}{CME}$	$(\alpha, -1, N-p)$
Résidus ou erreurs	SCE	N-p	$\frac{SCE}{N-p} = CME$		
Total	SCT	N-1	$\frac{SCT}{N-1} = CMT$		

N représente est le nombre d'expériences réalisées, et p représente le nombre de paramètres à estimer (BOUAMRA, 2018).

II.5.2. L'analyse graphique

L'analyse graphique joue un rôle essentiel dans l'évaluation des modèles issus des plans d'expériences, offrant une compréhension intuitive et visuelle des relations entre variables. Cette approche visuelle, complémentaire aux analyses statistiques, facilite l'interprétation des résultats et accélère la formulation de conclusions.

La première étape consiste à confronter les valeurs observées expérimentalement à celles prédites par le modèle. En traçant un diagramme de dispersion, avec les valeurs expérimentales en abscisse et les prédictions en ordonnée, on obtient une représentation directe de l'adéquation du modèle. Une dispersion des points proche de la bissectrice indique une forte corrélation, suggérant une bonne capacité descriptive. Cependant, cette appréciation visuelle, bien qu'instructive, nécessite une validation par des tests statistiques rigoureux pour éviter des interprétations trompeuses.

Dans le contexte spécifique des plans à surfaces de réponse, deux types de graphiques sont particulièrement utiles : les surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse (Goupy et al., 2006). Les surfaces de réponse sont des représentations tridimensionnelles où le plan horizontal représente le domaine de variation de deux facteurs, tandis que l'axe vertical illustre la variation de la réponse selon le modèle empirique. Cette visualisation permet d'appréhender rapidement les interactions et les non-linéarités. Lorsque plus de deux facteurs sont en jeu, il est nécessaire de fixer les autres à des niveaux constants pour obtenir une représentation claire (Karam, 2004).

Les courbes d'iso-réponse, quant à elles, sont des projections bidimensionnelles des surfaces de réponse. Elles ressemblent aux courbes de niveau en topographie, chaque courbe reliant les points où la réponse prédite est constante. Cette représentation est particulièrement utile pour identifier les zones optimales ou pour comprendre comment la réponse varie lorsque deux facteurs changent simultanément, les autres facteurs restants constants (Karam, 2004).

Ces représentations graphiques, bien que simplificatrices par nécessité, sont des outils puissants pour guider l'optimisation des procédés. Elles permettent non seulement de visualiser l'impact des facteurs sur la réponse, mais aussi de communiquer efficacement les résultats à des publics variés, facilitant ainsi la prise de décision collaborative.

En résumé, l'analyse graphique dans les plans d'expériences, qu'il s'agisse de diagrammes de dispersion, de surfaces de réponse ou de courbes d'iso-réponse, offre une compréhension immédiate et profonde des relations entre variables. Couplée à l'analyse statistique, elle forme un duo indispensable pour une compréhension complète et une optimisation efficace des systèmes étudiés.

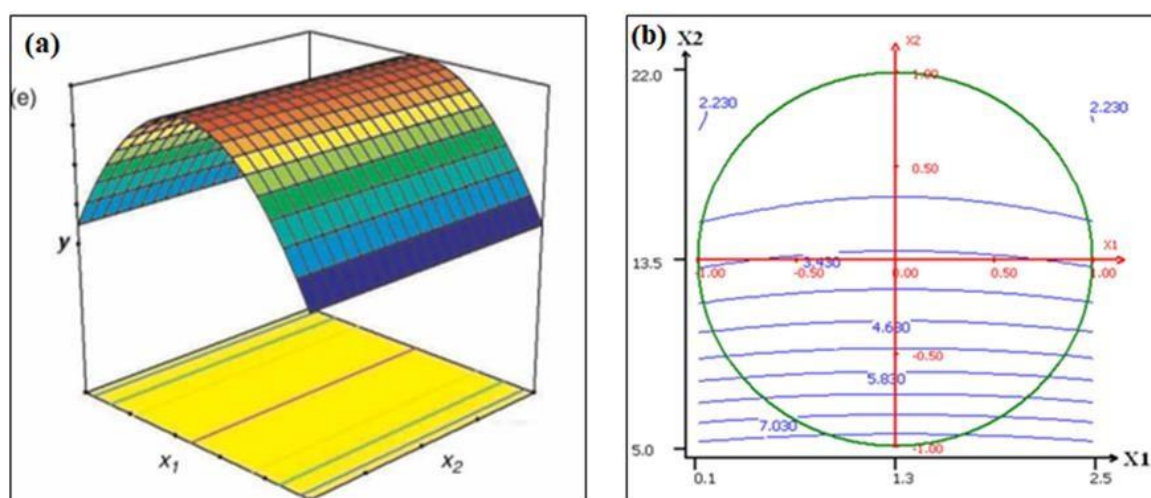


Figure II.9 : Graphiques : (a) surfaces de réponses, (b) d'iso- réponse

II.6. CONCLUSION

En conclusion, ce chapitre a fourni une description détaillée des méthodes expérimentales et analytiques utilisées pour l'étude de la dégradation du colorant Rouge Bemacid (RB) par le procédé d'électro-Fenton (EF). L'approche méthodologique adoptée combine judicieusement la planification expérimentale, via un Plan Composite Centré (PCC) à quatre facteurs, avec des techniques analytiques avancées telles que la spectrophotométrie UV-Vis, la chromatographie liquide haute performance (CLHP), et la spectrométrie de masse (LC-MS/MS).

L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) permet une optimisation multi-paramétrique efficace, réduisant considérablement le nombre d'expériences nécessaires tout en offrant une compréhension approfondie des effets individuels et des interactions entre les facteurs étudiés. Cette approche statistique, centrée sur l'analyse de variance (ANOVA) et

l'interprétation graphique des résultats, facilite l'identification des conditions opératoires optimales pour maximiser la dégradation du RB.

De plus, le chapitre a introduit des techniques de caractérisation complémentaires comme la Résonance Magnétique Nucléaire (NMR) et la diffraction des rayons X (XRD), qui apportent des informations structurales précieuses sur le colorant RB.

En résumé, ce chapitre pose les bases méthodologiques et analytiques pour une étude rigoureuse et efficace de la dégradation du RB par EF, combinant une approche expérimentale optimisée avec des analyses physico-chimiques poussées. Cette méthodologie devrait permettre non seulement d'optimiser le processus de traitement mais aussi de comprendre en profondeur les mécanismes impliqués, ouvrant ainsi la voie à des applications plus larges dans le traitement des eaux usées industrielles.

Chapitre III:
Optimisation des
paramètres de l'électrolyse

III.1. INTRODUCTION

Le procédé électro-Fenton est une méthode propre et efficace pour éliminer les polluants organiques persistants. Il repose sur l'attaque des composés organiques par les radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont considérés comme des oxydants très puissants et réactifs non sélectifs générés par le mélange de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux du réactif de Fenton.

Optimiser les différents paramètres opératoires du procédé Electro-Fenton représente un réel challenge en raison du grand nombre de facteurs à prendre en compte. Ces derniers englobent à la fois les conditions d'électrolyse, les aspects cinétiques et mécanistiques de la réaction, ainsi que les modalités d'électrogénération des réactifs de Fenton.

Dans ce chapitre, nous procédons à l'optimisation des facteurs influençant l'électrolyse par la méthode classique appelée la méthode « un facteur à la fois » et en anglais « One factor At a Time (OFAT) ». Cette méthode consiste à faire varier un seul facteur à la fois en gardant tous les autres facteurs constants. Les facteurs à optimiser sont : le voltage, la nature de l'électrolyte support et le temps de traitement.

Avant d'entamer le processus d'optimisation du procédé de dégradation du colorant Rouge bemacid, il est en effet judicieux de bien caractériser au préalable le colorant. Cette étape de caractérisation initiale permet d'obtenir des informations clés sur le colorant qui guideront ensuite l'optimisation et surtout la compréhension des mécanismes de dégradation. Une caractérisation du colorant Rouge bemacid par différentes techniques d'analyse à savoir : Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR « Fourier Transform Infrared Spectroscopy »), Résonance Magnétique Nucléaire (NMR) et par Chromatographie Liquide couplée à la Spectroscopie de Masse (LC-MS « Liquid Chromatography-Mass Spectrometry ») a été présentée dans ce chapitre.

III.2. CARACTERISATION DU COLORANT

Dans cette partie, nous avons procédé à une série d'analyses en utilisant diverses techniques analytiques complémentaires afin d'élucider la nature chimique du composé polluant connu sous le nom de "RB". L'objectif principal était d'identifier sa structure moléculaire et ses groupements fonctionnels caractéristiques.

Les informations disponibles, le Rouge Bemacid (ou Bemacid Red) est un colorant réactif azoïque rouge largement employé dans l'industrie textile pour teindre en nuance rouge les fibres cellulosiques naturelles grâce à sa bonne solidité et ses propriétés tinctoriales intéressantes.

III.2.1. Caractérisation du colorant utilisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge (IR) a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans la molécule. En faisant interagir le composé RB avec un rayonnement infrarouge, nous avons observé des bandes d'absorption caractéristique correspondante aux vibrations des liaisons chimiques spécifiques. Les fréquences de vibration des liaisons chimiques présentes dans la molécule sont représentées soit en transmittance ou en absorbance. La signification est la même puisque ces bandes ne dépendent pas du mode de représentation du spectre.

D'après le spectre infrarouge du colorant Rouge Bemacid (RB) présenté dans la Figure III.1 et le tableau III.1, nous observons de nombreuses bandes de transmittance caractéristiques de divers groupements fonctionnels, témoignant de la nature organique complexe et persistante de ce colorant.

Une large bande à 3420 cm^{-1} peut être attribuée à la fois aux vibrations d'élongation des liaisons O-H des groupements alcools et phénols et des vibrations d'élongation des liaisons N-H des groupements aminés et des molécules organiques associées par liaisons hydrogène. Vu l'intensité et la largeur de la bande, il est plus probable qu'elle corresponde aux vibrations des N-H des groupes aminés présents dans la structure du colorant Rouge Bemacid, plutôt qu'aux O-H d'alcools/phénols. Cette bande N-H large est typique des composés azotés fortement associés par des liaisons hydrogène intermoléculaires (Smith,1999; Coates, 2000; Pretsch et al.2009; Silverstein et al., 1980; Lewis, 2009; Socrates, 2001). Une autre bande est caractéristique aux groupements (-NH₂) apparaissent à 1627 cm^{-1} . Cette bande est une vibration de déformation dans le plan (scissoring) des liaisons N-H des amines primaires et secondaires (Smith,1999; Socrates, 2001).

Les bandes d'absorption typiquement observées vers 2930 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} dans les spectres infrarouges sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements alkyles aliphatiques. Le spectre révèle également la présence de groupements sulfonates (bandes SO₂ à 1425 cm^{-1} et R-SO₂-OR à 1192 cm^{-1}).

La bande spectrale observée 1645 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons N=N, signature des groupements azo (-N=N-) présents dans la structure moléculaire du colorant azoïque (Pretsche et al.2009; Lewis, 2009; Socrates, 2001).

La bande intense à 1050 cm^{-1} , celle-ci peut potentiellement être attribuée à plusieurs types de vibrations caractéristiques (Smith,1999; Coates, 2000; Silverstein et al., 1980; Socrates, 2001):

- Vibrations d'élongation (stretching) de liaisons C-O dans des alcools, éthers ou esters.
- Vibrations d'élongation (stretching) de liaisons C-N dans des amines.
- Vibrations d'élongation (stretching) de liaisons S=O dans des composés soufrés.

Une bande d'absorption située vers 952 cm^{-1} dans un spectre infrarouge peut être attribuée selon les références cités dans le tableau III.1 à la vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H des cycles aromatiques 1,2-di-substitués. Plus précisément, dans le cas de cycles aromatiques (benzéniques ou autres) possédant deux substituants en positions 1, 2 (adjacents).

Les bandes d'absorption observées vers 890 cm^{-1} et 810 cm^{-1} dans les spectres infrarouges sont aussi, caractéristiques des cycles aromatiques avec des motifs de substitution spécifiques :

- 890 cm^{-1} : Déformation hors du plan des liaisons C-H pour les cycles aromatiques tri-substitués en positions 1,2,4 (trois substituants)
- 810 cm^{-1} : Déformation hors du plan des liaisons C-H pour les cycles aromatiques tri-substitués en positions 1,3,5 (trois substituants)

Pour les cycles benzyliques mono-substituée, des bandes de déformation hors plan des liaisons C-H apparaissent aux alentours de 766 cm^{-1} . Ceux substitués au Cl ou Br apparaissent à 685 cm^{-1} .

Le spectre IR expérimental est donc tout à fait cohérent et en parfait accord avec la structure moléculaire proposée pour le colorant azo Rouge Bemacid contenant de nombreux groupements fonctionnels oxygénés, azotés et sulfonés sur ses noyaux aromatiques.

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnel

Nombre d'onde cm^{-1}	Groupe fonctionnel	Références
3700 - 3200	O-H (alcool, phénol)	(Coates, 2000; Silverstein et al., 1980; Socrates, 2001)
3500 - 3030	-N-H (avec liaison H forte)	(Smith,1999; Silverstein et al., 1980 Socrates, 2001)
2930	Alkyles aliphatiques spécifiquement méthyle (-CH ₃) et méthylène (-CH ₂ -)	(Pretsch et al.2009;Lewis, 2009; Socrates, 2001)
2855	Alkyles aliphatiques spécifiquement méthylène (-CH ₂ -)	(Pretsch et al.2009;Lewis, 2009; Socrates, 2001)
1645	N=N	(Pretsch et al.2009;Lewis, 2009; Socrates, 2001)
1627	N-H (amine)	(Smith,1999; Coates, 2000; Silverstein et al., 1980 ; Stuart, 2005)
1425	SO ₂ (sulfonate)	(Coates, 2000; Lewis, 2009 ; Kazuo,2009)
1192	R-SO ₂ -OR (sulfonate)	(Pretsch et al.2009; Socrates, 2001; Kazuo,2009)
1050	C-O (alcool) C-N dans des amines S=O dans des composés soufrés	(Smith,1999; Silverstein et al., 1980; Socrates, 2001)
952	Cycles aromatiques di-substitués	(Pretsch et al.2009; 80; Lewis, 2009; Stuart,2005)
892	Cycle benzénique tri-substitué	(Coates, 2000;Silverstein

	(position 1, 2, 4)	et al., 1980 ; Stuart, 2005
810	Cycle benzénique tri-substitué (position 1, 3, 5)	Coates, 2000;Silverstein et al., 1980 ; Stuart, 2005)
766	Cycle benzénique mono-substitué	(Pretsch et al.2009; Lewis, 2009; Stuart, 2005)
685	Cycle benzénique mono-substitué (Cl, Br)	(Smith,1999; ;Socrates, 2001; Stuart, 2005)
690 - 515	Cycle benzénique mono-substitué	(Pretsch et al.2009; Lewis, 2009)

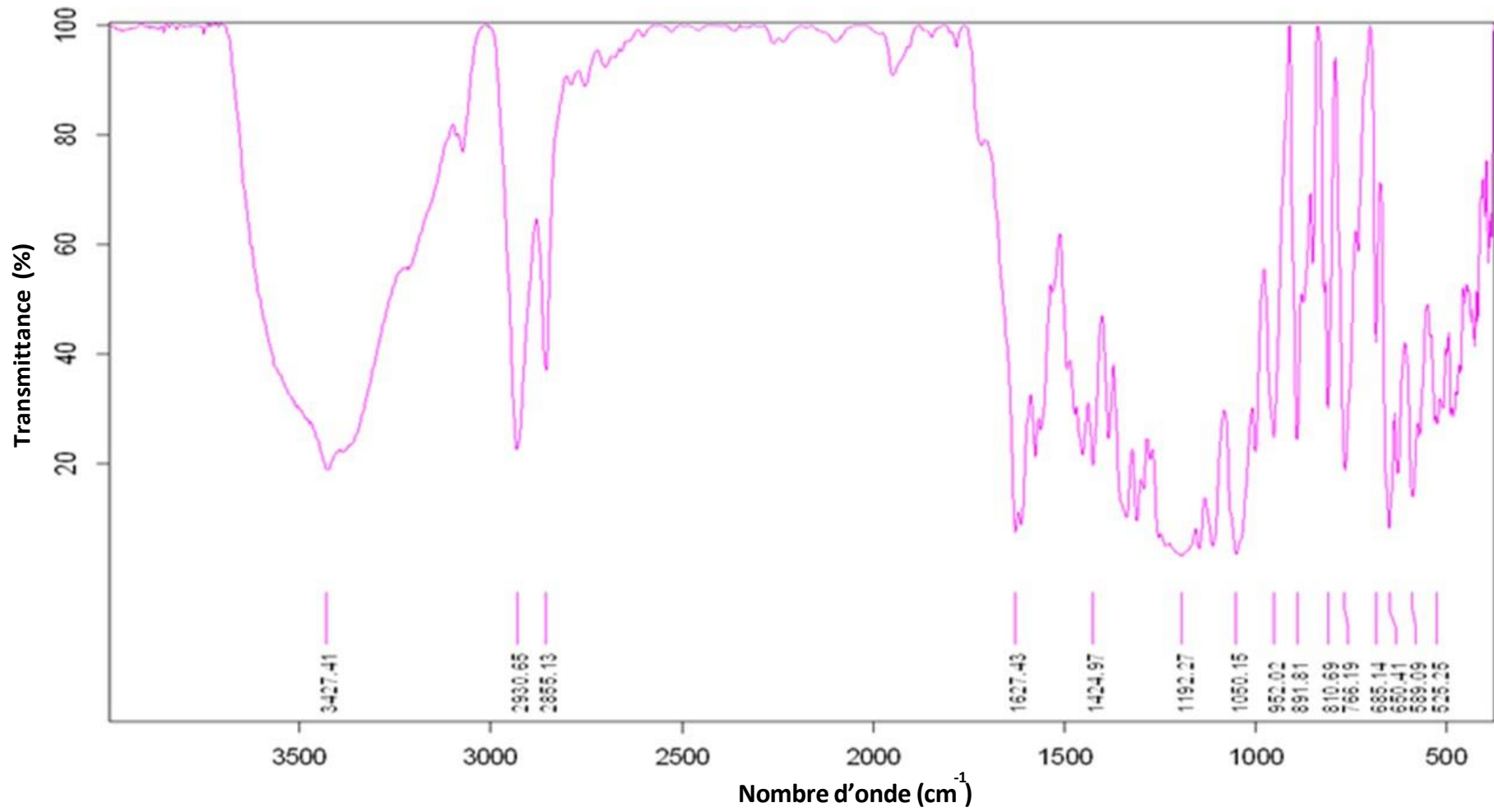


Figure III.1 : Spectre infrarouge du colorant Rouge Bemacid

III.2.2. Caractérisation du colorant utilisé par Diffraction des Rayons – X (XRD)

L'interprétation du spectre de diffraction des rayons X (DRX) (Figure III.2) du colorant Rouge Bemacid (RB), révèle des informations fascinantes sur sa structure moléculaire et cristalline. Le RB, un colorant azoïque utilisé dans diverses industries comme le textile et le papier, se présente sous forme de poudre rouge avec une solubilité élevée dans l'eau, ce qui souligne son importance dans les applications impliquant des milieux aqueux.

Le pic le plus intense du spectre, à $7,6155^\circ 2\theta$, correspond à une distance interplanaire remarquable de $11,609 \text{ \AA}$. Cette valeur élevée est caractéristique des composés organiques, où les molécules planes et volumineuses s'empilent avec de grands espacements (Burkinshaw, 2016). Dans le cas du RB, cet espacement pourrait résulter de l'empilement du noyau phénazathionium avec les groupements diméthylamino, possiblement stabilisé par des interactions π - π entre les cycles aromatiques ou des liaisons hydrogène impliquant les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote présents dans la molécule.

D'autres pics intenses, notamment à $16,9618^\circ$ ($d = 5,227 \text{ \AA}$), $31,6647^\circ$ ($d = 2,826 \text{ \AA}$), $8,4460^\circ$ ($d = 10,469 \text{ \AA}$), et $24,1226^\circ$ ($d = 3,689 \text{ \AA}$), révèlent une structure cristalline complexe mais ordonnée. La présence de ces pics bien définis, malgré la nature organique du RB, indique un arrangement moléculaire régulier (Callister, W. D., 2014). Les pics à angles plus faibles ($2\theta < 30^\circ$) dominant le spectre, correspondant à des distances interplanaires supérieures à 3 \AA . Cette distribution est typique des composés organiques où les forces intermoléculaires faibles, comme les interactions de van der Waals, jouent un rôle clé dans l'assemblage cristallin Steed, (Jonathan W et al., 2013).

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics est généralement étroite, variant de $0,0768^\circ$ à $0,2047^\circ$, sauf pour quelques pics à angles élevés (Vitalij K. Pecharsky & Peter Y. Zavalij, 2008). Des pics étroits indiquent une bonne cristallinité et des domaines cristallins de taille relativement grande. Cela suggère que le RB, lors de sa cristallisation, forme des assemblages moléculaires bien ordonnés sur des distances significatives. Cette cristallinité pourrait influencer ses propriétés optiques, notamment sa couleur rouge vive, en favorisant une absorption et une réflexion cohérentes de la lumière (KURT, 2001).

L'interprétation structurelle du spectre offre des insights sur l'organisation moléculaire du RB. Les grands espacements ($d > 10 \text{ \AA}$) pourraient correspondre à l'empilement des molécules le long d'un axe préférentiel, peut-être perpendiculaire au plan du noyau

phénazathionium (CLEGG, 2009). Les pics à angles plus élevés ($d < 5 \text{ \AA}$) reflètent probablement les distances intramoléculaires ou les interactions entre les groupements diméthylamino et le noyau central (Desiraju, G. R, et al. 1989). La complexité du spectre, avec de nombreux pics, est cohérente avec la formule $C_{24}H_{20}O_6S_2N_4NaCl$, qui implique une variété de liaisons et d'orientations moléculaires possibles.

L'absence d'un fond amorphe significatif dans le spectre indique que l'échantillon de RB est principalement cristallin. Cela a des implications importantes pour son utilisation. Une structure cristalline bien définie peut influencer sa solubilité, sa stabilité thermique et chimique, et son interaction avec les fibres textiles. Par exemple, une cristallinité élevée pourrait ralentir sa dissolution, nécessitant peut-être des conditions spécifiques (pH, température) pour une solubilisation optimale dans les bains de teinture.

En conclusion, le spectre XRD du Rouge Bemacide révèle une structure cristalline remarquablement ordonnée pour un colorant organique. Les grands espacements interplanaires témoignent de l'empilement de ses molécules planes, probablement guidé par des interactions π - π et des liaisons hydrogène. La netteté des pics indique une cristallinité élevée, ce qui pourrait expliquer sa couleur intense et influencer son comportement en solution. Ces connaissances structurelles sont précieuses pour optimiser les processus de teinture, comprendre la fixation du colorant sur les fibres, et potentiellement développer des méthodes plus efficaces pour son utilisation et son élimination des eaux usées.

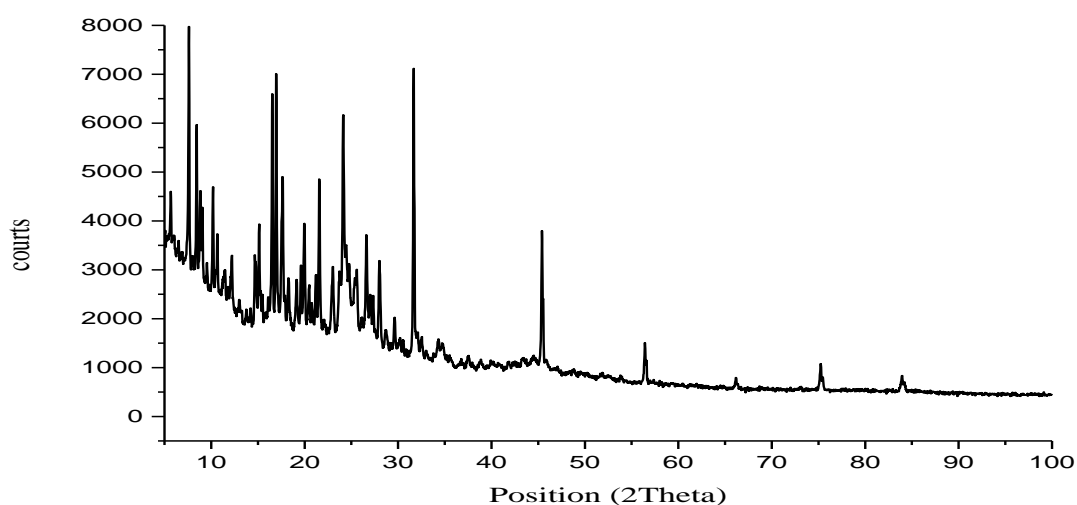


Figure III.2 : spectre de Diffraction des Rayon-X pour le colorant RB

III.2.3. Caractérisation du colorant utilisé par résonance magnétique nucléaire (NMR)

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (NMR) a été utilisée pour examiner l'environnement chimique des atomes de carbone présents dans le composé RB. Les spectres NMR du carbone-13 (^{13}C) et du proton (^1H) ont été enregistrés et étudiés en profondeur. En examinant les déplacements chimiques, les couplages spin-spin et les intégrations des signaux, nous avons pu obtenir des informations sur la connectivité des atomes au sein de la molécule, ainsi que sur la présence éventuelle de systèmes aromatiques ou insaturés. De plus, l'analyse des spectres NMR a permis de déterminer la stéréochimie du composé. Les Figures III.3 et III.4 présentent respectivement les spectres de NMR du carbone-13 et du proton obtenu pour le colorant RB. Pour une interprétation complète des données, il est nécessaire de combiner et de corrélérer les informations contenues dans ces deux spectres NMR.

1. L'utilisation du spectre ^{13}C permet d'identifier le squelette carboné, les types de carbones et leur environnement électronique.
2. L'utilisation du spectre ^1H permet de déterminer la multiplicité des signaux, déduire la connectivité et la substitution des cycles.
3. La Corrélation des déplacements ^{13}C et ^1H pour attribuer chaque signal à un carbone/proton spécifique.
4. La détection des signaux échangeables ^1H qui indiquent la présence de groupes OH, NH, etc.
5. Les données d'intégrations ^1H donnent le nombre relatif de protons équivalents.

La Figure III.2 permet d'extraire les informations du spectre NMR ^{13}C listées ci-dessous :

- δ 17,7 ppm (1C, s) : Ce signal singulet à 17,7 ppm correspond à un carbone aliphatique primaire de type méthyle ($-\text{CH}_3$). Le caractère singulet indique qu'il n'y a pas de couplage avec d'autres carbones ou protons voisins.
- δ 21,3 ppm (1C, s) : Similaire au précédent, ce singulet à 21,3 ppm est aussi caractéristique d'un carbone aliphatique primaire de type méthyle ($-\text{CH}_3$) dans un environnement chimique légèrement différent.
- δ 115,4 ppm (1C, s) : Ce signal singulet à 115,4 ppm correspond à un carbone aromatique quaternaire (lié à au moins 2 autres atomes de carbone). Sa valeur de déplacement chimique suggère qu'il est lié à des hétéroatomes électroattracteurs (N ou O des groupes $-\text{NMe}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$).

- δ 117,69 - 117,75 ppm (3C, 3 singulets) : Cette zone regroupe 3 signaux singulets équivalents à 117,7 ppm, correspondant à 3 carbones aromatiques chimiquement équivalents. Cela pourrait indiquer un noyau benzénique 1,3,5-trisubstitué en accord avec FT-IR.
- δ 122,15 ppm (1C, s) : Ce signal correspond probablement à un autre carbone quaternaire du second noyau aromatique.
- δ 125,8 et 125,9 ppm (2C, 2s) : Ces deux singulets correspondent à des carbones aromatiques sans substitution directe par des hétéroatomes.

La Figure III.4 expose le spectre NMR ^1H , les données issues de ce spectre sont résumées ci-dessous :

- d 12,27-12,44 ppm (s, 1H) : Singulet dans la région des protons échangeables, typique aux protons acides échangeables des groupes $-\text{SO}_3\text{H}$, acide carboxylique $-\text{COOH}$ ou phénol.
- Les signaux de 7,0 à 8,0 ppm, avec des couplages caractéristiques, sont cohérents avec des noyaux aromatiques poly-substitués de la structure. Les déplacements attribués à ces signaux sont :
 - ✓ d 8,01 ppm (dd, $J = 7,88, 1,13$ Hz, 1H) :, suggérant un proton sur un cycle aromatique substitué.
 - ✓ d 7,95 ppm (dd, $J = 7,81, 5,19$ Hz, 1H) : Doublet de doublets aromatique avec des couplages de 7,81 Hz et 5,19 Hz.
 - ✓ d 7,91 ppm (d, $J = 9,27$ Hz, 1H) : Doublet aromatique avec une constante de couplage de 9,27 Hz, typique d'un couplage ortho sur un cycle benzénique.
 - ✓ d 7,83 ppm (dd, $J = 11,12, 4,24$ Hz, 1H) : Doublet de doublets aromatique avec de grandes constantes de couplage.
- d 7,14 ppm (d, $J = 9,19$ Hz, 1H) : Doublet aromatique avec une constante de 9,19 Hz, couplage ortho typique.
- d 7,67, 7,60, 7,57, 7,54 ppm (d, d, dd, s) : Autres signaux aromatiques de doublets, doublet de doublets et singulet.
- d 7,25 et 7,22 ppm (d, $J = 1,49, 1,45$ Hz, 2H) : Deux doublets aromatiques avec de petites constantes de couplage, suggérant des protons aromatiques vicinaux sur un cycle.

- d 3,51 ppm (s, 1H) : Singulet dans la région aliphatique, pourrait correspondre à un proton d'amine primaire ou alcool.
- d 1,85 ppm (s, 1H) : Singulet aliphatique intense, probablement un groupement méthyle.
- Les signaux de 1,57 à 0,73 ppm (m, m, m) correspondent à des protons aliphatiques avec des motifs de couplage complexes.
- Les signaux larges de 11,10 à 9,04 ppm et de 10,82 à 10,65 ppm sont difficilement interprétables sans plus d'informations.
- d 2,56 ppm (s, 1H) : Singulet aliphatique pouvant correspondre à un groupement méthyle ou méthine.
- d 9,32-9,18 ppm (m, 1H) : Massif dans la région aromatique, probablement un proton aromatique couplé.

En résumé, il existe une correspondance directe entre les informations fournies par les spectres NMR du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) pour le colorant Rouge Bemacid (RB). Cette correspondance est essentielle pour attribuer chaque signal NMR aux protons et carbones spécifiques de la structure moléculaire.

Les correspondances notables sont observées pour :

1. Groupements méthyles ($-\text{CH}_3$) :

- Singulets intenses à 1,85 ppm (^1H) et 17,7/21,3 ppm (^{13}C)
- Indiquent la présence de deux environnements méthyles distincts

2. Noyau aromatique 1,3,5-tri-substitué :

- Zone à 117,7 ppm avec 3 signaux ^{13}C équivalents
- Corrélée aux signaux aromatiques couplés entre 7,0-8,0 ppm (^1H)

3. Carbones quaternaires aromatiques :

- Signaux déblindés à 115,4 et 122,15 ppm (^{13}C)
- Correspondent à l'absence de signaux ^1H aromatiques à ces déplacements

4. Protons échangeables :

- Signaux larges à 12,2-12,4 ppm (^1H) caractéristiques de $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$
- Pas de signaux ^{13}C correspondants car échangeables

5. Couplages caractéristiques :

- Doublets à 7,14 ppm (^1H , $J=9,19$ Hz) et 7,91 ppm (^1H , $J=9,27$ Hz) typiques de couplages ortho sur cycles benzéniques

- Corrélés aux carbones aromatiques substitués observés en ^{13}C

Ainsi, les informations sur les déplacements chimiques, multiplicités, couplages et intégrations des signaux NMR ^1H et ^{13}C se complètent mutuellement pour permettre l'attribution précise des différents signaux aux protons et carbones de la structure proposée pour le RB.

Cette correspondance entre les deux spectres NMR est cruciale pour l'élucidation structurale complète de molécules complexes comme les colorants azoïques. Les deux spectres se complètent et sont cohérents entre eux, confirmant la structure aromatique polycyclique complexe de ce composé, comportant des cycles benzéniques substitués, des groupements méthyles aliphatiques et probablement un acide carboxylique ou phénol.

Mais ces spectres présentent quelques différences notables entre les spectres NMR ^{13}C et ^1H pour ce composé. Les principales différences entre les spectres NMR du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) pour le colorant Rouge Bemacid (RB) sont :

1. Gamme de déplacements chimiques

- NMR ^1H : Gamme étroite (0 - 14 ppm)
- NMR ^{13}C : Gamme très large (0 - 220 ppm)

2. Apparence des signaux

- NMR ^1H : Signaux avec des multiplicités variées (singulets, doublets, etc.) dus aux couplages entre protons
- NMR ^{13}C : Principalement des singulets larges

3. Intensités des signaux

- NMR ^1H : Intensités proportionnelles au nombre de protons équivalents
- NMR ^{13}C : Intensités sans lien direct avec le nombre de carbones

4. Type d'informations

- NMR ^1H : Informe sur la connectivité, la substitution des cycles aromatiques, les protons échangeables
- NMR ^{13}C : Permet d'identifier les différents types de carbones (primaires, quaternaires, etc.)

5. Influence des hétéroatomes

- NMR ^1H : Effet modéré des hétéroatomes sur les déplacements
- NMR ^{13}C : Très sensible à la présence d'hétéroatomes comme O, N

Ces différences proviennent fondamentalement de la nature intrinsèque des noyaux ^1H et ^{13}C observés. Le proton (^1H) est un noyau très sensible avec un spin nucléaire de $1/2$. Cela conduit à des couplages spin-spin importants entre les protons voisins, résultant en des multiplicités complexes (doublets, triplets, etc.) dans le spectre NMR ^1H . De plus, les intégrations des signaux ^1H sont directement proportionnelles au nombre de protons équivalents.

En revanche, le carbone-13 (^{13}C) est un noyau peu sensible avec un spin $1/2$ mais une abondance naturelle faible (1,1%). Les couplages ^{13}C - ^1H sont généralement faibles et supprimés, donnant essentiellement des singulets larges. Les intensités des signaux ^{13}C ne sont pas proportionnelles au nombre de carbones en raison de la faible sensibilité intrinsèque du noyau ^{13}C .

Cette différence fondamentale de sensibilité explique également pourquoi le spectre NMR ^1H apporte des informations sur la connectivité et la substitution des cycles aromatiques via les couplages proton-proton, tandis que le spectre NMR ^{13}C se concentre sur le squelette carboné et les environnements électroniques des différents types de carbones.

De plus, les déplacements chimiques des noyaux ^{13}C sont beaucoup plus sensibles à la présence d'hétéroatomes électroattracteurs (O, N, halogènes) que les déplacements des protons. Cela permet d'identifier facilement les carbones quaternaires ou liés à ces hétéroatomes dans le spectre NMR ^{13}C .

En résumé, ces différences fondamentales entre les noyaux ^1H et ^{13}C se traduisent par des informations complémentaires apportées par les spectres NMR respectifs, justifiant l'utilisation conjointe de ces deux techniques pour l'élucidation structurale complète de molécules complexes comme les colorants azoïques.

L'analyse conjointe des données spectrales issues de la résonance magnétique nucléaire du proton (NMR ^1H) et du carbone 13 (NMR ^{13}C), couplée aux informations fournies par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), permet de valider la structure moléculaire proposée pour le colorant azoïque « Chlorure de 3,7-

bis(diméthylamino) phénazathionium » ou Rouge Bemacid (nom commercial), telle que fournie par l'industrie textile. Cette structure chimique complexe, illustrée à la figure III.2, est en parfait accord avec la formule brute attribuée à ce composé par le fabricant.

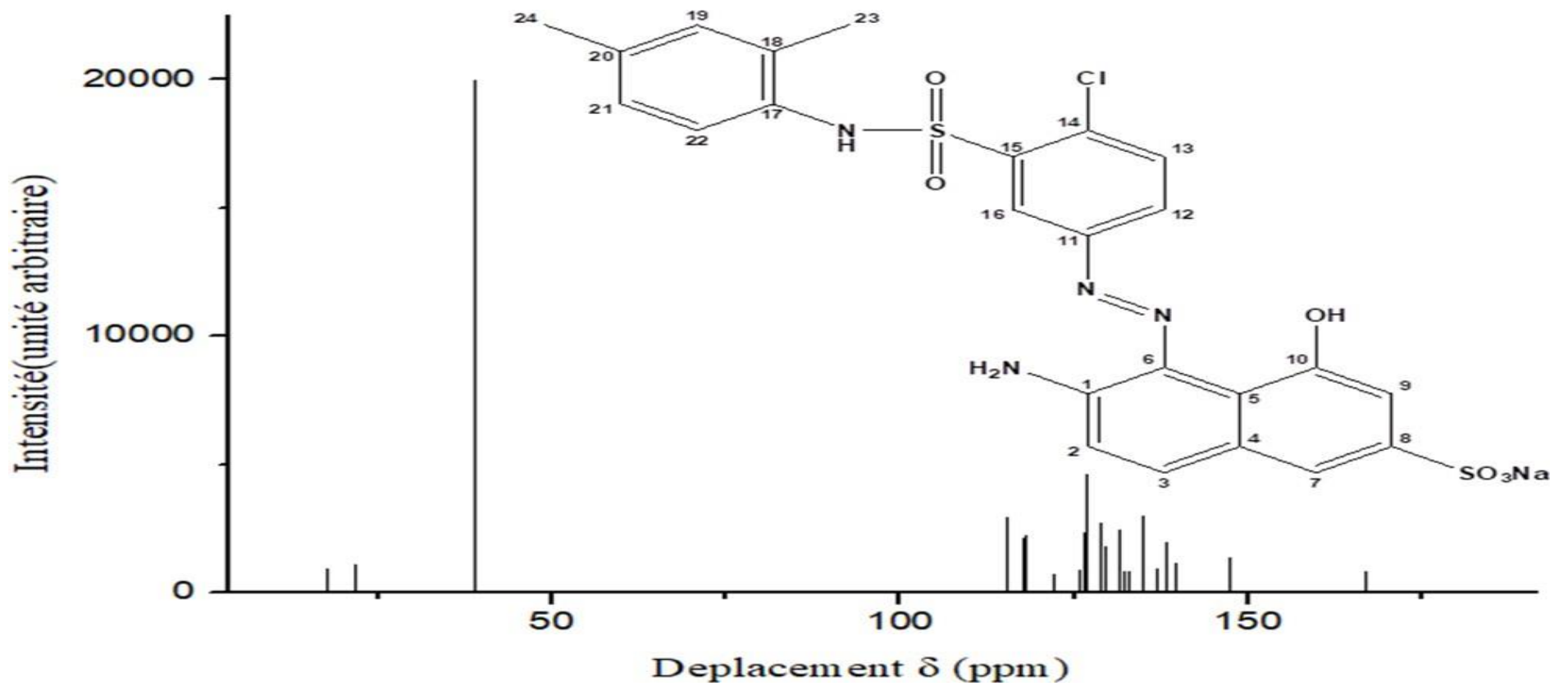


Figure III.3. : Spectre NMR du ¹³C du colorant RB

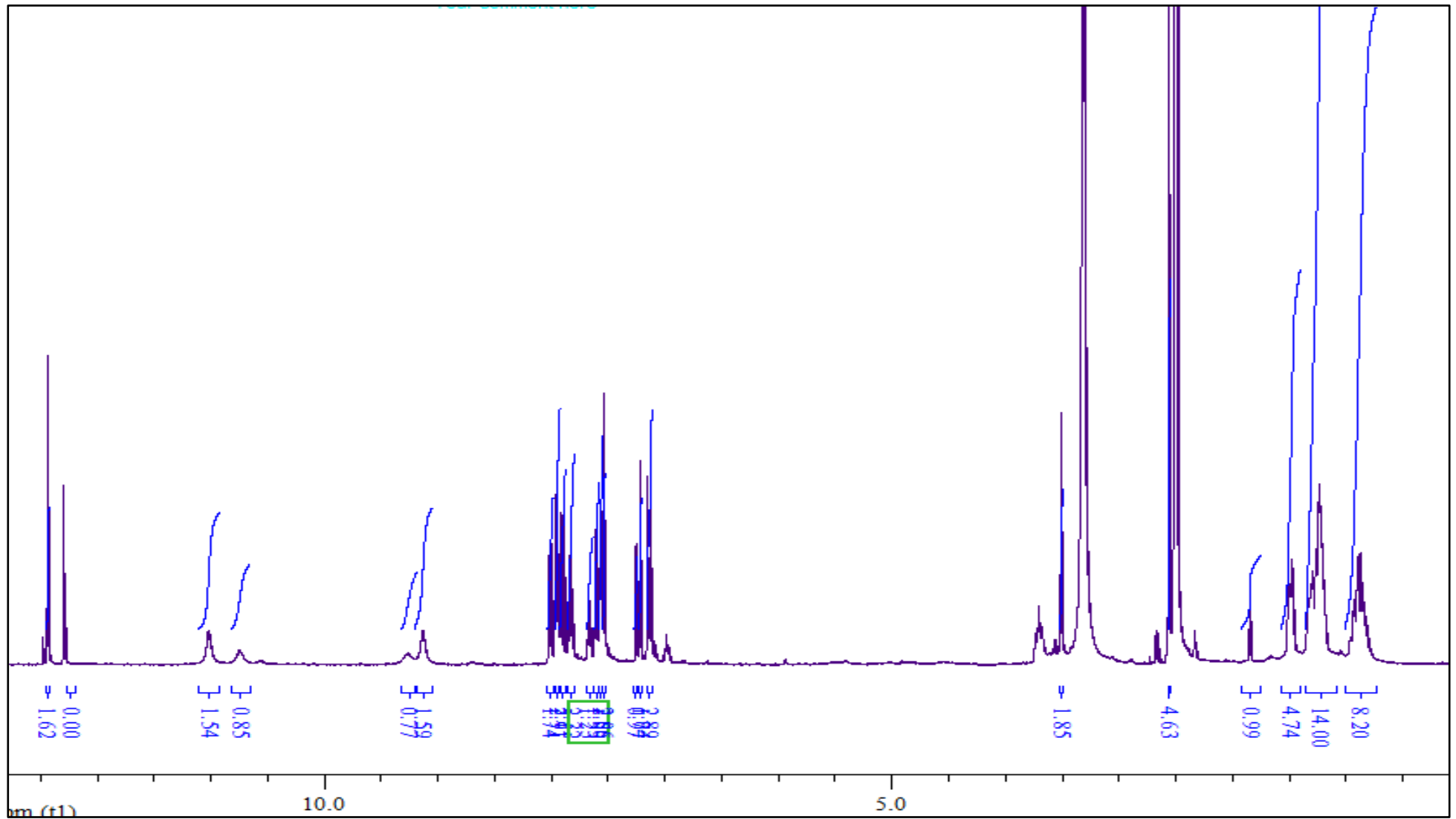


Figure III.3. : Spectre NMR du 1H du colorant RB

III.2.3. Caractérisation du colorant utilisé par LC-MS

La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a été utilisée pour déterminer la masse moléculaire exacte du composé RB et pour identifier d'éventuels fragments ou produits de dégradation. Cette technique combine la séparation chromatographique des composés avec la détection par spectrométrie de masse, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la masse moléculaire, la formule brute ainsi que la structure des ions moléculaires présents.

La Figure III.5 présente l'un des spectres de masse obtenus pour l'échantillon du colorant RB (l'ensemble de l'analyse se trouve en annexe 1). Ce spectre met en évidence la présence d'un pic de base à m/z 583,0371 - Ion moléculaire $[M]^+$. Ce pic intense correspond à l'ion moléculaire $[M]^+$, c'est-à-dire l'espèce ionique formée par l'éjection d'un électron de la molécule neutre. La masse exacte observée de 583,0371 Da est en accord avec la masse théorique de 583,0187 U.m.a. de formule $C_{24}H_{20}O_6S_2N_4NaCl$ avec un écart de seulement 0,0184 Da, ce qui est typique de la précision des analyseurs de masse modernes.

Le profil isotopique de ce pic moléculaire montre deux groupes d'ions séparés par 2 Da, caractéristique de la présence d'un atome de chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl). Les intensités relatives de ces deux groupes de pics isotopiques (100% et 32,19%) correspondent bien aux abondances naturelles des deux isotopes ^{35}Cl (75,8%) et ^{37}Cl (24,2%).

Outre le pic de l'ion moléculaire, on observe des pics d'adduits formés par l'association de cations sodium Na^+ ou potassium K^+ à la molécule, donnant les ions $[M^+Na]^+$ à m/z 605,0190 et $[M^+K]^+$ à m/z 621,0051. Ces adduits sont courants en spectrométrie de masse et confirment la masse moléculaire.

Le pic à m/z 565,0566 correspond à la perte d'une molécule d'eau $[M-H_2O]^+$ à partir de l'ion moléculaire, une fragmentation classique pour les composés contenant des fonctions hydroxyle.

Le pic à m/z 409,2733 est très informatif quant à la structure du composé. Il provient d'une fragmentation importante avec perte des deux groupements diméthylamino et du chlorure, générant l'ion cationique conjugué $[C_{18}H_{21}N_5S]^+$, le noyau phénazathonium substitué étant très stable. Ce fragment majeur est cohérent avec la structure proposée.

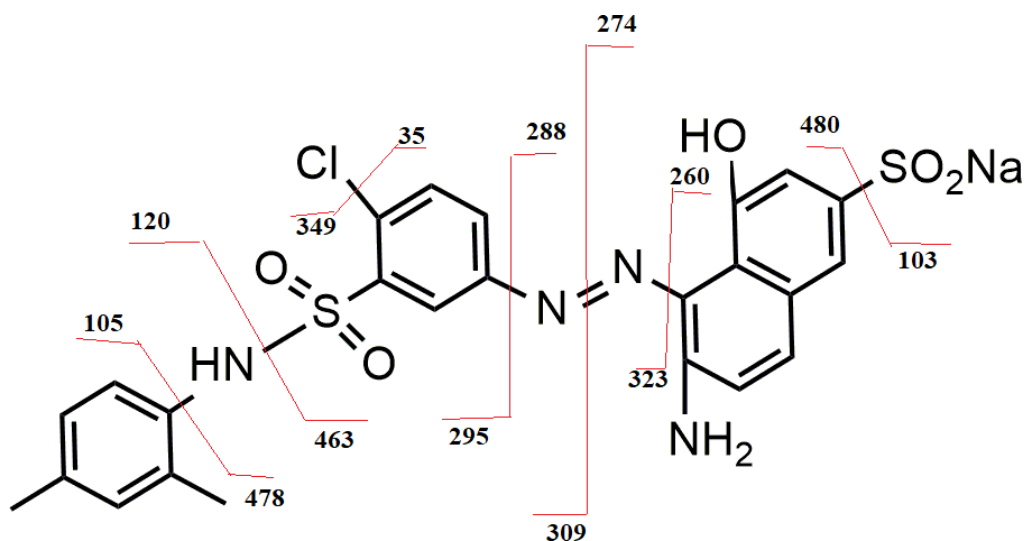


Figure III.4: Fragmentation de la molécule RB

D'autres fragmentations successives sont observées à partir de cet ion à m/z 409, comme la perte de NH_3 donnant le pic à m/z 392,2397, ou la perte de deux groupes méthyle menant au pic à m/z 339,2712. Ces fragmentations en cascade sont typiques des molécules hétérocycliques azotées.

De plus, le motif de fragmentation et les ions observés sont caractéristiques des composés de type phénazine, avec des ions aromatiques stables issus de réarrangements et de clivages autour des cycles azotés.

En résumé, le spectre de masse présenté, avec son ion moléculaire intense, son profil isotopique, ses adduits caractéristiques, sa fragmentation logique du squelette conjugué et de nombreux ions structuraux, est une signature spectrale robuste en parfait accord avec la structure proposée du colorant azoïque chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium appelé Rouge Bemacid de masse moléculaire de 583,0187 U.m.a.

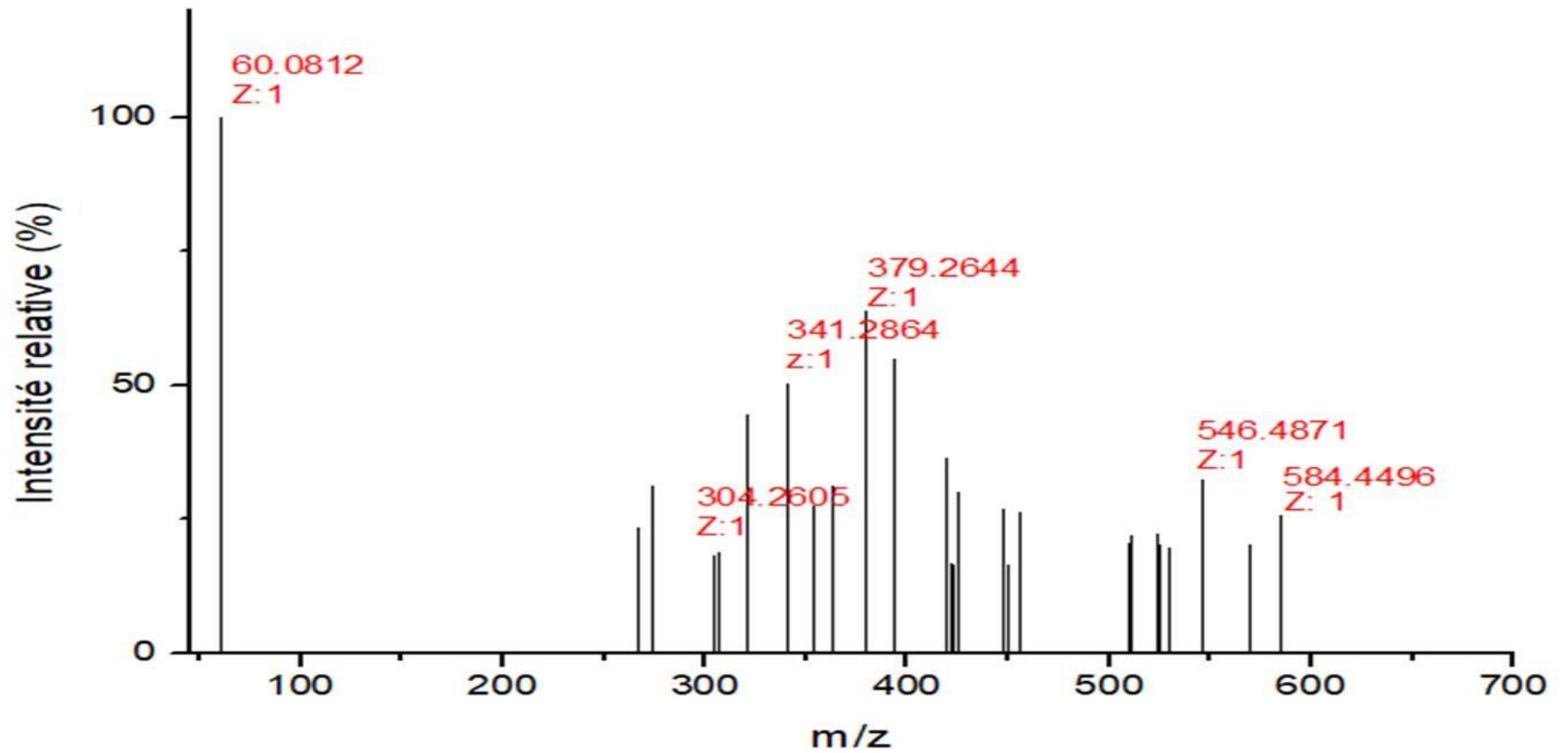


Figure III.5: Spectre LC-MS du colorant RB

III.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES D'ELECTROLYSE POUR LA DEGRADATION DU RB

Les effluents industriels contenant des colorants synthétiques comme le RB représentent un problème environnemental majeur en raison de leur toxicité et de leur persistance dans les milieux aquatiques. L'électrolyse apparaît comme une technique prometteuse pour le traitement de ces effluents colorés grâce à sa capacité à générer in situ des espèces oxydantes puissantes comme les radicaux hydroxyles (OH^\bullet).

Cependant, l'efficacité du procédé électrochimique pour la dégradation du RB dépend de nombreux paramètres opératoires tels que le matériau d'électrode, la densité de courant appliquée, le pH de la solution, la température, la présence d'électrolytes supports et le mode d'alimentation du réacteur. L'optimisation judicieuse de ces différents paramètres est essentielle pour maximiser les performances de dégradation du RB tout en minimisant les coûts opérationnels.

De nombreuses études se sont penchées sur l'influence de ces paramètres clés afin d'identifier les conditions opératoires optimales pour une minéralisation complète et économique du colorant RB par électrolyse. Cette partie présente une optimisation OFAT « One factor At a Time » du procédé de l'électrolyse afin d'améliorer l'efficacité du procédé électrochimique pour le traitement des effluents chargés en colorant RB.

En maintenant, le pH de la solution à 3 et la température du milieu réactionnel à 23 ± 1 °C, nous avons vérifié l'effet de la nature de l'électrolyte support, de la tension aux bornes des électrodes, de la concentration du polluant Rouge Bemacid et le temps du traitement.

III.3.1. Effet du temps de traitement

L'optimisation judicieuse du temps de traitement pour la dégradation du colorant Rouge Bemacid vise à maximiser l'efficacité tout en minimisant les coûts opérationnels. Cette étude a été réalisée par le suivi de la dégradation du polluant RB par UV-Vis en fonction du temps. La Figure III.6 présente les spectres UV-Vis des solutions de colorants à une concentration initiale de 100 mg/L, après un traitement de 60 minutes avec les trois électrodes différentes. Le colorant RB présente un pic d'absorbance maximale autour de 504 nm. Les résultats montrent une diminution de l'intensité de ce pic à 504 nm pour les trois solutions traitées. Cette baisse d'intensité indique une dégradation du colorant RB durant le traitement, quelle que soit l'électrode utilisée. L'analyse des spectres UV-Vis permet ainsi de suivre l'évolution

de la concentration du colorant au cours du procédé de décoloration. La décoloration totale a été atteinte pour les trois électrodes entre 40 et 60 min. Ainsi, nous allons fixer le temps de traitement ultérieurement à 60 min pour l'optimisation de l'ensemble des autres facteurs.

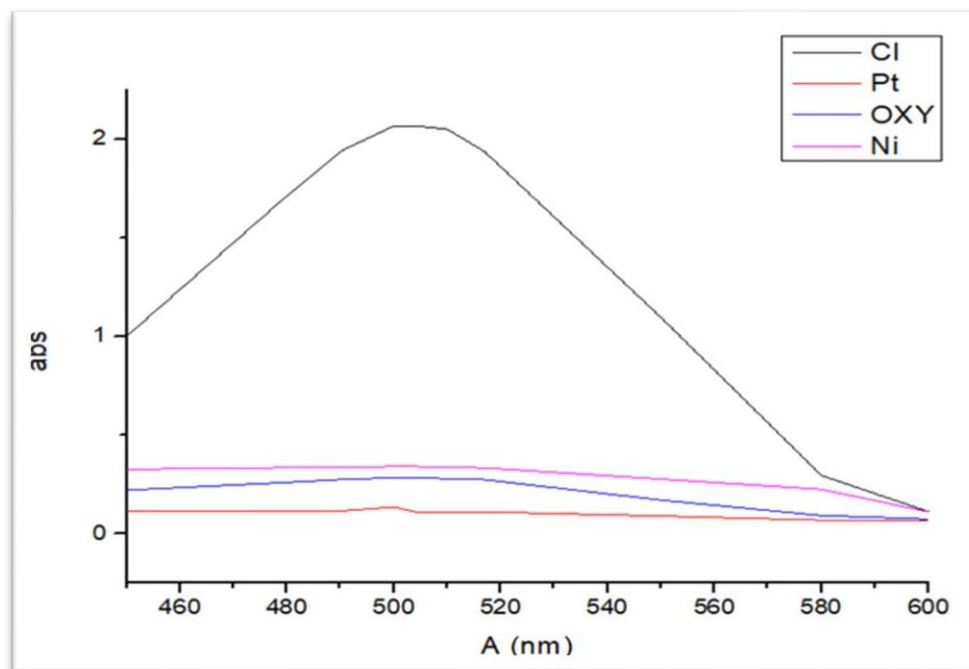


Figure III.6. Suivi de la dégradation du polluant RB par UV-Vis pour les trois cathodes différentes, concentration 100mg/L est un traitement de 60min.

III.3.2. Effet de la nature d'électrolyte

Dans la plupart des études, l'influence de la nature d'électrolyte sur l'efficacité de procédé EF a été démontrée. Il est connu que l'amélioration de la conductivité de la solution et l'accélération de transfert d'électron sont associée en présence l'électrolyte support (Marlina, 2019). Plusieurs composés peuvent être utilisés comme électrolyte support (He & Zhou, 2017). Dans le procédé électro-Fenton, les types d'électrolyte support les plus utilisés sont le sulfate de sodium et chlorure de sodium (Marlina, 2019). Nous avons étudié la dégradation du RB pour ces électrolytes dans les mêmes conditions opératoires. Afin de mettre en effets de comparaison. L'évaluation du taux de minéralisation de RB en présence de ces électrolytes est représentée dans la Figure III.7.

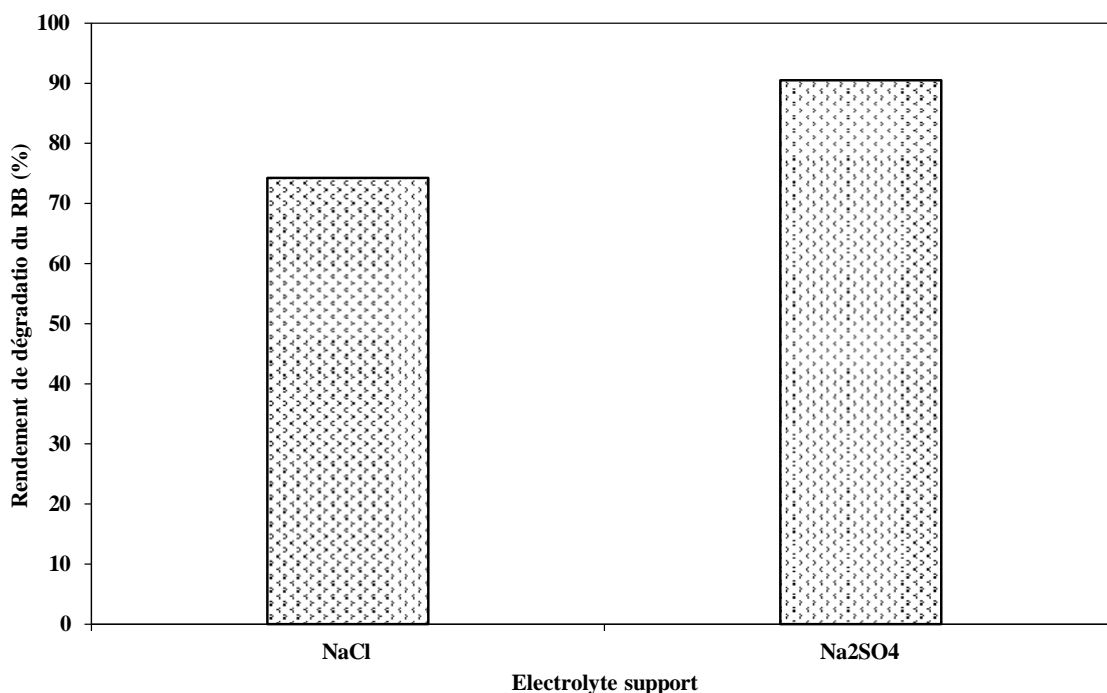
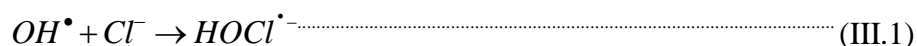


Figure III.7 : Effet de la nature d'électrolyte sur le rendement de dégradation du RB.

La Figure III.7 montre que l'efficacité du procédé EF repose sur la nature d'électrolyte. On peut voir que la minéralisation de RB par procédé électro-Fenton est favorisée par l'addition du sulfate de sodium comme électrolyte support par rapport à chlorure de sodium, le rendement de dégradation atteint 91,50% et 76,26% en présence de Na_2SO_4 et NaCl respectivement. Cette accélération de la vitesse de dégradation en présence des ions sulfates peut être justifiée par la conductivité et la force ionique, la conductivité ionique molaire (λ) à 25 °C des ions SO_4^{2-} ($16 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) est supérieure à celle des ions Cl^- ($7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) (LOUNIS, 2017). En revanche, la diminution de l'efficacité de destruction en présence des ions Cl^- peut être attribuée à leur interaction avec les radicaux hydroxyles selon l'équation (III.1) (He & Zhou, 2017):



III.3.3. Effet du voltage

Plusieurs chercheurs ont examiné l'influence de la tension appliquée sur l'efficacité du procédé électro-Fenton. Afin d'étudier l'effet de la variation de ce paramètre, une série d'expériences a été menée avec une concentration fixe de sulfate de sodium (0,05 mM) et concentration initiale de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en polluant. La gamme de voltages étudiés était nettement large de 2 à 10 V. Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement sur la Figure III.8.

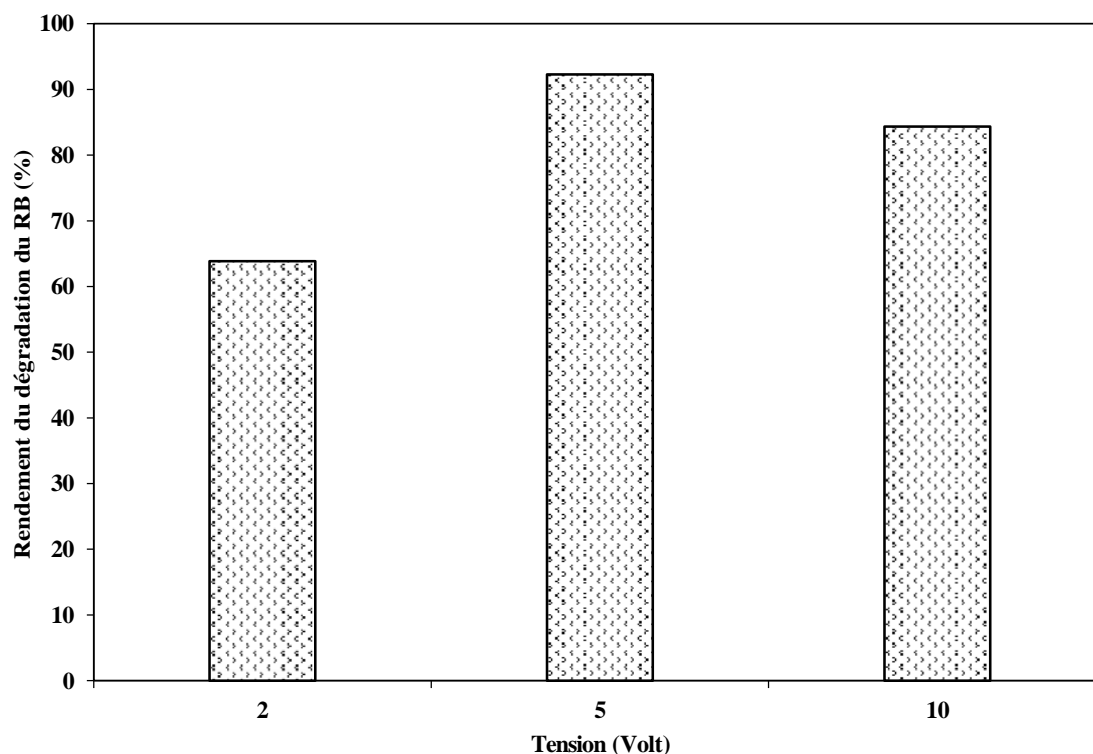
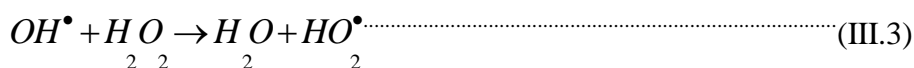
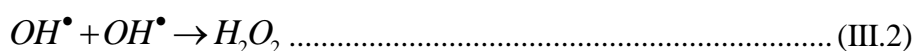


Figure III.8 : Effet de voltage sur le rendement de dégradation du RB.

Comme l'indique la Figure III.8, l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la tension appliquée dans l'intervalle étudié (2 - 5V). Nous pouvons constater que l'élimination du RB jusqu'à 91,2 % à une tension appliquée de 5 V. Au-delà de cette valeur, une diminution de la dégradation du RB est détectée, probablement en raison de la génération excessive de peroxyde d'hydrogène résultant de la recombinaison d' OH^\bullet Eq. (III.2) et la réaction entre H_2O_2 et OH^\bullet (équation III.3), conduisant à la formation d'intermédiaires réactionnels (Teymori et al., 2020):



III.3.4. Effet de la concentration initiale du RB

L'efficacité de procédé EF pour l'élimination d'un polluant est généralement influencée par sa concentration initiale (He & Zhou, 2017). Dans ce contexte, nous avons testé trois concentrations initiales du RB (100, 200 et 500 mg/L) pour étudier l'effet des concentrations initiales en colorant RB sur l'efficacité de procédé EF. La Figure III.9 présente le suivi de la disparition du RB en fonction du temps.

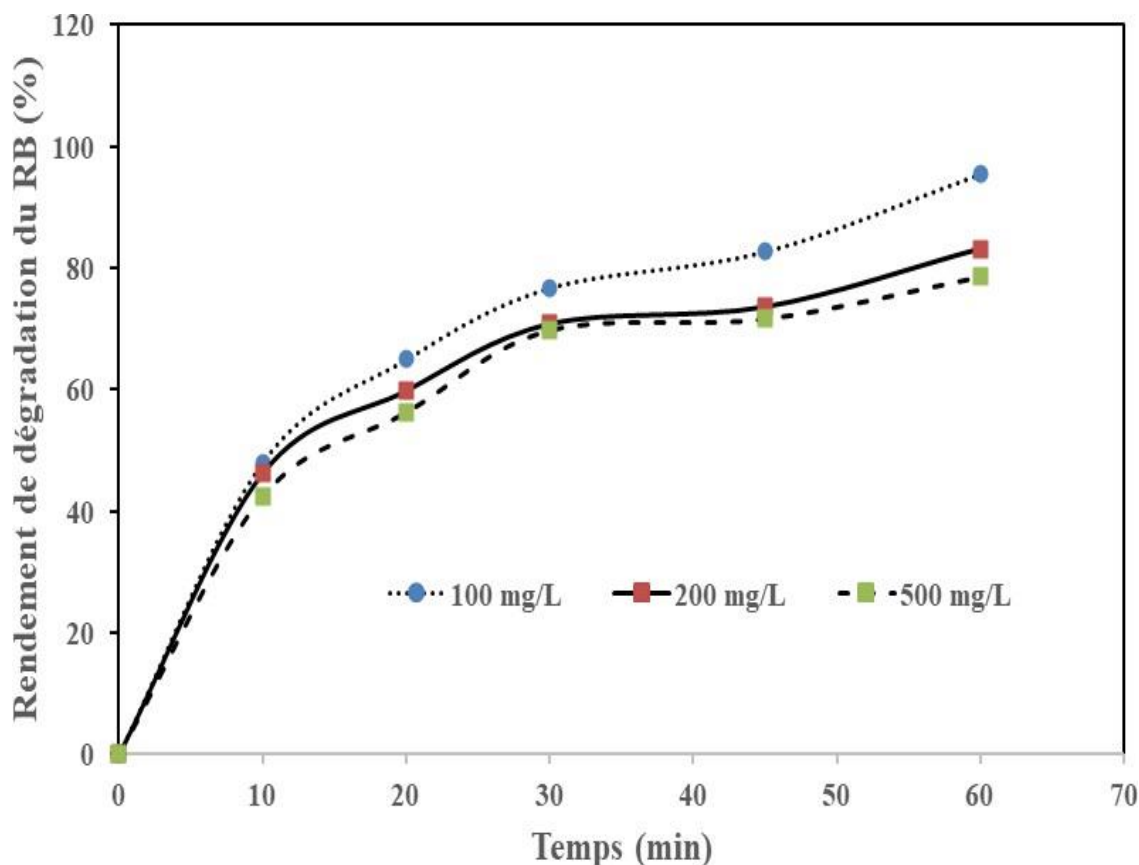


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale du RB sur le rendement de dégradation du RB.

Comme illustré dans la Figure III.9, il existe une relation inversement proportionnelle entre la concentration initiale du colorant et le rendement de dégradation (l'efficacité du procédé électro-Fenton). Par exemple, lors du traitement de trois solutions de RB avec des concentrations initiales de 100, 200 et 500 mg/L, il a été observé que le taux de dégradation du colorant RB diminuait avec l'augmentation des concentrations initiales. Cela s'explique par le fait que l'accumulation de radicaux hydroxyles générés dans ces conditions du système EF n'est pas suffisante pour éliminer les concentrations élevées du contaminant, car ces concentrations élevées entraînent une augmentation du nombre de molécules de RB nécessitant une grande quantité de radicaux hydroxyles pour être éliminées (Radwan et al., 2018). En outre, les résultats ont montré que dans des conditions optimales, le procédé électro-Fenton pouvait atteindre une élimination maximale de 95 % du RB après 60 minutes à une concentration initiale de 100 mg/L.

III.4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU COLORANT

La Figure III.9 montre l'étude cinétique de la dégradation du RB par EF, l'étude a été réalisée selon l'équation du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle BMG (équations (III.6), (III.7), (III.8)) respectivement :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_1 \times t \dots\dots\dots(III.1)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 \times t \dots\dots\dots(III.2)$$

$$\left[\frac{t}{C_t} \right] = m + bt \dots\dots\dots(III.3)$$

$$\left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right]$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations molaires du colorant à temps $t = 0$ et à un temps t de réaction t , k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse apparente (min^{-1}).

Les valeurs de K_{app} et le coefficient de corrélation (R^2) issues de la cinétique du pseudo-premier et du pseudo-second ordre sont présentées dans le tableau III.1. K_1 et K_2 représentent respectivement les constantes de réaction apparentes du pseudo-premier et du pseudo-second ordre. Toutes les valeurs des constantes de vitesse, K_1 et K_2 , pour l'élimination du colorant RB dans les conditions opératoires correspondantes fixées ci-dessus par EF, ont été déterminées analytiquement à partir de la pente de $\ln(C_0/C_t)$ par rapport au processus t , et $1/C_t - 1/C_0$ contre t , respectivement. Sur la base des coefficients de corrélation (R^2) indiqués dans le tableau III.2, les données expérimentales s'alignent mieux sur le mécanisme de réaction de pseudo-premier ordre (comme en témoignent les valeurs élevées de R^2). Ainsi, les résultats obtenus présentés dans le tableau III.2 démontrent qu'une augmentation de la concentration initiale de colorant RB entraîne une diminution des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre. Cette action peut s'expliquer par l'accélération des performances des réactions compétitives entre les sous-produits oxydants du colorant RB formés au cours du processus EF et les radicaux libres hydroxyles (Teymori et al., 2020).

Le modèle BMG semble être le plus approprié, car il prend en compte les limitations de transfert de masse qui peuvent être importantes dans un système hétérogène comme celui-ci.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques d'élimination du colorant RB à différentes concentrations initiales

Concentration du RB (mg/L)	pseudo-premier ordre		pseudo-second ordre		BMG model		
	K_1	R^2	K_2	R^2	1/m	1/b	R^2
	100 mg/L	0,0459	0,9499	0,003	0,7204	0,9891	0,1537
200 mg/L	0,0297	0,9252	0,0004	0,9579	0,8604	0,1539	0,9735
500 mg/L	0,0238	0,9029	0,0001	0,9737	0,8266	0,1414	0,9734

III.5. CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'optimiser les principaux paramètres opératoires du procédé d'électrolyse pour une dégradation efficace du colorant azoïque Rouge Bemacid (RB). Dans un premier temps, une caractérisation approfondie du colorant RB a été réalisée par différentes techniques analytiques complémentaires (FT-IR, XRD, NMR et LC-MS) afin d'élucider sa structure moléculaire complexe.

Par la suite, une optimisation de type "One Factor At a Time" (OFAT) a été menée pour étudier l'influence de plusieurs facteurs clés sur l'efficacité du procédé électrochimique : la nature de l'électrolyte support, la tension appliquée, la concentration initiale en RB et le temps de traitement.

La caractérisation du RB par spectroscopie infrarouge (FT-IR), résonance magnétique nucléaire (NMR 1H et ^{13}C), et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a révélé une structure moléculaire complexe. L'analyse XRD révèle une structure cristalline remarquablement ordonnée pour un colorant organique. Cette stabilité suggère une stabilité physico-chimique qui peut compliquer certains aspects du traitement de l'eau. Cependant, cette même stabilité peut aussi offrir des avantages, notamment en termes de prévisibilité et de sélectivité des méthodes de traitement. Le FT-IR a identifié des groupements fonctionnels clés tels que les amines, les sulfonates et les liaisons azo. Les analyses NMR ont fourni des informations précieuses sur l'environnement chimique des atomes de carbone et d'hydrogène, confirmant la présence de cycles aromatiques di- et tri-substitués, de groupements méthyles, et d'un squelette phénazathonium. La LC-MS a corroboré la masse moléculaire et la formule brute ($C_{24}H_{20}O_6S_2N_4NaCl$), tout en offrant des insights sur les voies de fragmentation caractéristiques.

L'optimisation du procédé électro-Fenton par la méthode "One Factor At a Time" (OFAT) a permis d'identifier les conditions opératoires optimales pour une dégradation efficace du RB. L'utilisation de sulfate de sodium comme électrolyte support a significativement amélioré le rendement de dégradation (91,5%) par rapport au chlorure de sodium, grâce à une meilleure conductivité ionique. Une tension optimale de 5 V a été déterminée, au-delà de laquelle des réactions parasites comme la recombinaison des radicaux hydroxyles diminuent l'efficacité. Le temps de traitement a été fixé à 60 minutes, permettant une décoloration totale. L'étude de l'effet de la concentration initiale en RB a montré une efficacité maximale (95% de dégradation) pour 100 mg/L, soulignant l'importance d'adapter le traitement à la charge polluante.

L'étude cinétique a révélé que la dégradation du RB suit principalement un modèle de pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesse diminuant à des concentrations plus élevées en raison de réactions compétitives. Le modèle BMG, prenant en compte les limitations de transfert de masse, s'est avéré le plus adapté, soulignant la complexité des interactions dans ce système hétérogène.

En conclusion, cette étude multidisciplinaire a démontré l'efficacité du procédé électro-Fenton pour la dégradation du colorant RB, tout en soulignant l'importance cruciale de l'optimisation des paramètres opératoires. La compréhension approfondie de la structure moléculaire du RB, combinée à l'identification des conditions optimales d'électrolyse, ouvre des perspectives prometteuses pour le traitement des effluents textiles. L'approche méthodique présentée ici, alliant caractérisation analytique et optimisation expérimentale, pourrait servir de modèle pour l'étude d'autres polluants organiques persistants, contribuant ainsi au développement de technologies électrochimiques plus efficaces et respectueuses de l'environnement.

Après avoir optimisé les facteurs influençant les performances de l'électrolyseur par la méthode OFAT, une optimisation plus poussée sera réalisée dans le chapitre suivant. Cette nouvelle étape utilisera un plan d'expériences de type Plan Composite Centré afin d'étudier de manière statistique et simultanée l'influence des paramètres clés régissant la réaction de Fenton ou les facteurs impactant la régénération électrochimique des réactifs de Fenton. Cette approche par plan d'expériences permettra d'identifier d'éventuelles interactions entre les différents facteurs et de déterminer les conditions opératoires optimales maximisant

l'efficacité globale du procédé électro-Fenton pour la minéralisation complète du colorant RB.

Chapitre IV:

Optimisation par surface

de Réponse des paramètres

d'électro-génération du

réactif Fenton

IV.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons optimisé les paramètres électrochimiques cruciaux pour le processus d'électrolyse, notamment la tension électrique, la durée de l'opération, la nature de l'électrolyte support et la concentration initiale du polluant.

Le présent chapitre se concentre sur l'optimisation des facteurs influençant la génération du réactif Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2), qui joue un rôle clé dans la dégradation des polluants. Parmi ces facteurs figurent l'intensité du courant électrique, la vitesse d'agitation, le débit d'oxygène, la concentration de l'électrolyte support et la nature de la cathode.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons adopté une approche d'optimisation basée sur la méthodologie des surfaces de réponse (RSM), en utilisant un plan composite centré (CCD est l'abréviation de "Central Composite Design"). Plus précisément, nous avons opté pour une variante du CCD qui est un plan Composite à face centré CCF (Central Composite Face). Cette analyse a été réalisée pour trois types de cathodes différentes : platine (Pt), oxyde de titane (Ti/TiO_2) et nickel (Ni).

Grâce à cette méthode, nous avons d'abord identifié les facteurs influant sur la dégradation du polluant cible. Ensuite, nous avons établi un modèle mathématique reliant la réponse (le rendement de dégradation) aux variables indépendantes. Enfin, nous avons procédé à une optimisation des conditions pour chaque électrode.

Ce chapitre présente également une discussion approfondie des résultats obtenus, visant à déterminer la meilleure électrode à utiliser pour la dégradation efficace du polluant étudié.

IV.2. OPTIMISATION DES FACTEURS POUR LE PROCÉDE ELECTRO-FENTON PAR UN PLAN COMPOSITE CENTRE

L'optimisation des paramètres du procédé Electro-Fenton représente un défi complexe en raison du nombre important des paramètres qui influencent ce procédé. Ces facteurs peuvent être divisés en trois catégories distinctes : les facteurs liés au processus d'électrolyse tel que : le courant, la tension, l'espacement entre les électrodes, ; les facteurs affectant le mécanisme réactionnel, la concentration du polluant, la concentration des radicaux libre, le temps de réaction, l'agitation,....et les facteurs influençant l'électro-génération des réactifs Fentons tels que : la vitesse d'agitation, le débit d'oxygène, l'intensité du courant et la concentration de l'électrolyte.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement à l'optimisation des facteurs influençant l'électro-génération du procédé Fenton par l'utilisation de la technique des surfaces de réponses en adoptant le plan composite centré CCD plus précisément le plan CCF. Ce choix visait l'optimisation des paramètres qui influencent l'électro-génération du réactif de Fenton dans le procédé Electro-fenton pour élimination du colorant Rouge Bemacid.

Au cours de cette optimisation, quatre facteurs continus ont été pris en compte : la vitesse d'agitation A, le débit d'oxygène B, l'intensité du courant C et la concentration de l'électrolyte D et un facteur discontinu montrant la nature de la cathode. Trois types de matériaux ont été sélectionnés pour la cathode : une électrode en platine, une électrode en Ti/TiO₂ et une électrode en nickel. Étant donné que les variables discontinues ou qualitatives n'ont pas de valeurs intermédiaires, nous avons opté pour optimisation des valeurs continues pour chaque électrode. Enfin, une analyse des données a été réalisée afin de déterminer les conditions opératoires optimales « facteurs continus et discontinus » pour la dégradation du colorant Rouge Bemacide.

L'ensemble des 30 essais ainsi que les rendements de décoloration (les réponses) (Y%) collectés après expérimentation selon les plans CCF pour chaque électrode sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Plan d'expérimentation pour la dégradation du RB par EF en utilisant trois cathodes.

Expérience N ^o	Facteurs				Réponses		
	A	B	C	D	Y _{Pt}	Y _{Ti/TiO2}	Y _{Ni}
1	-1	-1	-1	-1	50,21	64,78	28,00
2	1	-1	-1	-1	38,70	40,00	56,20
3	-1	1	-1	-1	40,03	52,00	55,40
4	1	1	-1	-1	37,05	60,00	58,30
5	-1	-1	1	-1	60,35	61,60	62,00
6	1	-1	1	-1	40,32	72,00	81,00
7	-1	1	1	-1	53,11	92,59	91,00
8	1	1	1	-1	70,00	80,20	73,00
9	-1	-1	-1	1	58,00	43,10	50,6
10	1	-1	-1	1	49,68	43,68	48,00
11	-1	1	-1	1	45,60	22,52	59,00
12	1	1	-1	1	62,53	67,30	54,60
13	-1	-1	1	1	77,947	80,15	78,00
14	1	-1	1	1	70,85	69,00	82,00
15	-1	1	1	1	72,05	92,00	70,70
16	1	1	1	1	90,63	78,57	90,70
17	0	0	0	0	85,50	65,10	64,00
18	0	0	0	0	85,90	65,16	65,10
19	0	0	0	0	85,87	66,29	64,60
20	0	0	0	0	85,50	64,97	64,89
21	0	0	0	0	85,90	64,90	64,87
22	0	0	0	0	85,87	65,20	65,00
23	0	0	1	0	66,86	79,40	84,00
24	-1	0	0	0	85,62	74,00	63,95
25	0	0	-1	0	47,72	58,10	51,13
26	0	0	0	1	94,38	75,00	72,40
27	0	1	0	0	87,32	72,80	88,10
28	1	0	0	0	85,89	52,80	69,80
29	0	0	0	-1	77,14	48,00	77,90
30	0	-1	0	0	84,19	58,70	76,70

IV.2.1. Analyse de variance des résultats obtenus par le plan composite centré

L'effet significatif des facteurs et de leurs interactions a été réalisée par l'analyse statistique ANOVA, en utilisant les tests de Fisher et les valeurs p (p-value).

- Pour le Test de Fisher, la comparaison de F-test obtenu par calcul statistique en se basant sur le calcul du carré moyen du modèle/carré moyen des résidus par rapport à la F critique (α , ddl_1 , ddl_2) (annexe 1) au niveau de signification α choisi (généralement 5%) et aux degrés de liberté ddl_1 et ddl_2 appropriés.
- Pour les valeurs p (p-value), en analysant les p-values pour chaque terme du modèle, on peut identifier les facteurs (effets principaux) et les interactions qui ont un impact significatif sur la réponse étudiée. La valeur de p-value qui représente la probabilité d'observer une valeur de la statistique (F-test) aussi extrême que celle calculée. Cette valeur est comparée au niveau de signification α ($< 0,05$), ce qui signifie que le terme a un effet statistiquement significatif.

Une fois, les facteurs affectant le procédé sont déterminés, un modèle mathématique est proposé par l'analyse ANOVA liant les variables indépendantes (facteurs) ou variables dépendantes (réponses). L'ajustement du modèle proposé aux données expérimentales est vérifié par la détermination du coefficient de régression R^2 et R^2_{Adj} (du coefficient de régression après élimination des facteurs à effet insignifiant) et par l'analyse du p-value du modèle (Foroughi et al., 2020; Hou et al., 2016; Dolatabadi & Ahmadzadeh, 2019; Hasani et al., 2020; Waffo et al., 2023; Karabacakoğlu & Karaduman, 2023b).

Pour mieux appréhender l'interprétation des résultats et d'optimiser les paramètres, la visualisation des effets des paramètres et de leurs interactions est donnée par des courbes 2D et 3D.

- Courbes de réponse 2D : Ces courbes représentent la réponse en fonction d'un seul facteur, en fixant les autres facteurs à des niveaux constants. Elles permettent de visualiser les effets principaux des facteurs sur la réponse.
- Courbes d'interaction 2D : Elles montrent l'effet combiné de deux facteurs sur la réponse, les autres étant fixés. Ces courbes aident à identifier les interactions significatives entre les facteurs.

- Surfaces de réponse 3D : Il s'agit de graphiques en trois dimensions représentant la réponse en fonction de deux facteurs simultanément, les autres étant fixes. Ces surfaces donnent une vue d'ensemble de la forme de la relation entre la réponse et les facteurs, y compris les courbures et les éventuels points stationnaires (optimums).

Enfin, grâce aux programmes non linéaire et linéaire et de la fonction objectif (modèle mathématique déterminé), l'optimisation des paramètres est effectuée afin de trouver les valeurs exactes des facteurs qui optimisent la réponse, en tenant compte d'éventuelles contraintes.

Dans sa globalité, l'analyse de variance sera appliquée pour les trois électrodes utilisées comme cathode à savoir : platine (Pt) ; du titane revêtu par l'oxyde de titane (Ti/TiO₂) et le nickel (Ni). Cette analyse a été effectuée en utilisant le logiciel Design-Expert version 12.

IV.2.1.1. Analyse de variance des résultats pour la cathode en platine

L'analyse de variance (ANOVA) exécutée avec un plan d'expérience composite centré pour l'élimination du colorant Rouge Bemacid par le procédé Electro-Fenton en utilisant une cathode en platine est présentée dans le tableau IV.2.

A partir des données du tableau IV.2, les points suivants peuvent être dégagés :

- La vitesse d'agitation (A), le débit d'oxygène (B), l'intensité du courant (C) et la concentration de l'électrolyte (D) ont tous un effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant (valeurs de $p < 0,05$).
- Les interactions entre les facteurs A et B (AB), A et C (AC), A et D (AD), B et C (BC), B et D (BD), C et D (CD), ainsi que les interactions triples ABC, ABD, ACD, BCD et quadruple ABCD sont statistiquement significatives (valeurs de $p < 0,05$) (Maamar et al., 2023).
- Seul l'effet quadratique du facteur C (intensité du courant) est significatif (valeur de $p < 0,05$), tandis que les effets quadratiques des autres facteurs (A, B et D) ne sont pas significatifs (valeurs de $p > 0,05$).

Tableau IV.2 : Analyse de variance (ANOVA) pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Pt.

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p-value	
Model	9913,74	19	521,78	26179,74	<0,0001	Significant
A-A	0,3364	1	0,3364	18,38	0,0016	Significant
B-B	44,30	1	44,30	2222,68	<0,0001	Significant
C-C	1651,63	1	1651,63	82869,42	<0,0001	Significant
D-D	1333,55	1	1333,55	66910,03	<0,0001	Significant
AB	582,64	1	582,64	29233,72	<0,0001	Significant
AC	12,35	1	12,35	619,74	<0,0001	Significant
AD	89,72	1	89,72	4501,58	<0,0001	Significant
BC	143,21	1	143,21	7185,42	<0,0001	Significant
BD	0,7912	1	0,7912	39,70	<0,0001	Significant
CD	90,50	1	90,50	4540,63	<0,0001	Significant
A²	0,0000	1	0,0000	0,0009	0,9771	Insignificant
B²	0,0000	1	0,0000	0,0009	0,9771	Insignificant
C²	2098,92	1	2098,92	1,053E+5	<0,0001	Significant
D²	0,0001	1	0,0001	0,0075	0,9328	Insignificant
ABC	52,53	1	52,53	2635,83	<0,0001	Significant
ABD	1,76	1	1,76	88,15	<0,0001	Significant
ACD	4,32	1	4,32	216,66	<0,0001	Significant
BCD	27,57	1	27,57	1383,19	<0,0001	Significant
ABCD	49,48	1	49,48	2482,84	<0,0001	Significant
Residual	0,1993	10	0,0199			Insignificant
Lack of fit	0,0008	5	0,0002	0,0039	1,000	Insignificant
Pure error	0,1985	5	0,0397			
Cor Total	9913,94	29	R ² = 0,99	R ² _{Adj} = 0,973	Adeq = 25,66	

A. Le modèle statistique

Les résultats listés dans le tableau IV.2 ci-dessus, montrent l'adéquation du modèle établi par analyse ANOVA avec les résultats expérimentaux. La valeur de p ($< 0,0001$) pour le modèle est inférieure au seuil de signification de 0,05, ce qui indique que le modèle est statistiquement significatif et peut être utilisé pour prédire la réponse (l'efficacité d'élimination du colorant). Cette adéquation est confirmée par le coefficient de corrélation ou de régression ($R^2 = 0,99$) et le coefficient de régression ajusté ($R^2_{Adj} = 0,973$) qui est supérieur à 0,8 (Fu et al., 2007).

De plus, la signification statistique du test de Fisher (test F) calculé à partir des données expérimentales (F-test = 26179,74) (tableau IV.2) est bien supérieure à la valeur F critique tabulée (valeur F critique = 2,78 à 95 % niveau de confiance) (annexe 1) indiquant que l'hypothèse nulle (inadéquation du modèle) a été rejetée en faveur de l'hypothèse alternative.

La précision Adeq est une mesure du rapport signal/bruit dans les données et, si elle est élevée, elle indique que le modèle est capable de distinguer le signal du bruit dans les données. Une valeur de précision Adeq d'environ 18 pour les deux réponses indique que le modèle est capable de distinguer le signal de bruit.

De plus, un taux de précision adéquat de 25,66 (> 4) indique la bonne adéquation du modèle pour prédire le pourcentage d'élimination du colorant dans le procédé EF (Mohammadi et al., 2019). Ce résultat est aussi vérifié par la valeur de la pure erreur qui détermine le manque d'ajustement p (1,0000) qui est supérieure à 0,05, ce qui indique que le modèle s'ajuste bien aux données expérimentales.

L'équation du modèle (IV.1) donnant le pourcentage de dégradation du RB est obtenue avec un coefficient de régression de $R^2_{Adj} = 0,973$ en éliminant les facteurs insignifiants. Cette équation contient des termes linéaires, quadratiques et des interactions doubles et triples entre facteurs.

$$Y_{Pt} = 85,76 + 0,142A + 1,57B + 9,58C + 8,61D + 6,03AB + 0,87AC + 2,37AD + 2,99BC + 0,22BD + 2,38CD - 28,45C^2 \dots \dots \dots (IV.1)$$

La Figure IV.1 illustre le bon ajustement des valeurs prédites par le modèle aux données expérimentales (Jacqueline George et al., 2016). Chaque point représente une expérience réalisée avec une combinaison spécifique des variables opératoires (Intensité du courant, concentration de l'électrolyte support, débit d'oxygène et vitesse d'agitation densité de courant). L'axe des abscisses représente les valeurs du rendement de dégradation du colorant RB prédites par le modèle, tandis que l'axe des ordonnées correspond aux valeurs expérimentales observées. La droite $y = x$ représentée sert de référence. Le modèle prédit parfaitement les valeurs expérimentales car tous les points se trouveraient sur cette droite.

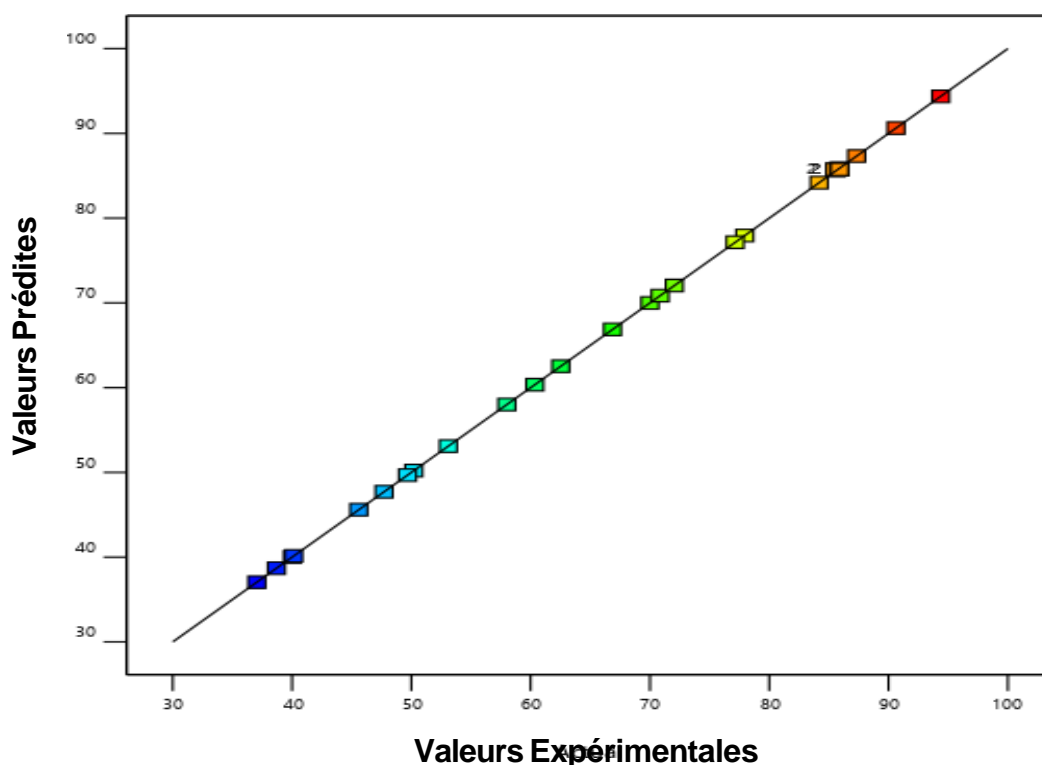


Figure IV.1 : Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Pt.

B. Effet des variables opératoires sur la dégradation du RB pour une cathode en Pt

En examinant le modèle mathématique et les données de l'analyse ANOVA (tableau IV.2), les effets des variables expérimentales et opératoires se résument en : effet individuel des facteurs (courbes 2D), effet d'interaction entre facteur et l'effet quadratique des facteurs (courbes 3D).

B.1. Effet individuel et quadratique des facteurs pour une cathode en Pt

La Figure IV.2 montre l'effet individuel des variables. Des effets constants linéaires et positifs sont observés pour trois variables : la vitesse d'agitation (A) (Figure IV.2 a), le débit d'oxygène (B) et l'électrolyte de support (D) (Figures IV.2b et 2d), respectivement. L'effet constant observé pour la vitesse d'agitation suggère que l'élimination du colorant RB n'est pas affecté par le transfert de masse (Figure IV.2c). Cependant, l'effet positif pour les variables A et B résulte de l'intensité du courant améliorée et, par conséquent, d'une élimination améliorée du colorant RB conformément à la loi d'Ohm. Une quantité importante d'O₂ favorise le processus de production de H₂O₂, tandis qu'un nombre suffisant d'ions améliore la conductivité de la solution.

Une relation non linéaire (effet quadratique) est observée entre l'intensité du courant et la réponse. L'efficacité de l'élimination du colorant RB a augmenté avec l'augmentation de l'intensité du courant de 0,2 à 0,356 A. Cette augmentation est attribuée à l'électro-régénération du « Fe⁺² et H₂O₂ » du réactif de Fenton (Chang et al., 2018; LOUNIS, 2017). Cependant, toute augmentation supplémentaire de l'intensité du courant pourrait diminuer l'élimination du RB en raison de la génération de réactions « parasites » de radicaux hydroxyles, qui se développent à partir de réactions rapides d'électrodes telles que l'électrolyse de l'eau (Al-Khafaji & Mohammed, 2019; LOUNIS, 2017).

Une relation linéaire est observée pour le facteur D. Jusqu'à 1,5 g/L, la concentration en électrolyte support (Na₂SO₄) améliore nettement l'élimination en augmentant la force ionique et la conductivité. Au-delà, l'effet positif diminue légèrement, probablement dû à une force ionique trop élevée défavorable aux réactions.

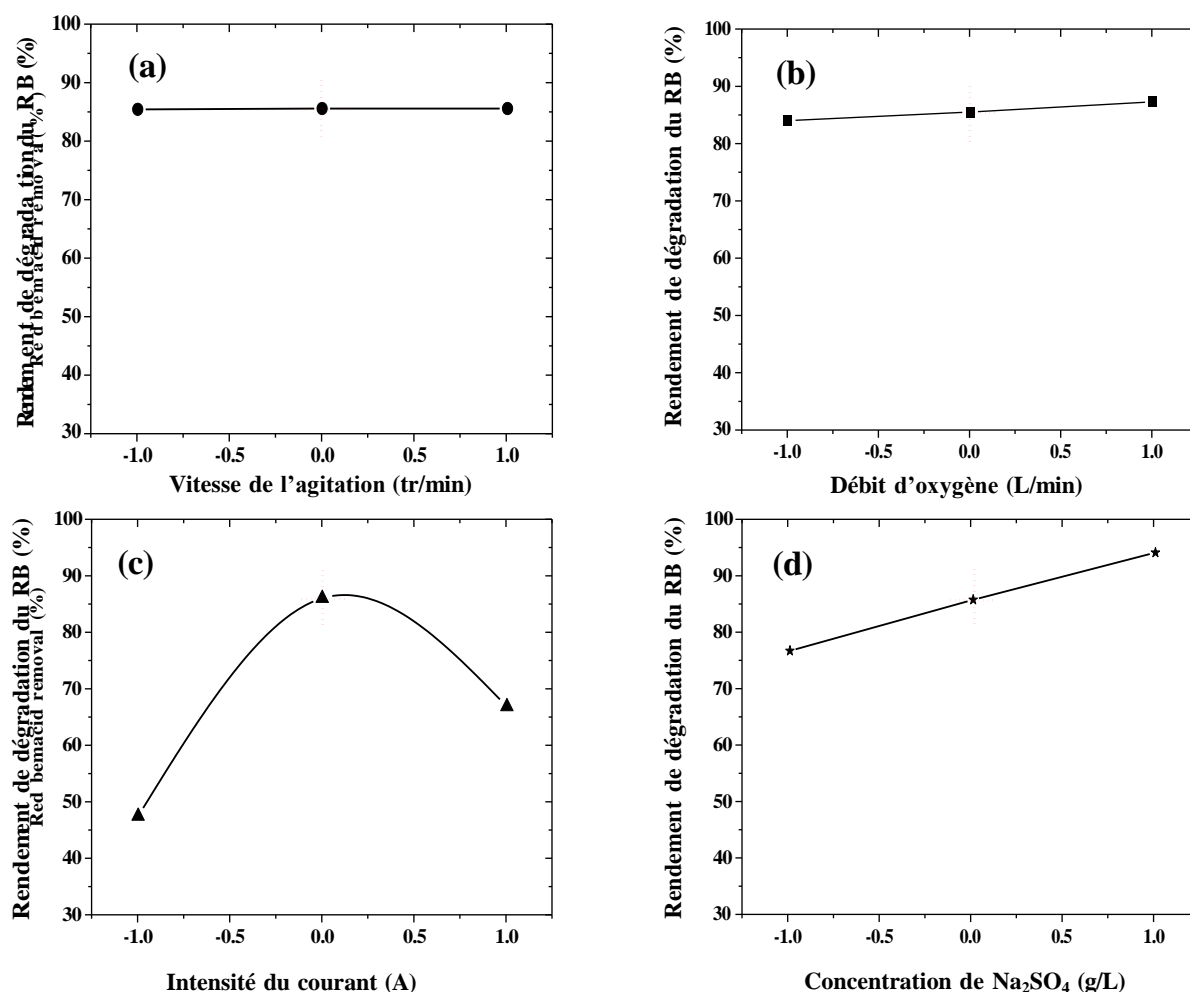


Figure IV.2. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Pt : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.

B.2. Effet d'interaction pour une cathode en Pt

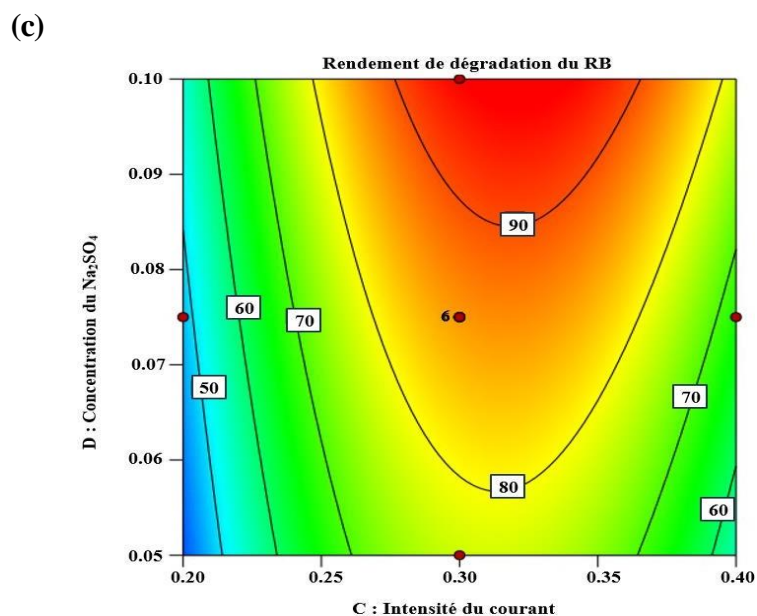
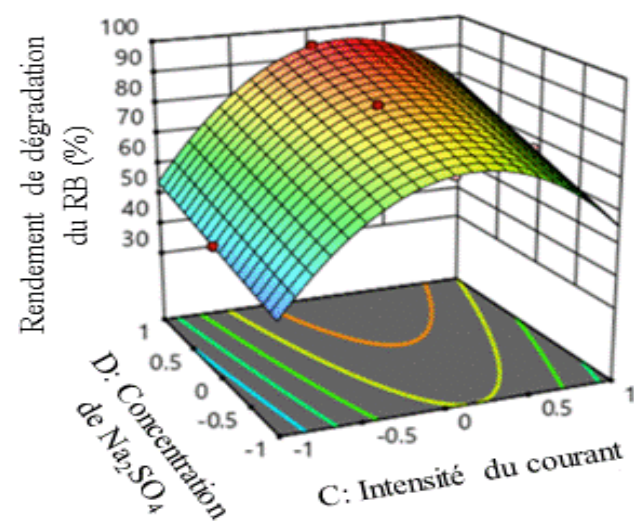
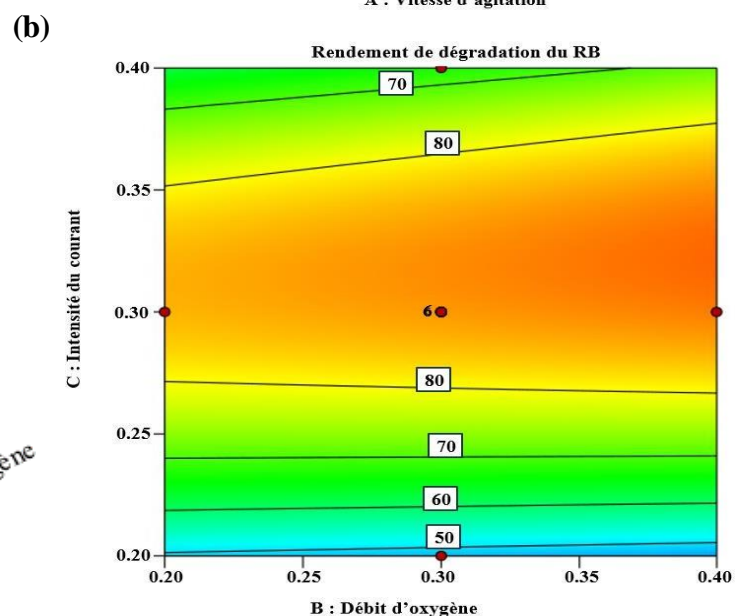
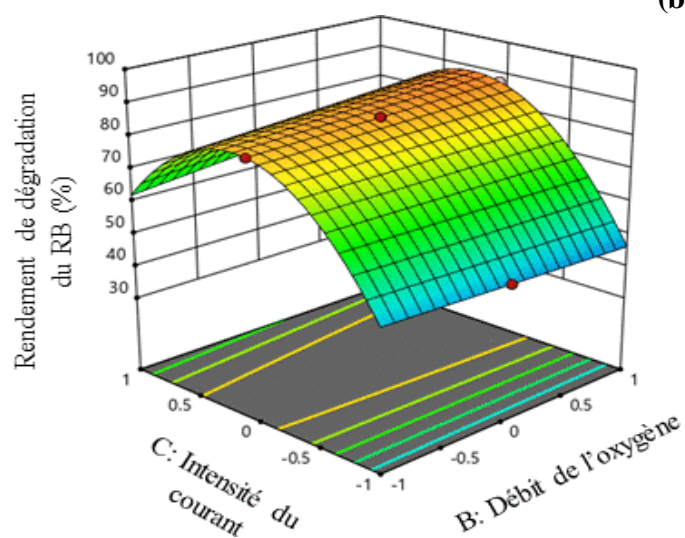
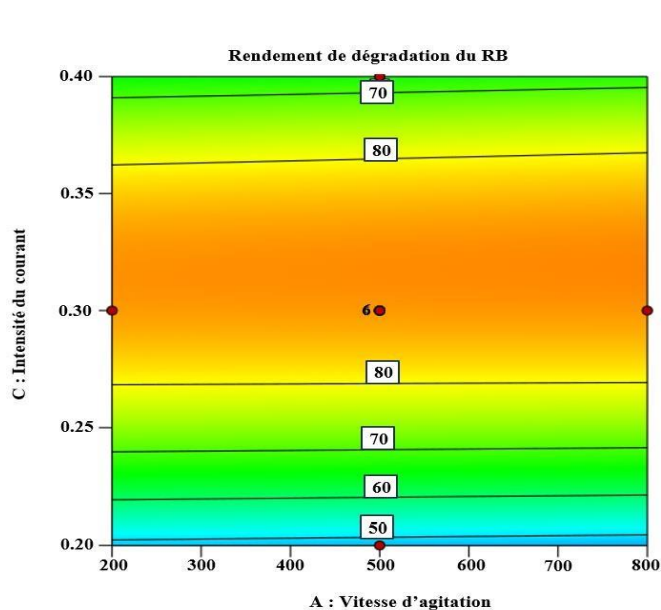
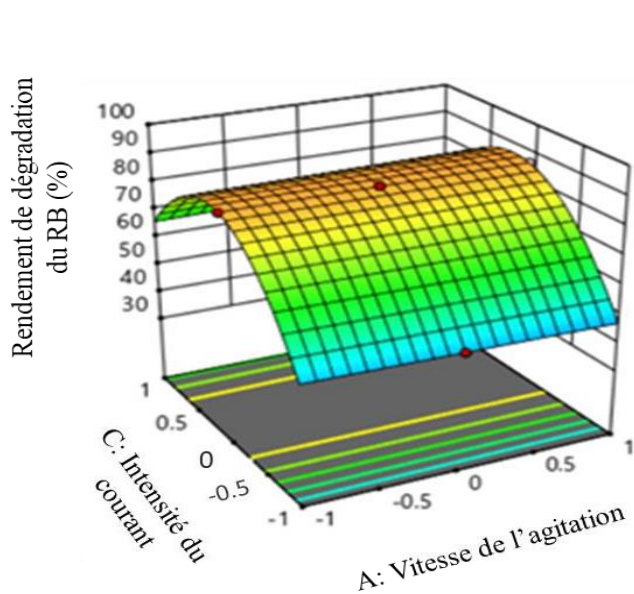
La Figure IV.3 présente une série de graphiques en trois dimensions (contours) et de surfaces de réponse montrant les effets des interactions entre les différentes variables indépendantes sur le taux d'élimination du colorant Rouge Bemacid (RB) par le procédé d'électro-Fenton (EF).

- Les trois premières sous-Figures (Figure IV.3a, 3b et 3c) montrent l'interaction entre l'intensité du courant et les autres facteurs sur le taux d'élimination du RB. Cette interaction dépend fortement de l'évolution de la courbe d'intensité du courant. Les surfaces de réponse et les contours indiquent qu'une intensité du courant comprise entre 0.27 et 0.35A, une agitation comprise entre 200 et 800 tr/min ; un débit

d'oxygène compris entre 0.3 et 0.4 L/min une concentration d'électrolyte comprise entre 0.065 et 0.1 M permettent d'obtenir les meilleurs taux d'élimination (zone orange/rouge).

- L'effet linéaire de la variation simultanée de la concentration de l'électrolyte support avec les autres paramètres à l'exclusion de l'intensité du courant a été observé sur les sous Figures IV.3d, 3e. Ces graphiques montrent que l'électrolyte support améliore la conductivité et accélère le transfert d'électrons dans le procédé EF. Nous observons que pour des concentrations élevées (> 0.09) les influences des deux paramètres restent modérément constante.
- Les sous-Figures illustrant l'effet du débit d'oxygène combiné aux autres paramètres révèlent une forte interaction avec l'agitation sur l'ensemble de l'intervalle étudié. Cependant, l'intervalle choisi pour le débit d'oxygène semble inapproprié. En effet, comme le montre la Figure IV.3f, la zone optimale de dégradation du polluant commence à partir du niveau maximal sélectionné pour le débit d'oxygène. Par conséquent, il conviendrait d'étendre l'intervalle de débit d'oxygène exploré afin d'identifier les conditions optimales pour une dégradation efficace du polluant.

En résumé, cette Figure IV.3 permet d'identifier les gammes optimales des différentes variables opératoires (Intensité du courant $\sim 0.3-0.4$ A, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] \sim 0.075-0.1$ M, agitation $\sim 200-800$ tr/min et débit d'oxygène $\sim 0.3-0.4$ L/min) pour maximiser la dégradation du colorant RB par le procédé électro-Fenton.



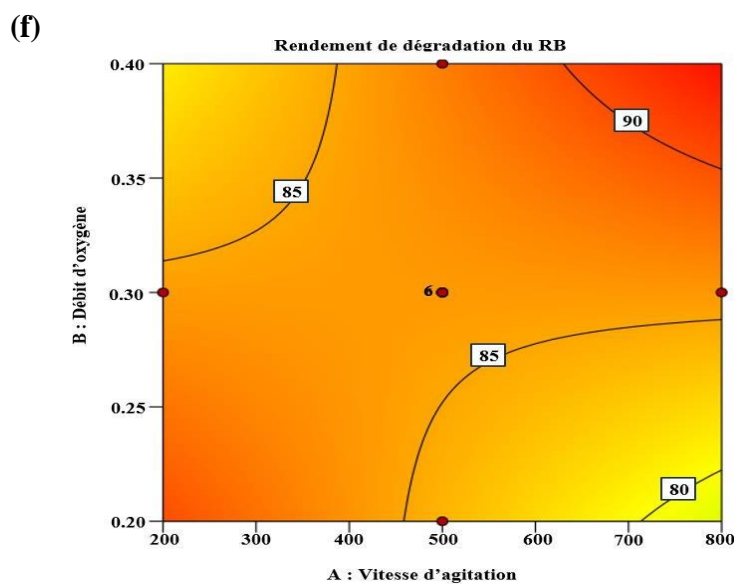
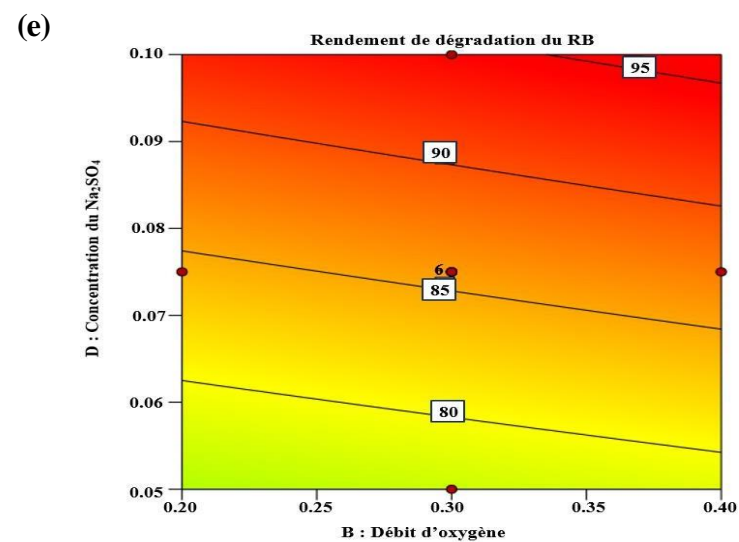
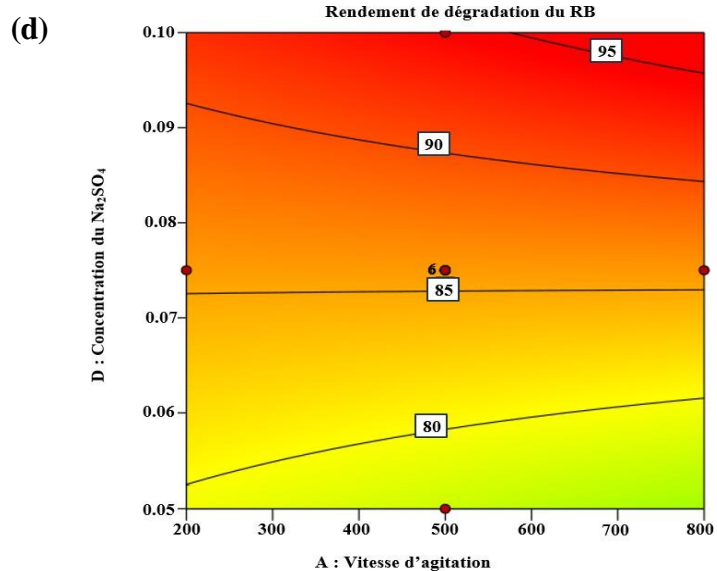
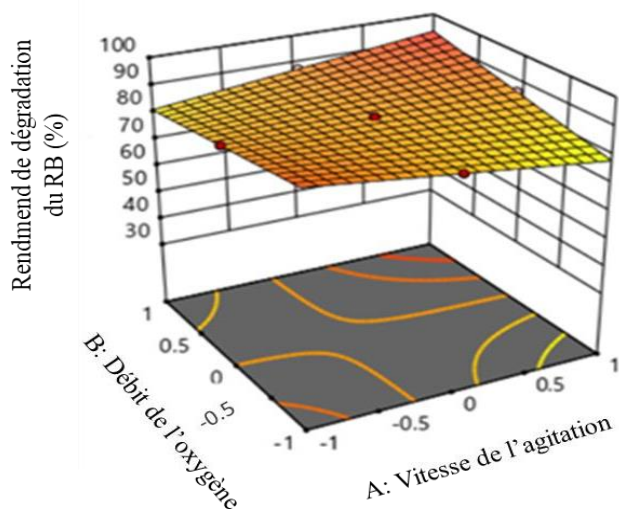
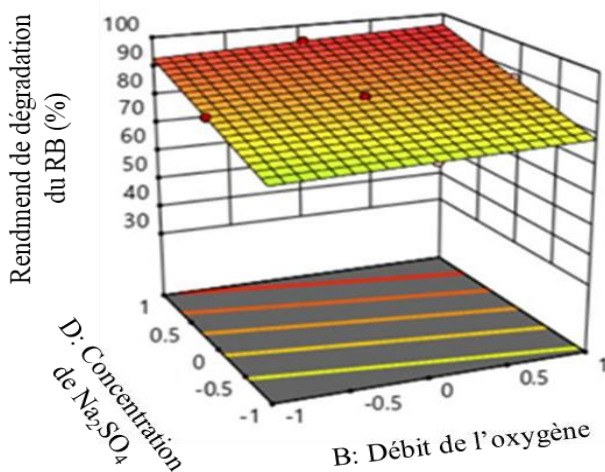
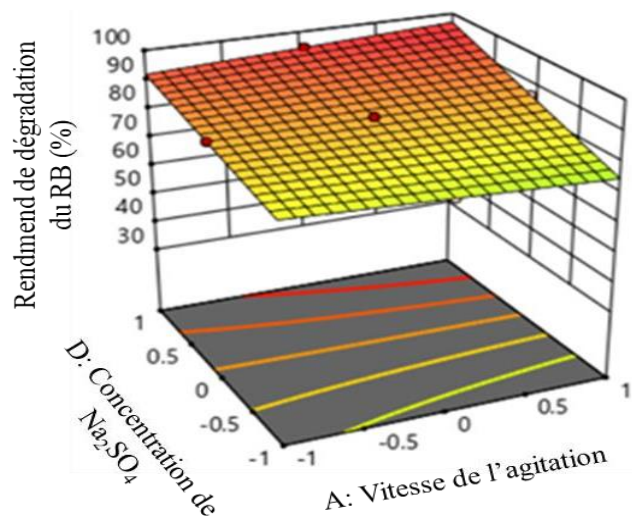


Figure IV.3. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Pt.

B.3. Optimisation du procédé pour une cathode en Pt

L'objectif principal de l'optimisation était de déterminer les valeurs optimales des paramètres du procédé afin de maximiser l'élimination du RB. Pour ce faire, et dans l'optique d'atteindre le meilleur taux de dégradation du polluant RB par le procédé EF en maximisant la fonction objectif (équation IV.1), une résolution des programmes non linéaire a été réalisée via le logiciel Design-Expert.

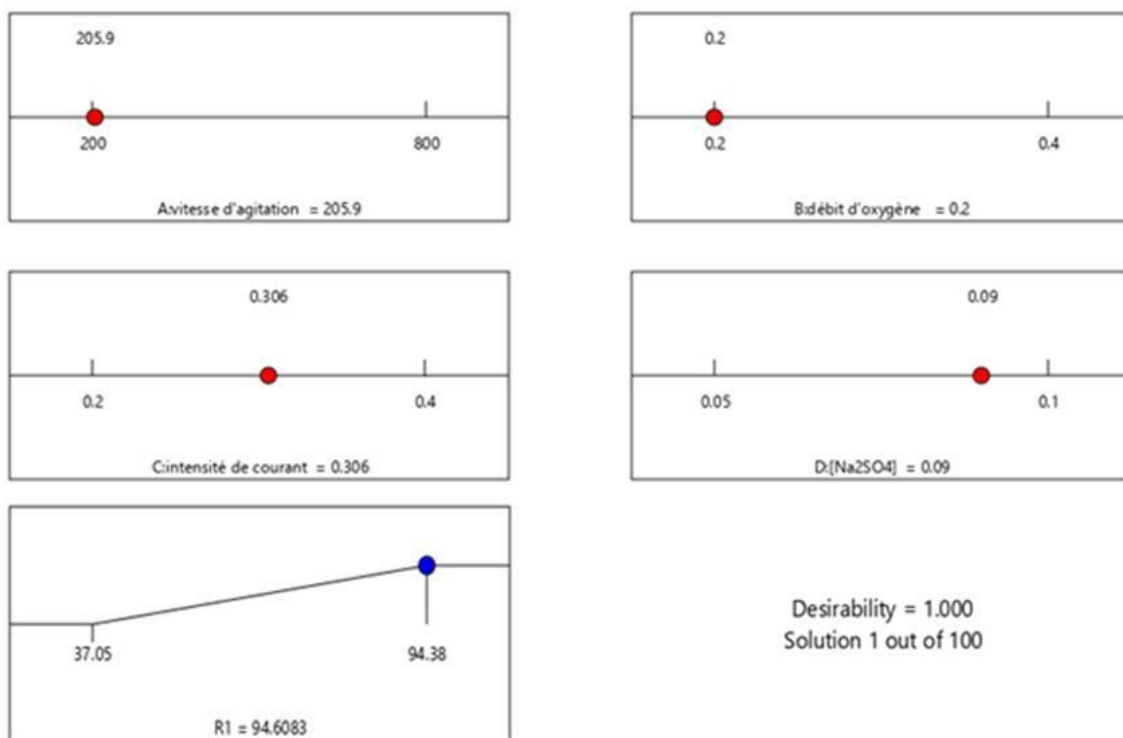


Figure IV.4. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une électrode en Pt.

Les critères d'optimisation du logiciel ont été déterminés pour « maximiser » l'efficacité d'élimination en tant que variable de réponse du modèle développé. Selon les résultats obtenus et présentés dans la Figure IV.4, les paramètres optimaux identifiés incluent une vitesse d'agitation de 205,9 tr/min, un débit d'oxygène de 0,2 L/min, une intensité de courant de 0,309 A et une concentration de Na_2SO_4 de 0,09 M. Ces valeurs ont conduit à une efficacité d'élimination expérimentale maximale de 94,60 %.

IV.2.1.2. Analyse de variance des résultats pour la cathode en oxyde de titane

La même étude réalisée précédemment pour la dégradation de RB en utilisant l'électrode de platine comme cathode, a été effectuée pour une cathode en titane/oxyde de titane. La confection de cette cathode est le résultat d'un revêtement de conversion de titane effectué par Atmani & al. (Atmani et al., 2018). Les résultats d'analyse de variance pour la dégradation du RB en utilisant cette électrode par le plan composite centré sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Analyse de variance ANOVA pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Ti/TiO₂.

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p-Value	
Model	6076,33	18	337,57	5,63	0,0028	Significant
A-A	20,42	1	20,42	0,3404	0,5714	Insignificant
B-B	400,92	1	400,92	6,69	0,0253	Significant
C-C	3584,50	1	3584,50	59,77	< 0,0001	Significant
D-D	0,0016	1	0,0016	0,0000	0,9960	Insignificant
AB	168,55	1	168,55	2,81	0,1218	Insignificant
AC	189,96	1	189,96	3,17	0,1027	Insignificant
AD	97,66	1	97,66	1,63	0,2282	Insignificant
BC	158,32	1	158,32	2,64	0,1325	Insignificant
BD	30,06	1	30,06	0,5012	0,4937	Insignificant
CD	179,09	1	179,09	2,99	0,1119	Insignificant
A²	8,72	1	8,72	0,1454	0,7103	Insignificant
B²	0,6888	1	0,6888	0,0115	0,9166	Insignificant
C²	32,02	1	32,02	0,5340	0,4802	Insignificant
D²	36,13	1	36,13	0,6025	0,4540	Insignificant
ABC	650,63	1	650,63	10,85	0,0072	Significant
ABD	63,64	1	63,64	1,06	0,3251	Insignificant
ACD	448,91	1	448,91	7,49	0,0194	Significant
BCD	11,51	1	11,51	0,1919	0,6698	Insignificant
Residual	659,69	11	59,97			
Lack of fit	658,38	6	109,73	417,80	< 0,0001	
Pure error	1,31	5	0,2626			
Cor Total	6736,02	29	R ² = 0,9421	R ² _{Adj} = 0,7418	Adeq = 11,3173	

A partir des données du tableau IV.3, les points suivants peuvent être dégagés :

- Le facteur B (débit d'oxygène : avec une valeur p-value de 0,0253) et le facteur C (intensité de courant : avec une valeur p-value < 0,0001) ont un effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant.
- Les facteurs A et D n'ont pas d'effet significatif (valeurs p-value > 0,05).
- Aucune interaction à deux facteurs n'est significative (toutes les valeurs p-value > 0,05).
- Aucun effet quadratique n'est significatif (toutes les valeurs p-value > 0,05).

A. Le modèle statistique pour une cathode en Pt

D'après le tableau (IV.3), le modèle est significatif avec une valeur p-value de 0,0028 (< 0,05), ce qui signifie qu'au moins un des facteurs a un effet significatif sur la réponse. Ce résultat est confirmé par les valeurs des coefficients de régression avant et après ajustement (élimination des facteurs insignifiants) ($R^2 = 0,9021$ et $R^2_{Adj} = 0,7418$).

Les statistiques calculées témoignent de la forte adéquation entre le modèle proposé et les données expérimentales récoltées. En effet, le rapport F de Fisher expérimental ($F_{\text{modél}} = 5,63$) excède largement la valeur critique de F ($F_{\text{critique}} = 2,78$) au niveau de confiance de 95 %, démontrant ainsi que le modèle est représentatif des phénomènes observés. Par ailleurs, le ratio d'adéquation élevé ($Adeq = 11,3173$) confirme l'adéquation du modèle proposé par rapport au bruit résiduel.

La combinaison d'une p-value du modèle très faible (0,0028) et de la faible pure erreur (0,2626) renforce considérablement la validité statistique et la pertinence du modèle développé, puisque la variabilité aléatoire résiduelle due aux erreurs expérimentales, bruits de fond, imprécisions sont bien maîtrisés dans l'étude et relativement limités.

L'équation du modèle (IV.2) donnant le pourcentage de dégradation du RB pour une cathode en Ti/TiO₂ est présenté ci-dessous :

$$Y_{Ti/TiO_2} = 65,25 + 4,72B + 14,11C \dots\dots\dots(IV.2)$$

En éliminant les facteurs insignifiants, nous obtenons une équation contenant des termes linéaires avec un le coefficient de régression de $R^2_{Adj} = 0,7418$.

La Figure IV.5 présente une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle, la plupart des points se trouvant proches de la droite $y = x$. Cela valide la capacité prédictive satisfaisante du modèle développé.

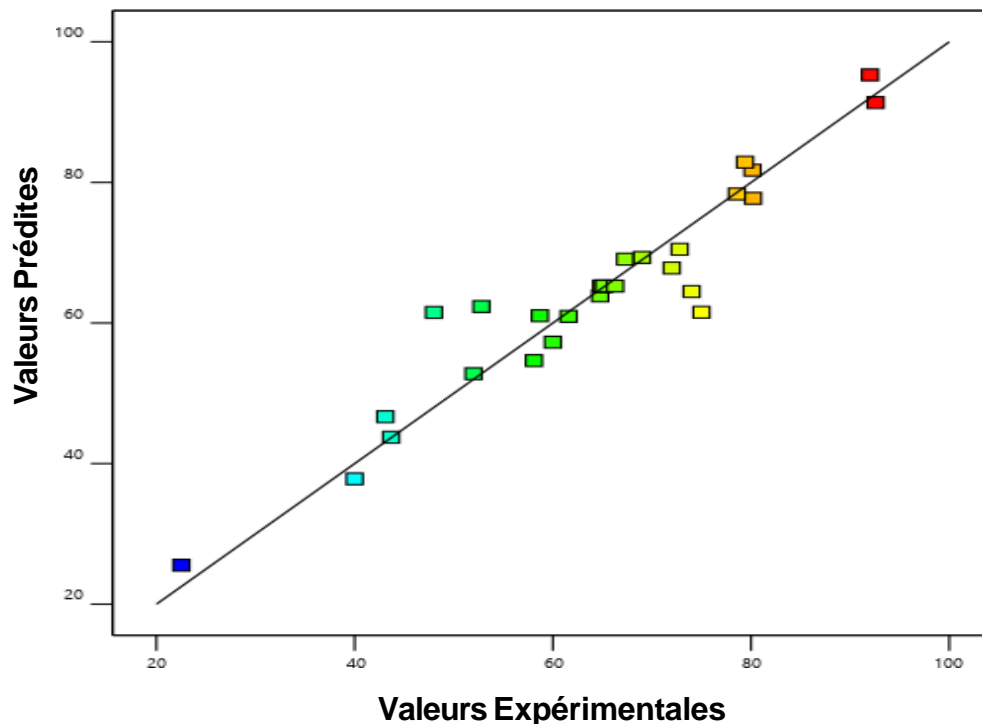


Figure IV.5 : Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Ti/TiO₂.

B. Effet des variables opératoires sur la dégradation du RB pour une cathode en Ti/TiO₂

Le modèle mathématique développé, en conjonction avec les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) présentés dans le tableau IV.3, permet de mettre en évidence les différents effets des variables expérimentales et opératoires sur la réponse étudiée. Ces effets se déclinent sous trois formes distinctes : l'influence individuelle de chaque facteur, représentée par les courbes bidimensionnelles ; les effets d'interaction entre deux facteurs ; ainsi que les effets quadratiques non linéaires de certains facteurs, illustrés par les graphiques tridimensionnels. L'examen attentif de ces différentes composantes du modèle offre une

compréhension approfondie des tendances et des relations complexes régissant le système étudié.

B.1. Effet individuel et quadratique des facteurs pour une cathode en Ti/TiO₂

Les résultats de l'effet des variables sont représentés graphiquement sur la Figure IV.6. Pour interpréter ces résultats, il est essentiel de comparer les pentes des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. Une pente plus prononcée sur la droite représentant l'effet, indique une importance accrue du facteur correspondant. Cette représentation graphique met en lumière l'effet de deux variables : le débit d'oxygène (B) et l'intensité du courant (Figures IV.6b et 6c). Ce phénomène trouve son explication dans le lien étroit unissant la production des réactifs de Fenton (ions ferreux et peroxyde d'hydrogène) à l'intensité du courant imposée. Plus le courant est élevé, plus la dissolution anodique du fer métallique et la réduction cathodique du fer (III) sont favorisées, conformément aux réactions d'oxydo-réduction mises en jeu. Parallèlement, une augmentation du courant stimule également la formation électrochimique de peroxyde d'hydrogène. Cette production accrue des précurseurs de Fenton se traduit inévitablement par une génération amplifiée des radicaux hydroxyles hautement oxydants, responsables de la dégradation du polluant organique.

Concernant le débit d'oxygène, l'examen des représentations graphiques révèle également un impact positif d'une augmentation de ce paramètre sur l'efficacité du traitement. Cet effet se manifeste à partir des points de fonctionnement centraux. Ce gain de performance peut s'expliquer par l'apport supplémentaire en oxygène qui favorise la production cathodique de peroxyde d'hydrogène, alimentant davantage la formation des radicaux oxydants et augmentant ainsi la probabilité de rencontre avec le polluant.

D'autre part, l'analyse graphique (Figure IV.6a et 6d) indique que l'électrolyte de support (D) et la vitesse d'agitation (A) n'ont pas d'effet significatif sur le taux de dégradation.

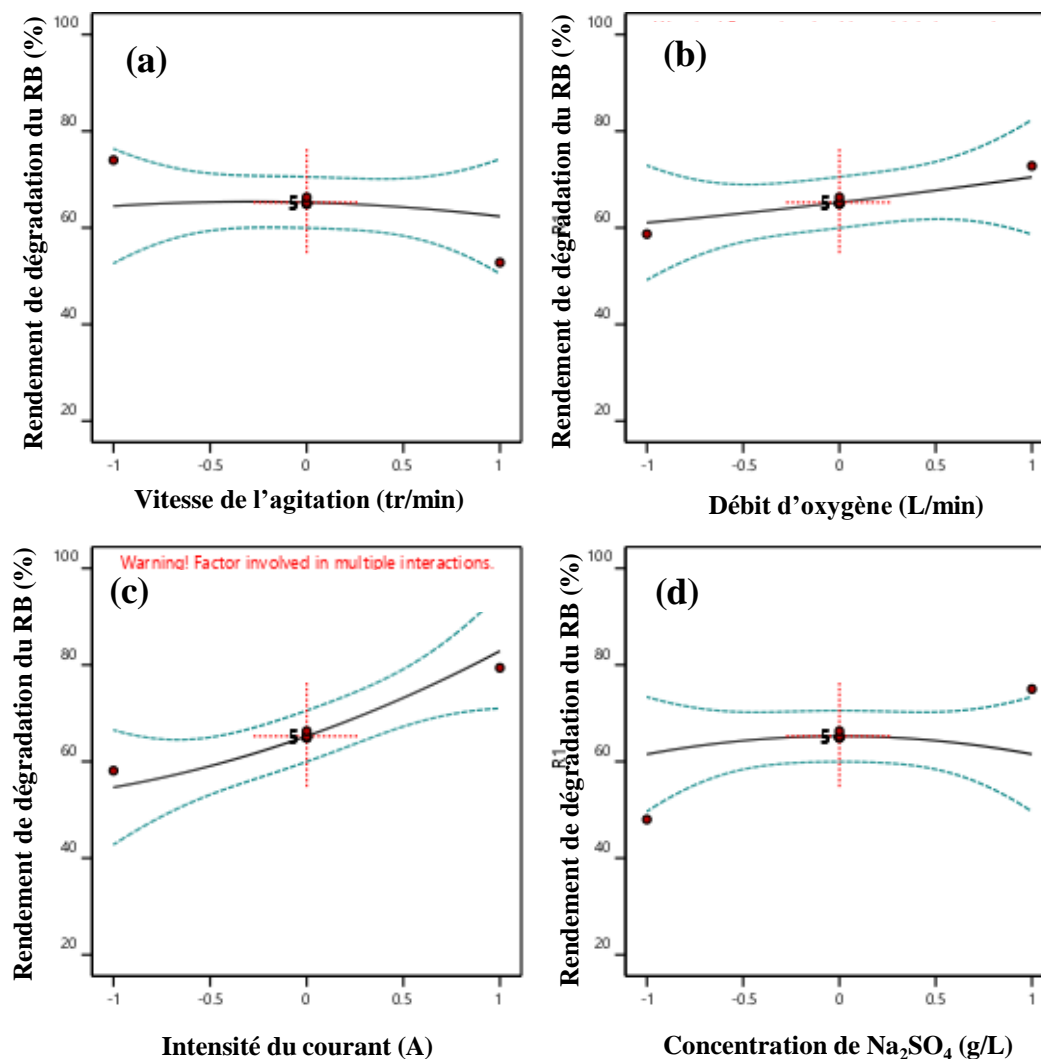


Figure IV.6. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Ti/TiO₂ : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.

B.2. Effet d'interaction pour une cathode en Ti/TiO₂

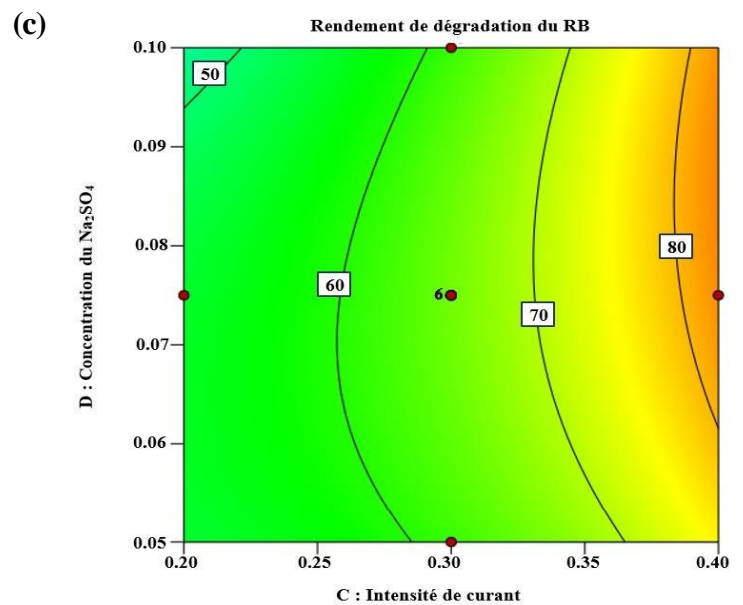
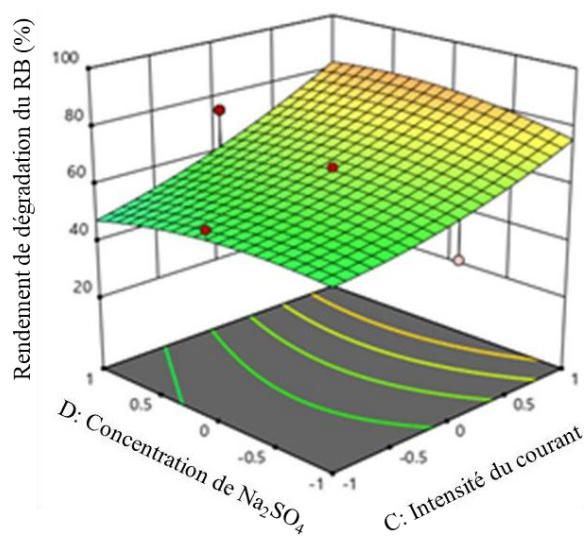
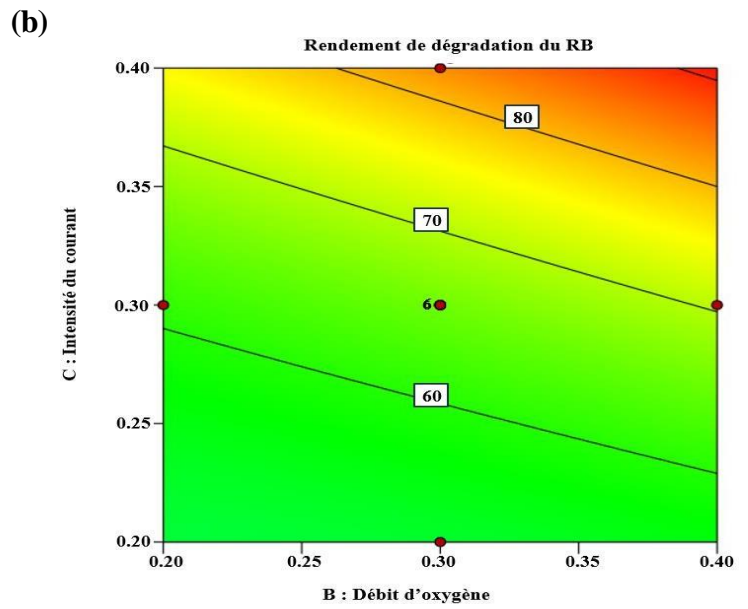
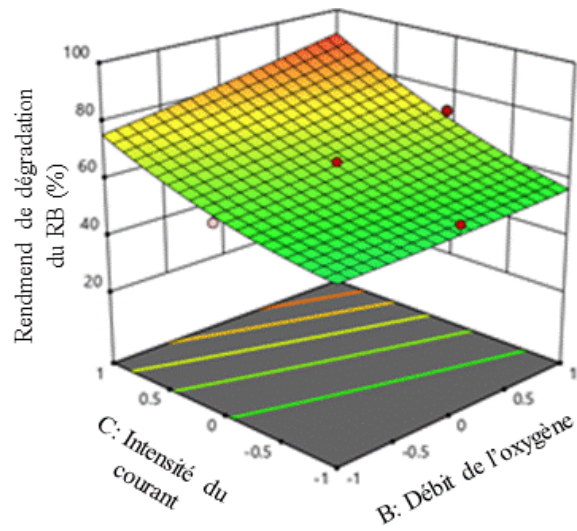
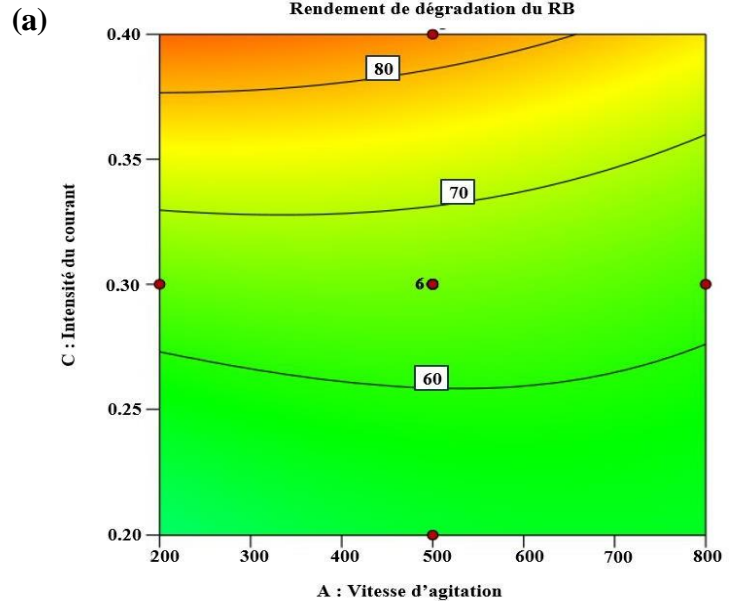
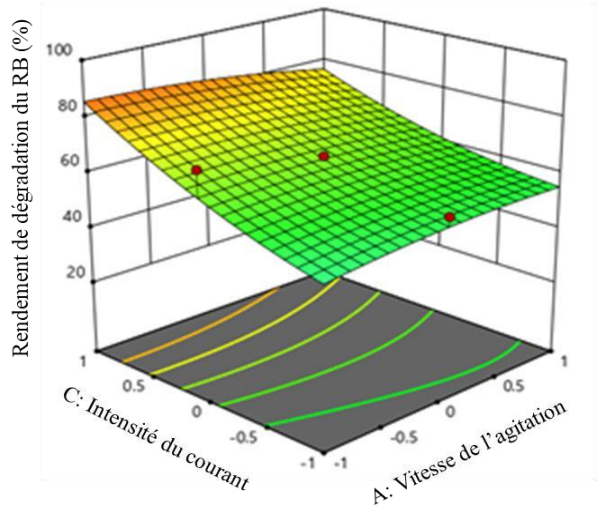
Les représentations tridimensionnelles des surfaces de réponse et les diagrammes de contours bidimensionnels, illustrés à la Figure IV.7, mettent en évidence les effets d'interaction entre les différentes variables indépendantes sur l'efficacité d'élimination du Rouge de Bemacid (RB) lors du procédé Electro-Fenton. Parmi les facteurs étudiés :

- Les données indiquent qu'un taux maximal d'élimination du RB de 80% a pu être obtenu avec un réglage optimal du courant à 0,34 A.
- Les sous-Figures IV.7a, 7b et 7c illustrent les effets d'interaction entre l'intensité du courant électrique et les autres facteurs opératoires sur l'efficacité d'élimination du polluant. Ces représentations mettent en évidence que des taux d'abattement élevés

sont obtenus lorsqu'une forte intensité de courant est combinée à un débit d'oxygène important, une vitesse d'agitation modérée à faible, et une concentration intermédiaire à élevée en électrolyte support.

- Dans les gammes de valeurs étudiées, l'examen des graphiques Figures IV.7d et 7e révèlent que la concentration en électrolyte support n'exerce pas d'effet majeur sur le rendement d'élimination du polluant lorsqu'elle est combinée aux autres paramètres opératoires, hormis l'intensité du courant. En effet, les courbes de réponse en fonction de la concentration d'électrolyte couplée à la vitesse d'agitation ou au débit d'oxygène présentent un profil relativement plat, avec des taux d'abattement maximaux modérés de 64% et 70% respectivement. Ces performances optimales sont atteintes pour une valeur intermédiaire de concentration d'électrolyte de l'ordre de 0.065 M. Cette faible influence de la concentration d'électrolyte semble indiquée, dans les conditions expérimentales testées, ce facteur n'est pas limitant pour la génération des espèces oxydantes issues du procédé électro-Fenton. Néanmoins, le maintien d'une concentration minimale en électrolyte support reste nécessaire pour assurer une conductivité suffisante du milieu réactionnel et permettre le déroulement des réactions d'oxydoréduction électrochimiques à l'origine de la dégradation du polluant
- Enfin, la dernière combinaison, celle du débit d'oxygène et les autres facteurs sous Figures IV.7c, 7e et 7f suggèrent que les meilleures performances de dégradation du polluant sont obtenues lorsque le débit d'oxygène atteint ses valeurs maximales dans l'intervalle étudié. Cependant, les courbes de réponse laissent présager que le pic d'efficacité optimale n'a pas encore été franchi à ces niveaux élevés de débit d'oxygène. Par conséquent, il serait judicieux d'explorer une plage de valeurs plus étendue pour ce facteur, en dépassant la limite supérieure actuelle, afin d'identifier les conditions opératoires exactes permettant d'atteindre le rendement maximal de minéralisation du composé réfractaire.

En résumé, une investigation complémentaire en élargissant la gamme de débits d'oxygène vers des valeurs supérieures apparaît donc nécessaire pour déterminer de manière précise les conditions optimales menant à l'élimination la plus complète possible du polluant récalcitrant.



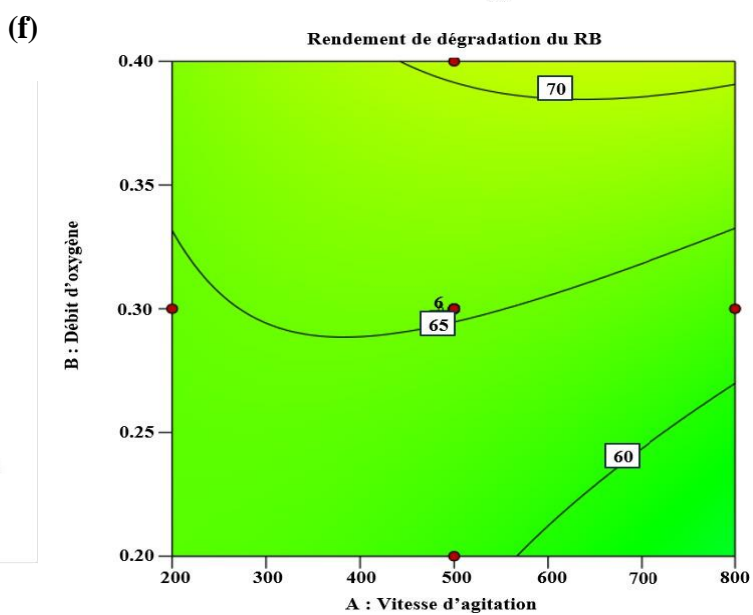
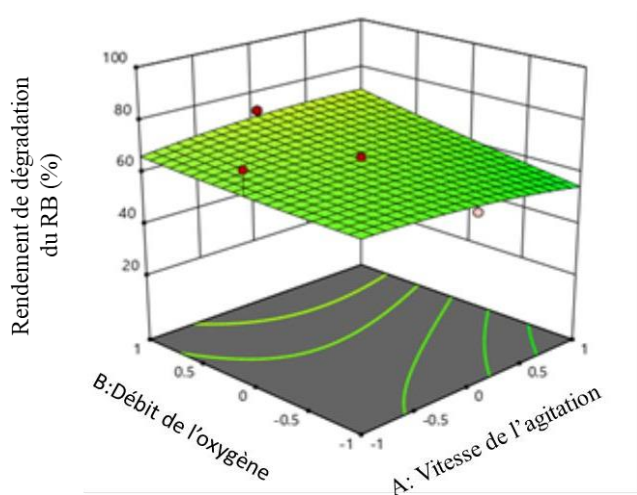
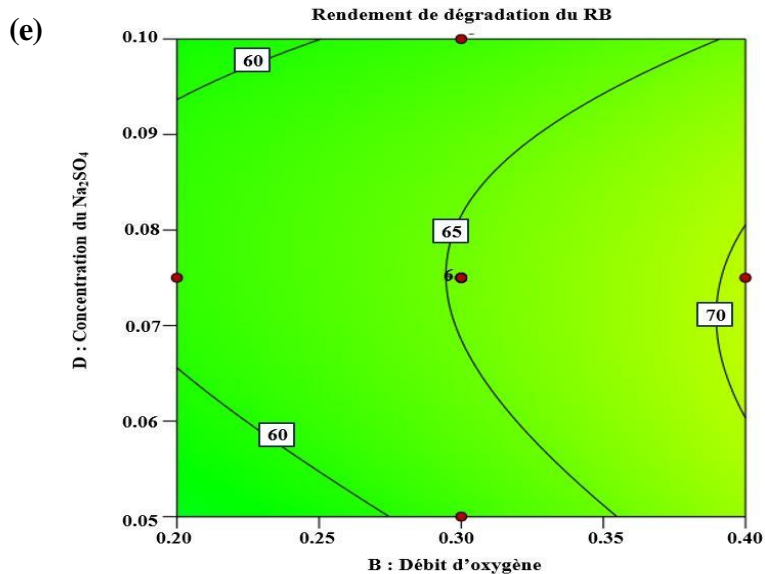
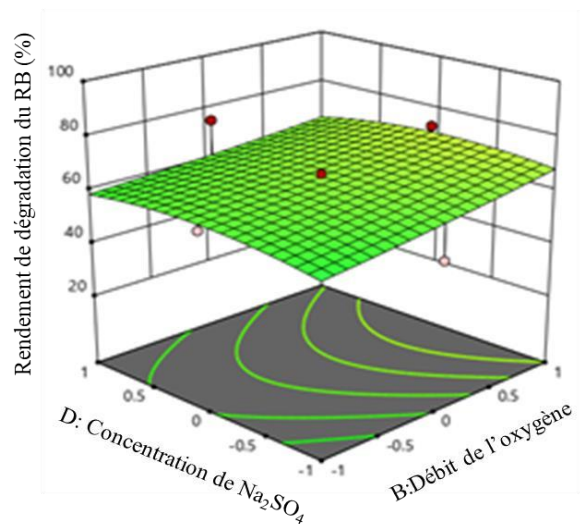
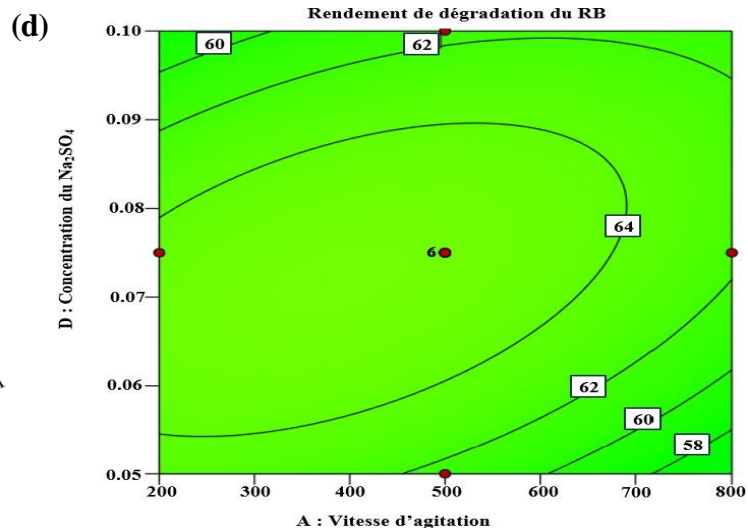
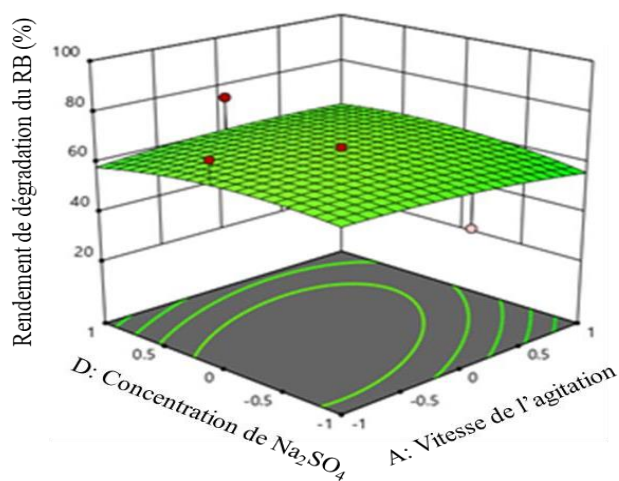


Figure IV.7. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Ti/TiO_2 .

B.3. Optimisation du procédé pour une cathode en Ti/TiO₂

Pour la recherche des conditions optimales, c'est-à-dire les valeurs des facteurs permettant d'aboutir à une meilleure l'efficacité d'élimination de RB par électro-Fenton, nous avons utilisé le logiciel Design Expert. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure ci-dessous (Figure IV.8)

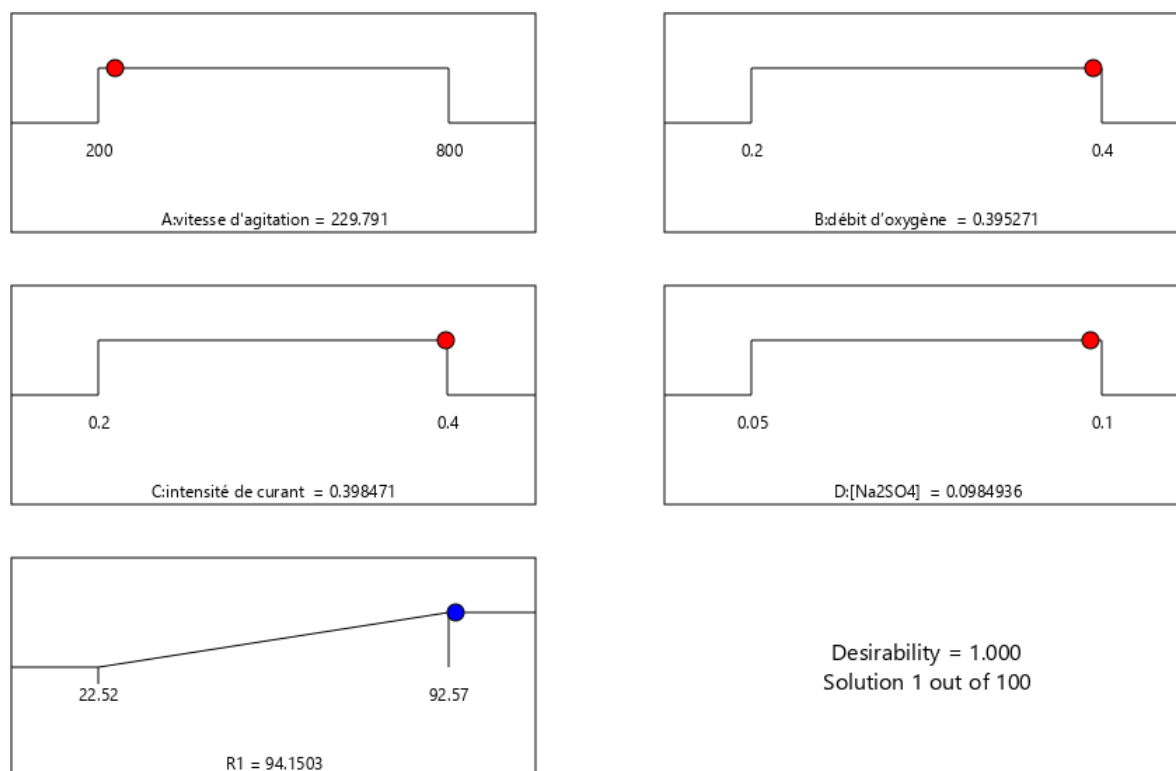


Figure IV.8. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une cathode en Ti/TiO₂.

Les conditions optimales pour garantir une élimination satisfaisante du colorant RB ont été identifiées à la suite de l'analyse effectuée. Selon les paramètres optimisés, une efficacité d'élimination du RB de 94,15 % a été obtenue pour une vitesse d'agitation de 229,791 tr/min, un débit d'oxygène de 0,395 L/min, une intensité de courant de 0,398 A et une concentration d'électrolyte de support de 0,098 M.

IV.2.1.3. Analyse de variance des résultats pour la cathode en Nickel

Dans le but de comparer les performances du procédé EF, une étude similaire à celles menées précédemment pour la dégradation du Rouge de Bemacid (RB) avec des cathodes en Pt et en Ti/TiO₂ a été réalisée, mais cette fois-ci en utilisant une cathode en nickel (Ni). Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) obtenus par le logiciel Design-Expert version

12 pour l'élimination du RB en mettant en œuvre cette cathode, dans le cadre du plan composite centré, sont rassemblés dans le tableau IV.4. Cette démarche comparative vise à évaluer l'influence de la nature de la cathode sur l'efficacité du procédé d'oxydation électro-Fenton pour la minéralisation du colorant récalcitrant.

Tableau IV.4: Analyse de variance ANOVA pour l'élimination du colorant RB par le procédé EF en utilisant une cathode en Ni.

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p-Value	Sum of squares
Model	5309,77	16	331,86	10,35	< 0,0001	Significant
A-A	167,75	1	167,75	5,23	0,0396	Significant
B-B	340,60	1	340,60	10,62	0,0062	Significant
C-C	3504,80	1	3504,80	109,31	< 0,0001	Significant
D-D	29,90	1	29,90	0,9326	0,3518	Insignificant
AB	144,60	1	144,60	4,51	0,0535	Insignificant
AC	0,0506	1	0,0506	0,0016	0,9689	Insignificant
AD	14,25	1	14,25	0,4445	0,5166	Insignificant
BC	30,53	1	30,53	0,9521	0,3470	Insignificant
BD	72,68	1	72,68	2,27	0,1561	Insignificant
CD	0,0006	1	0,0006	0,0000	0,9965	Insignificant
A²	130,26	1	130,26	4,06	0,0650	Insignificant
B²	184,32	1	184,32	5,75	0,0322	Significant
C²	106,14	1	106,14	3,31	0,0919	Insignificant
D²	3,64	1	3,64	0,1134	0,7417	Insignificant
ABD	365,77	1	365,77	11,41	0,0050	Significant
ACD	233,33	1	233,33	7,28	0,0183	Significant
Residual	416,82	13	32,06			
Lack of fit	416,01	8	52,00	323,50	< 0,0001	
Pure error	0,8037	5	0,1607			
Cor Total	5726,59	29	R ² = 0,9021	R ² _{Adj} = 0,8376	Adeq = 15,0047	

A partir des données du tableau IV.4, l'examen des probabilités de signification (p-value) associées à chaque facteur permet d'identifier les paramètres ayant une influence statistiquement significative sur la réponse étudiée.

- Les faibles valeurs p-value inférieures au seuil conventionnel de 0,05 pour les facteurs A (p-value = 0,0396), B (p-value = 0,0062) et C (p-value < 0,0001) indiquent que ces variables exercent un effet principal notable.
- En revanche, la valeur p-value relativement élevée de 0,3518 obtenue pour le facteur D suggère que, dans la gamme explorée, ce paramètre n'a pas d'impact majeur sur la réponse.
- Concernant les interactions doubles, les valeurs p-value associées sont toutes supérieures au seuil conventionnel de 0,05, indiquant qu'aucune synergie ou antagonisme entre deux facteurs n'a d'effet statistiquement significatif sur la dégradation du polluant.
- Du côté des effets quadratiques, seul le facteur B présente une non-linéarité significative (p-value = 0,0322). Les autres paramètres ne semblent pas exhiber d'effets polynomiaux d'ordre supérieur majeurs sur la réponse dans les intervalles explorés.

A. Le modèle statistique pour une cathode en Ni

L'évaluation de la significativité globale du modèle est une étape cruciale réalisée au moyen d'une analyse de la variance (ANOVA). Les résultats de cette analyse ANOVA, présentés dans le tableau IV.4 pour l'élimination du colorant Rouge Bemacid (RB) par le procédé Electro-Fenton, permettent de valider la pertinence statistique du modèle développé.

Tout d'abord, la faible valeur de la probabilité (p-value < 0,01) associée au modèle, pour un niveau de confiance de 95%, indique que le modèle traduit parfaitement les données expérimentales obtenues. Aussi, les coefficients de régression ($R^2 = 0,9021$) et de régression ajusté ($R^2_{Adj} = 0,8376$) après élimination des facteurs insignifiants démontrent une excellente adéquation entre le modèle et les données expérimentales. Près de 90 % de la variabilité observée pour l'efficacité d'élimination du RB peut être expliquée par les variables indépendantes incluses dans le modèle, sur les intervalles étudiés.

De plus, la valeur élevée du rapport F de Fisher ($F_{\text{modèle}} = 10,35$) par rapport à la valeur critique de F ($F_{\text{critique}} = 2,78$ au niveau de confiance de 95%), renforce la significativité du modèle. L'adéquation du modèle est aussi confirmée par la valeur élevée du ratio d'adéquation du modèle par rapport au bruit résiduel ($Adeq = 15,0047$). Néanmoins, la valeur élevée de la pure erreur de 0,8037 indique que le modèle actuel, bien que statistiquement significatif, présente des limites certaines pour décrire parfaitement le système sur l'ensemble

du domaine expérimental exploré.

L'équation du modèle (IV.3) donnant le pourcentage de dégradation du RB pour une cathode en Ni est présentée ci-dessous :

$$Y_{Ni} = 69.35 + 3,05A + 4,35B + 13,95C + 1,29D + 8,43B^2 \dots \dots \dots (IV.3)$$

Sur la Figure IV.9, nous constatons que la majorité des points se situent très proches de la droite $y = x$, indiquant une bonne corrélation entre les valeurs prédites et observées expérimentalement. Cela signifie que le modèle développé décrit et prédit correctement l'influence des différentes variables opératoires sur l'élimination du RB. Quelques points s'écartent légèrement de la droite de référence en raison d'inévitables imprécisions expérimentales. Dans l'ensemble, on peut considérer que le modèle est de bonne qualité prédictive puisque les points sont répartis de manière homogène autour de la droite $y = x$.

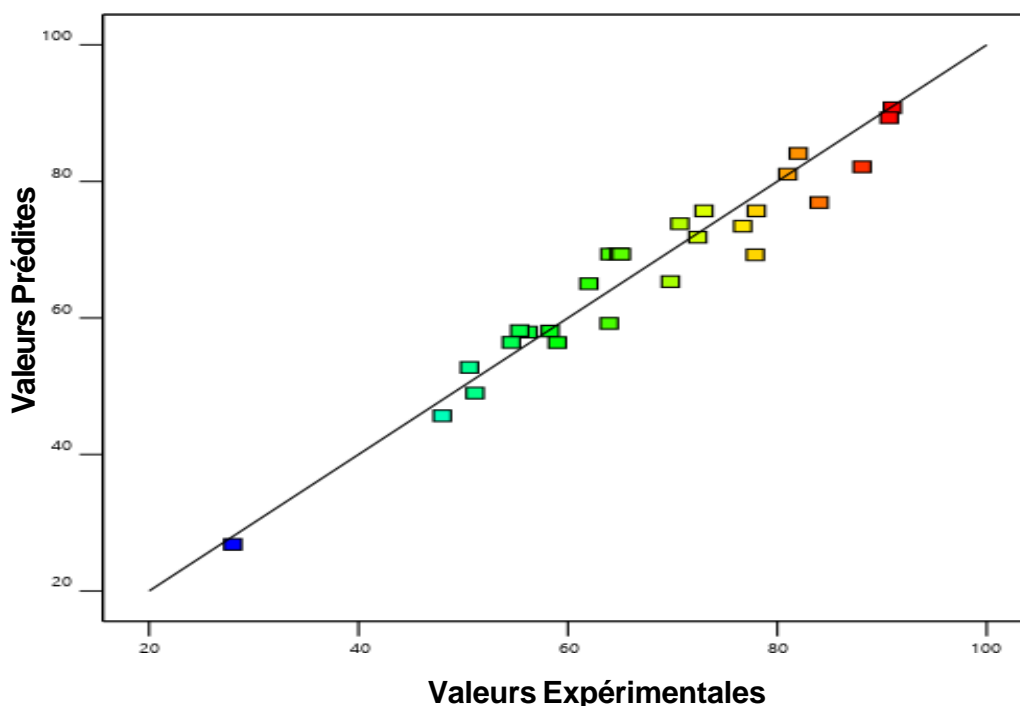


Figure IV.9 : Courbe d'ajustement des valeurs prédites par le modèle aux valeurs expérimentales réelles pour l'élimination de RB par le processus EF en utilisant une cathode en Ni.

B. Effet des variables opératoires sur la dégradation du RB pour une cathode en Ni

Le modèle mathématique obtenu, couplé aux résultats détaillés de l'analyse de la variance (ANOVA) présentés dans le tableau IV.4, permet de mettre en évidence les différentes contributions des facteurs expérimentaux et opératoires sur la réponse étudiée. Ces effets se déclinent selon trois composantes distinctes. Tout d'abord, les représentations graphiques 2D mettent en lumière l'impact individuel propre à chaque facteur, considéré indépendamment des autres. Ensuite, les courbes 3D permettent d'identifier les phénomènes d'interaction, c'est-à-dire les effets combinés résultant du couplage entre deux paramètres. Enfin, ces mêmes graphiques révèlent également les éventuelles non-linéarités ou effets quadratiques attribuables à certaines variables.

B.1. Effet individuel et quadratique des facteurs pour une cathode en Ni

La Figure IV.10 montre l'effet individuel des différents facteurs opératoires (intensité du courant, concentration électrolyte support, débit d'oxygène et vitesse d'agitation) sur le pourcentage d'élimination du colorant RB par le procédé électro-Fenton.

Tout d'abord, les courbes relatives à la vitesse d'agitation et au débit d'oxygène (sous-Figures IV.10a et 10b) suggèrent un comportement quadratique opposé pour ces deux facteurs. Bien que l'analyse statistique (ANOVA) confirme cet effet pour le débit d'oxygène, avec une valeur p-value inférieure à 0,05, l'effet observé pour la vitesse d'agitation est moins significatif (p-value = 0,065). Cette opposition entre les effets de la vitesse d'agitation et du débit d'oxygène peut être attribuée à un compromis à trouver. D'un côté, une agitation élevée améliore la dissolution de l'oxygène, mais un débit excessif risque de diminuer localement la concentration en Fe^{2+} . D'un autre côté, l'agitation favorise le transfert de matière entre les phases et la régénération du catalyseur Fe^{2+} , deux facteurs bénéfiques pour la dégradation.

En revanche, l'augmentation de l'intensité du courant (sous-Figure IV.10c) présente un effet positif linéaire marqué et cohérent pour les différentes cathodes étudiées. Une intensité plus élevée semble permettre une production accrue d'espèces oxydantes clés, comme le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles, améliorant ainsi la dégradation du colorant.

Enfin, la concentration de l'électrolyte support (sous-Figure IV.10d) semble avoir un impact négligeable sur le rendement d'élimination dans la gamme de valeurs explorée. Une concentration minimale est probablement nécessaire pour assurer la conductivité du milieu

réactionnel, mais au-delà d'un certain seuil, ce facteur n'influence plus significativement les performances du procédé.

Ainsi, pour optimiser l'élimination efficace du polluant par le procédé électro-Fenton, il serait judicieux d'augmenter l'intensité du courant et la vitesse d'agitation, tout en maintenant un débit d'oxygène modéré et une concentration d'électrolyte suffisante pour garantir la conductivité électrique.

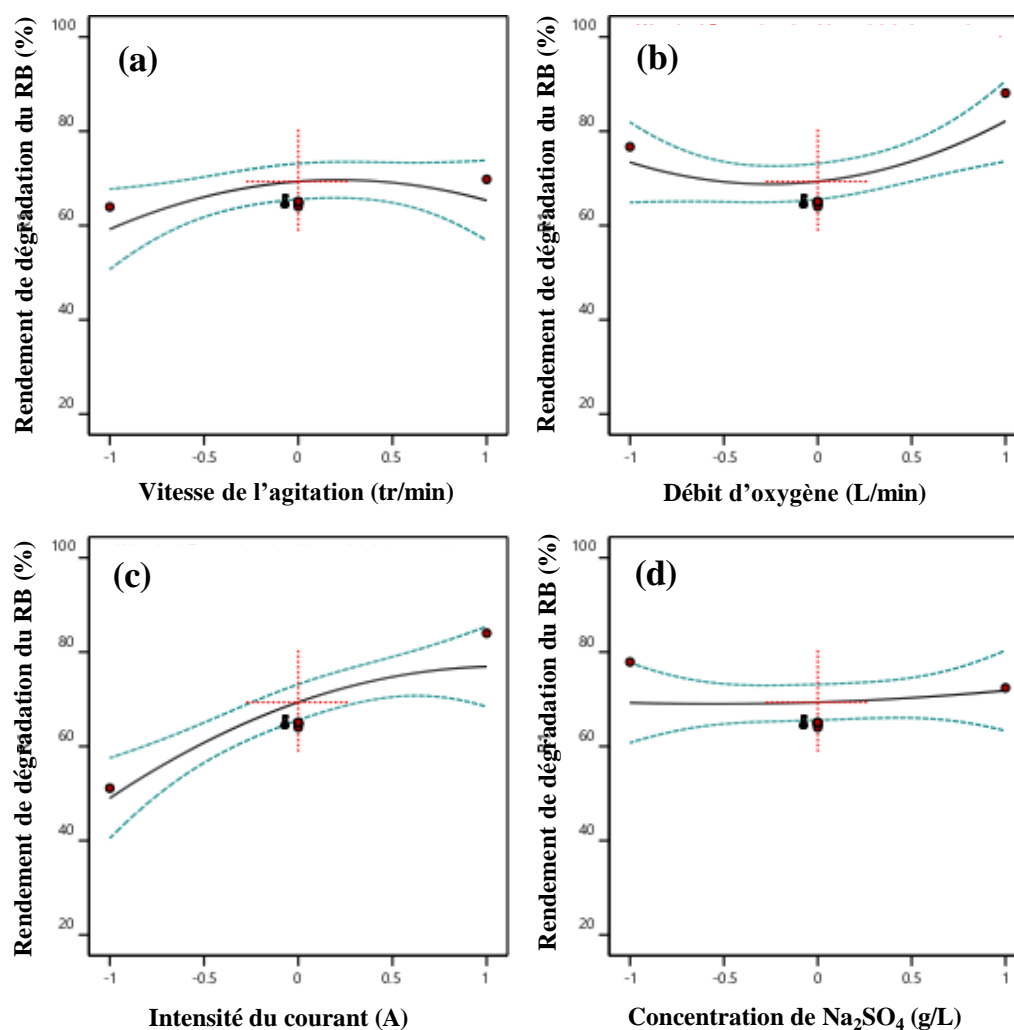


Figure IV.10. Effet individuel des variables indépendantes pour une cathode en Ni : (a) Vitesse de l'agitation ; (b) Débit de l'oxygène ; (c) Intensité du courant ; (d) Concentration de l'électrolyte support.

B.2. Effet d'interaction pour une cathode en Ni

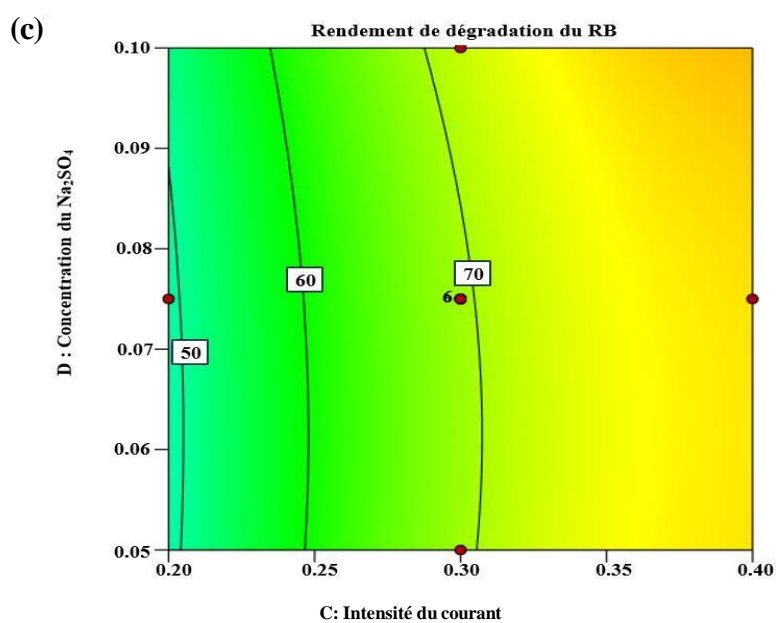
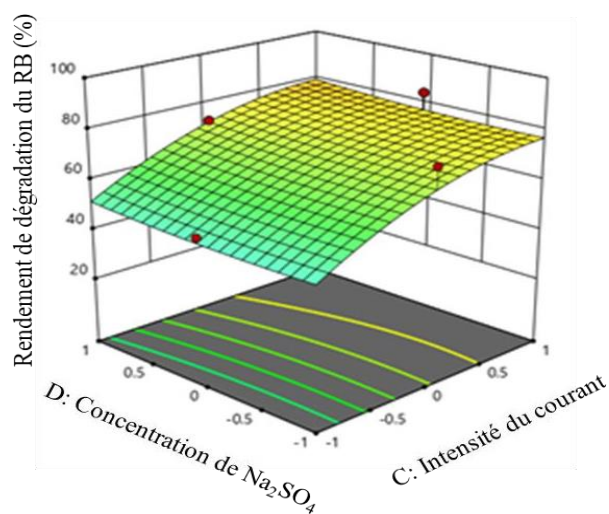
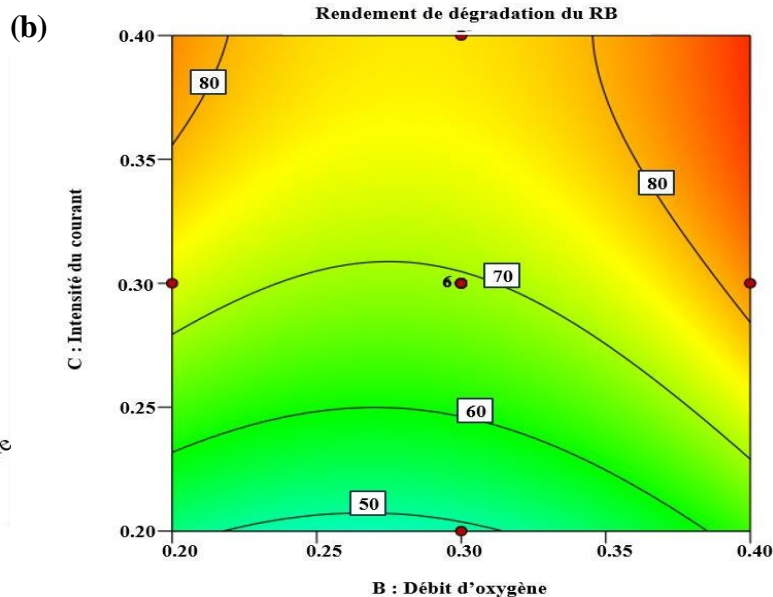
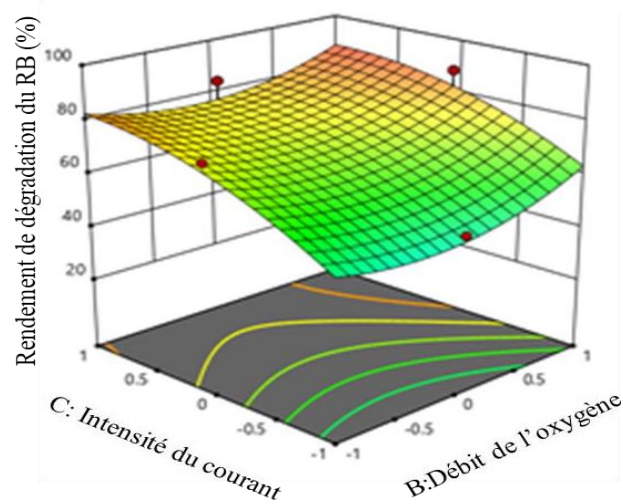
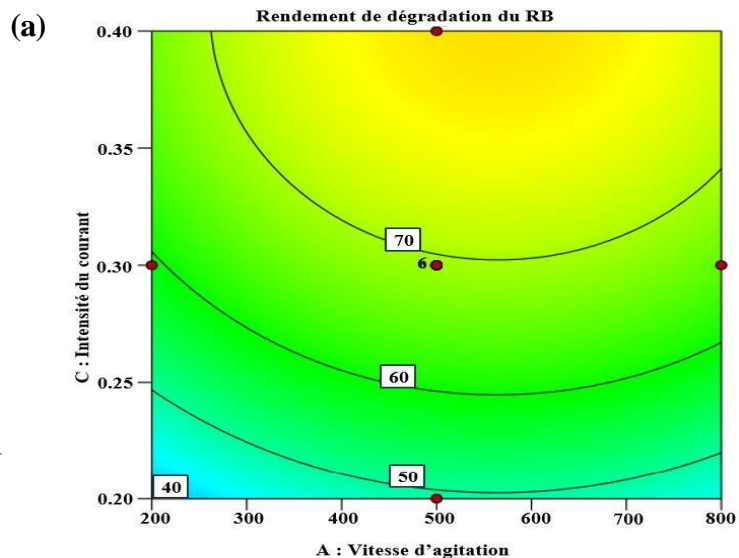
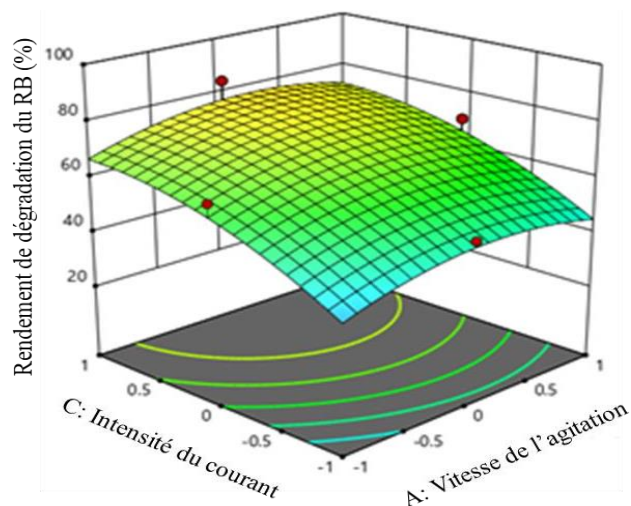
La Figure IV.11 présente des représentations graphiques tridimensionnelles des surfaces de réponse, ainsi que leurs projections bidimensionnelles sous forme de courbes de niveau. Ces visualisations permettent d'apprécier clairement les effets combinés des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination du colorant Rouge de Bemacid (RB) par le procédé d'oxydation électro-Fenton. Ces graphiques fournissent des informations précieuses pour identifier les combinaisons optimales des facteurs expérimentaux en vue de maximiser la dégradation du polluant.

Concernant les interactions impliquant l'intensité du courant (Figure IV.11a, 11b et 11c), nous observons généralement un effet bénéfique modéré lorsque ce facteur est couplé à des niveaux élevés de la vitesse d'agitation ou du débit d'oxygène, avec des rendements d'élimination pouvant atteindre 70 - 75 %. Cependant, l'influence du débit d'oxygène semble plus limitée que celle de la vitesse d'agitation. Pour l'interaction CD nous observons un impact modéré de la concentration d'électrolyte sur l'ensemble de l'intervalle étudié. Cependant, des rendements d'élimination élevés, autour de 70%, peuvent être atteints lorsque l'intensité du courant est fixée à un niveau maximal, quelle que soit la concentration d'électrolyte.

Les graphiques mettant en jeu le débit d'oxygène et la vitesse d'agitation Figure IV.11d, ou le débit d'oxygène et la concentration d'électrolyte Figure IV.11e, révèlent un effet antagoniste avec un optimum de 80 % autour des valeurs centrales pour les deux facteurs A et B. Un rendement de 80% est aussi atteint pour un débit d'oxygène au niveau haut et la concentration de l'électrolyte au niveau intermédiaire en examinant l'interaction BD.

Enfin, l'interaction entre la concentration d'électrolyte et la vitesse d'agitation indique que des niveaux élevés de concentration, associés à une vitesse d'agitation modérée, tendent à légèrement favoriser l'élimination du RB.

Ainsi, ces représentations graphiques permettent d'identifier visuellement les conditions opératoires les plus propices à une dégradation efficace du polluant, en tenant compte des effets synergiques ou antagonistes entre les différents paramètres expérimentaux.



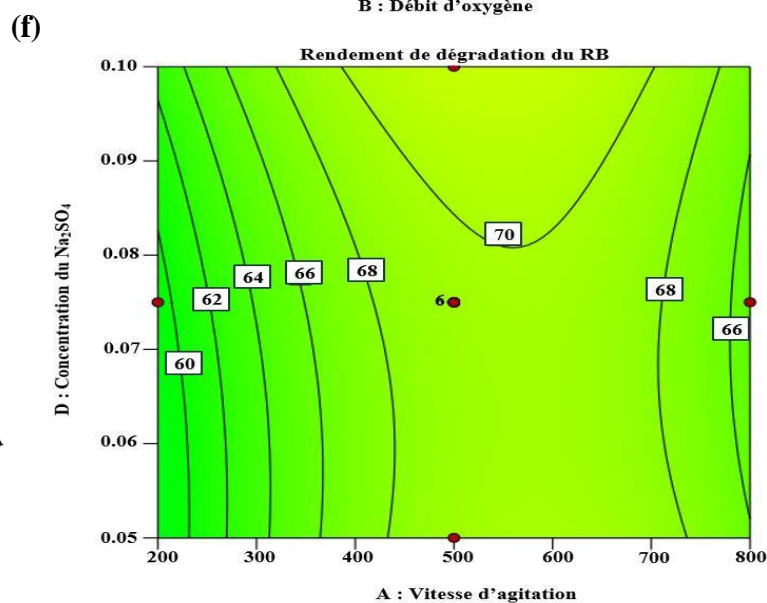
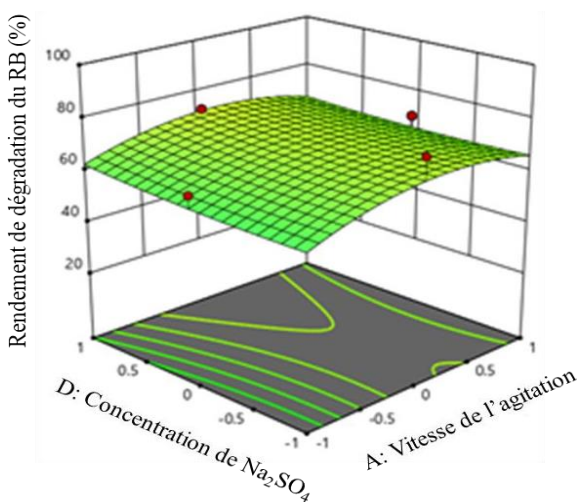
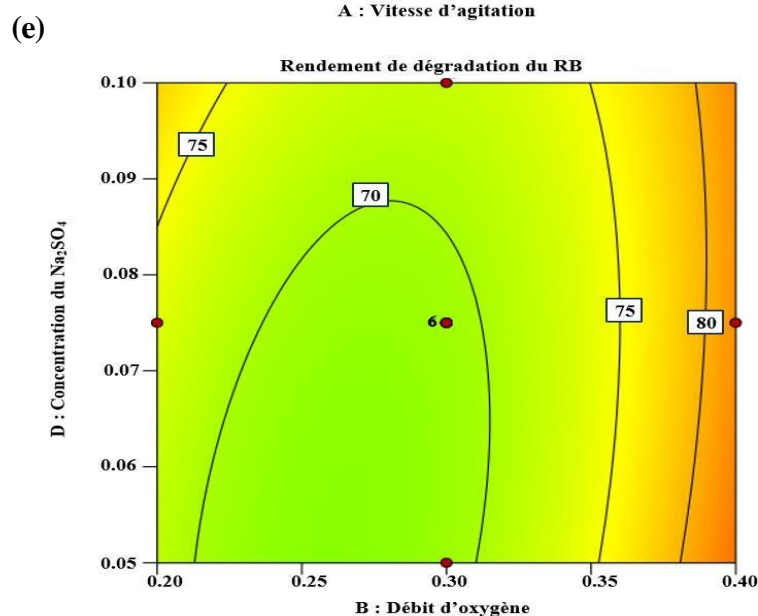
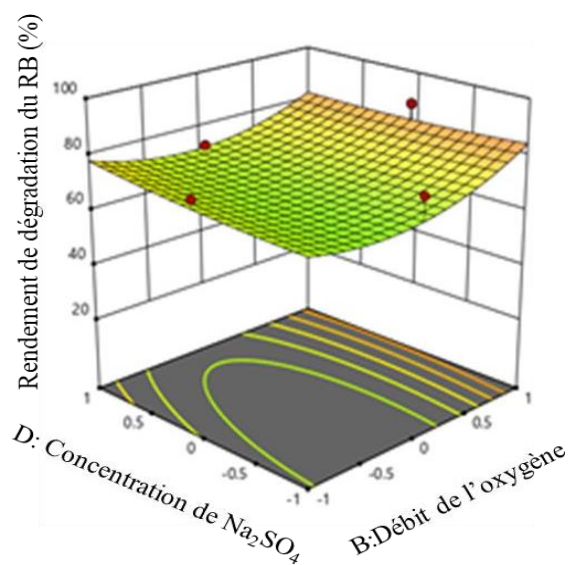
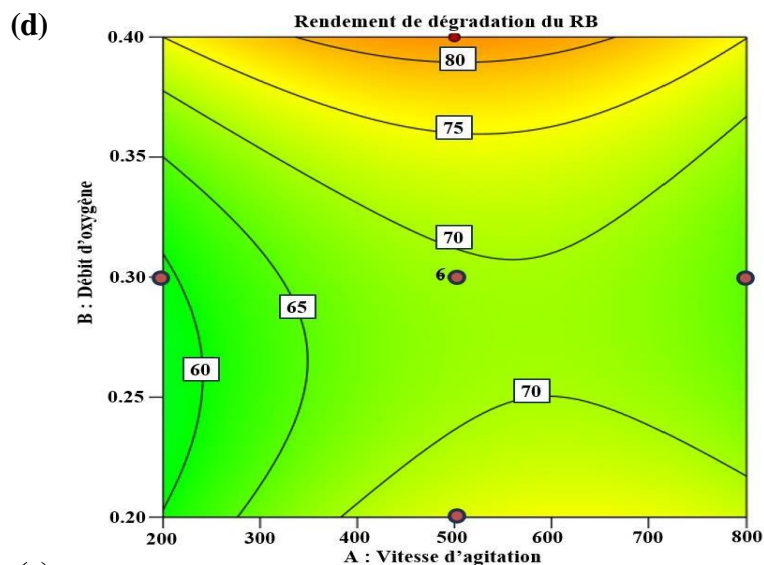
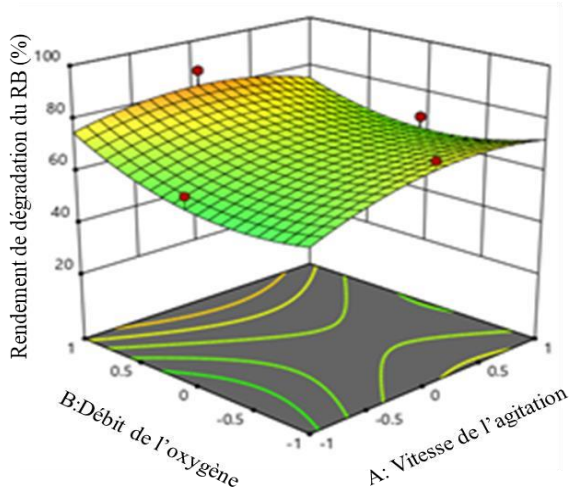


Figure IV.11. Contours et surface de réponse des taux d'élimination de RB par électro-Fenton pour une cathode en Ni.

B.3. Optimisation du procédé pour une cathode en Ni

Dans cette section, l'objectif était d'optimiser les paramètres opératoires clés, à savoir la vitesse d'agitation, le débit d'oxygène, l'intensité du courant et la concentration d'électrolyte, afin de maximiser l'efficacité d'élimination du colorant RB. Pour ce faire, une approche d'analyse statistique basée sur un modèle composite centré a été mise en œuvre, permettant d'identifier les réglages optimaux de ces variables indépendantes. Les conditions opératoires idéales identifiées par cette méthode sont présentées dans la Figure IV.12. Les expériences réalisées dans ces conditions optimisées ont permis de valider le modèle, avec un rendement d'élimination du RB atteignant 91,34%, confirmant ainsi l'efficacité des réglages déterminés.

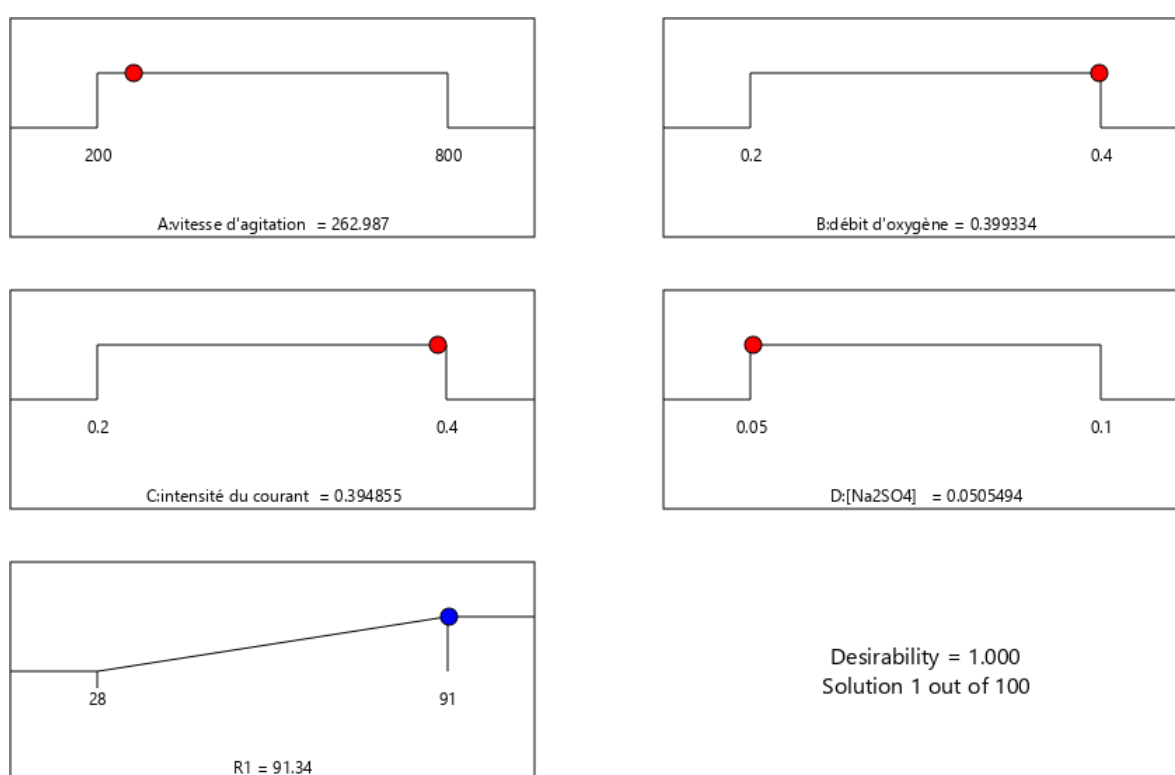


Figure IV.12. Rampe de désirabilité pour l'optimisation numérique du système électro-Fenton pour une cathode en Ni.

IV.3. DISCUSSION DES RESULTATS

L'analyse des courbes de polarisation visibles sur la Figure IV.13 permet d'identifier les réactions électrochimiques se déroulant au niveau des cathodes. En examinant ces courbes pour les électrodes Pt, TiO₂/Ti et Ni dans un électrolyte de Na₂SO₄ 0,05M à un pH proche de 3 et à une température ambiante de 23 ± 1°C, il est possible de déterminer les réactions spécifiques qui ont lieu à chaque cathode. Ces réactions sont cruciales pour la formation des réactifs Fenton (Fe²⁺ et H₂O₂) nécessaires à la décomposition des polluants. Ainsi, l'interprétation des courbes de polarisation est fondamentale pour la compréhension des réactions électrochimiques et des résultats obtenus.

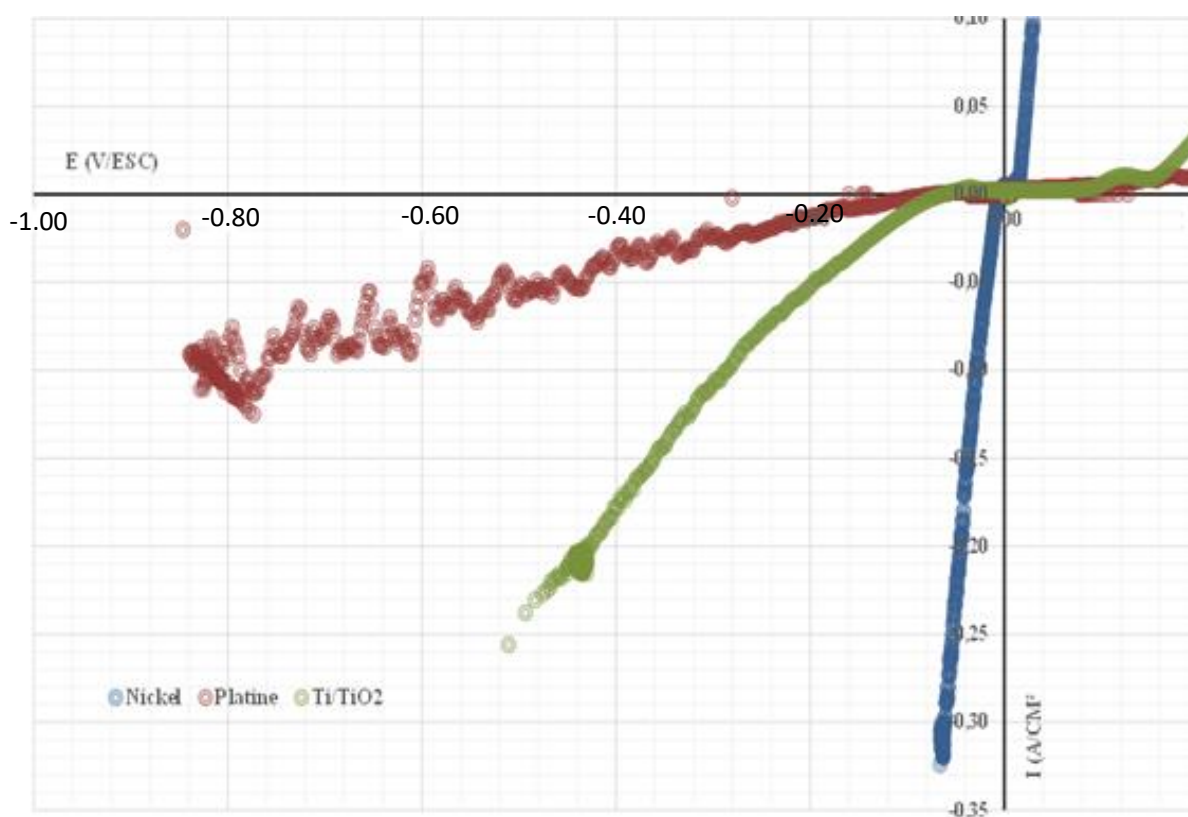
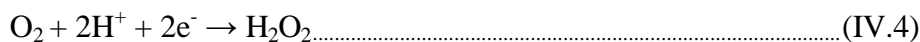


Figure IV.13: Courbe de polarisation de la réduction de l'oxygène en présence du colorant RB dans un milieu Na₂SO₄ 0,05 M à pH = 3 et T = 23°C pour les trois cathodes : Pt, Ti/TiO₂ et Ni.

Au niveau de ces courbes, nous analysons la branches cathodiques le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Nous pouvons interpréter ces courbes courant-potentiel en termes de surtensions pour la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode dans le cadre du procédé électro-Fenton. La surtension représente la force motrice supplémentaire (potentiel supplémentaire) requise pour qu'une réaction électrochimique se produise à un courant donné

par rapport à son potentiel d'équilibre théorique. Plus la surtension est faible, plus la réaction est favorisée cinétiquement. Sur ces courbes nous observons :

1. Au niveau de la cathode en platine, l'oxygène est réduit pour former du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) selon l'équation (IV.4) entre -100 mV et -500 mV:



Cette réaction de réduction à 2 électrons sur Pt génère efficacement le H₂O₂, un des réactifs clés du procédé Fenton.

À des potentiels plus négatifs (-500 mV à -700 mV), la réduction complète de O₂ en H₂O prédomine selon :



Donc, pour l'électrode de platine (Pt), considérée relativement inerte, des surtensions assez élevées sont nécessaires pour obtenir des densités de courant appréciables correspondant à la réduction de l'oxygène dissous.

2. Pour l'électrode composite Ti/TiO₂, nous observons un décalage de la courbe vers la gauche par rapport au Pt. Cela signifie que des surtensions plus faibles suffisent pour atteindre les mêmes densités de courant. Ti/TiO₂ présente donc une meilleure activité électro-catalytique pour l'électrode en Ti/TiO₂ que le Pt.

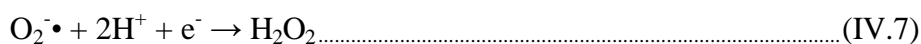
Dans le cas de l'oxyde de titane, des réactions similaires à celles observées avec la cathode en platine peuvent se produire, contribuant à la génération de H₂O₂.

3. L'électrode de nickel (Ni) montre une réaction de réduction très rapide avec des surtensions trop faibles. Cela en fait le meilleur électro-catalyseur parmi ces trois matériaux pour la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. Au niveau de cette électrode, la réduction de l'oxygène passe par deux étapes distinctes :

Formation d'anions superoxydes (O₂^{-•})



Dismutation pour former H₂O₂



A partir de ces réactions, nous remarquons que l'électrode de nickel est à la fois le siège d'une oxydation de Ni métallique en ions nickel Ni^{2+} (IV.8) et de la réduction de l'oxygène (IV.4 et IV.5) :



Bien qu'il semble exister une contradiction entre les données des courbes de polarisation indiquant que l'électrode en nickel est la meilleure pour la réduction de l'oxygène, et les résultats expérimentaux montrant que l'électrode en platine offre le rendement de dégradation le plus élevé pour le colorant RB par le procédé EF, cette apparente divergence peut s'expliquer par les points suivants :

1. Sélectivité des réactions : Les électrodes peuvent favoriser des réactions secondaires non désirées qui peuvent réduire l'efficacité de la réaction de dégradation du polluant. Même si l'électrode en nickel présente une surtension faible, elle peut favoriser des réactions concurrentes qui diminuent le rendement global de dégradation du polluant (exemple l'oxydation de Ni).
2. Efficacité de catalyse : Les électrodes en platine (Pt) et en Ti/TiO₂ peuvent avoir une meilleure efficacité de catalyse pour la réaction de dégradation du polluant par rapport à l'électrode en nickel, malgré une surtension plus élevée. Cela peut être dû aux propriétés catalytiques intrinsèques de ces matériaux qui favorisent la réaction souhaitée.
3. Stabilité et durabilité : Les électrodes en platine (Pt) et en Ti/TiO₂ peuvent être plus stables et durables dans des conditions d'électrolyse prolongées, ce qui peut contribuer à un rendement de dégradation plus élevé sur le long terme, même si la surtension initiale est plus élevée.

En combinant ces facteurs, il est possible d'expliquer pourquoi les électrodes en platine (Pt) et en Ti/TiO₂ présentent un meilleur rendement de dégradation du polluant malgré une surtension plus élevée par rapport à l'électrode en nickel.

IV.4. CONCLUSION

Les performances de chaque cathode pour le traitement du polluant Rouge Bemacid par le procédé électro-Fenton après analyse ANOVA sont résumées ci-dessous :

• **Cathode en Platine (Pt) :**

- Efficacité d'élimination maximale de 94,60 %.
- Tous les facteurs (intensité du courant, débit O₂, vitesse d'agitation et concentration de l'électrolyte support) et la plupart des interactions sont significatifs
- Le modèle mathématique développé a montré une bonne corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales ($R^2_{adj} = 0,973$).
- Effet quadratique de l'intensité du courant est significatif
- Conditions optimales : vitesse d'agitation : 205,9 tr/min, débit d'oxygène : 0,2 L/min, intensité du courant : 0,309 A et concentration de l'électrolyte support : 0,09 M.
- L'électrode nécessite la plus faible énergie électrique donnée par l'équation suivante :

$$E_F = U \cdot I \cdot t = 5 \cdot 0,309 \cdot 3600 = 5562 \text{ J} \dots\dots\dots (IV.9)$$

Avec U : tension entre électrode optimisée au niveau de chapitre III (U = 5 V),
I : Intensité du courant et t : temps de traitement fixé à 60 min (chapitre III)

2. **Cathode en Oxyde de Titane (Ti/TiO₂) :**

- Efficacité d'élimination de 94,15 %.
- Le modèle mathématique a également montré une corrélation de qualité modérée entre les valeurs prédites et expérimentales ($R^2_{adj} = 0,7418$).
- Seuls l'intensité du courant et le débit d'O₂ ont un effet significatif
- Besoin d'explorer des débits d'O₂ plus élevés pour optimiser
- Conditions optimales : vitesse d'agitation : 229,8 tr/min, débit d'oxygène : 0,395 L/min, intensité du courant : 0,398 A et concentration de l'électrolyte support : 0,098 M.
- L'énergie électrique fournie est de : $E_F = 7164 \text{ J}$

3. Cathode, en Nickel (Ni) :

- Efficacité d'élimination de 91,34 %.
- Les facteurs significatifs sont l'intensité du courant, vitesse d'agitation et débit d'oxygène (effet quadratique)
- Besoin d'explorer des débits d'O₂ plus élevés pour optimiser
- Le modèle statistique est satisfaisant ($R^2_{\text{adj}} = 0,8376$) malgré une erreur résiduelle non négligeable
- Les Conditions optimales prédites sont : vitesse d'agitation : 180 tr/min, débit d'oxygène : 0,3 L/min, intensité du courant : 0,33 A et concentration de l'électrolyte support de 0,05 M.
- L'énergie électrique fournie est de : 5940 J

En résumé, la cathode Pt apparaît comme le meilleur choix avec un modèle très prédictif et le rendement maximal le plus élevé (94,60%). La cathode Ni possède un fort potentiel pour une utilisation industrielle. En optimisant plus finement les conditions opératoires en exploitant ses effets spécifiques, le nickel pourrait s'avérer une alternative économique très intéressante au platine pour le procédé d'électro-Fenton, permettant un excellent rendement d'élimination des polluants à moindre coût. Enfin, Ti/TiO₂ reste performante (94,15%) mais son modèle est moins robuste et suggère d'explorer des plages de conditions plus larges.

Chapitre V :
Mécanisme réactionnel
pour la dégradation du
polluant en fonction de la
nature de la cathode

V.1. INTRODUCTION

En complément à l'étude présentée dans le chapitre IV, ce chapitre présente une étude sur les mécanismes réactionnels de dégradation du polluant « Rouge Bemacid » par le procédé Electro-fenton pour les trois électrodes (Pt, Ni et Ti/TiO₂). Ces mécanismes réactionnels ont été proposés en utilisant les résultats de l'analyse par la Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (LC-MS).

Les principaux intermédiaires de réaction trouvés par LC-MS ont permis d'identifier les structures chimiques des composés générés par les réactions radicalaires en chaîne qui ont été initiées par le procédé EF.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons principalement sur la présentation d'un schéma détaillé du mécanisme de réaction qui montre comment les contaminants organiques sont dégradés au niveau de chaque cathode.

V.2. ANALYSES DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS OBTENUS PAR LC-MS

Les mécanismes réactionnels de la dégradation des polluants en fonction des trois cathodes utilisées (Pt, Ni et Ti/TiO₂) ont été proposés en s'appuyant sur les résultats de l'analyse par LC-MS. Les intermédiaires détectés sur les chromatogrammes ont permis de proposer un ou plusieurs mécanismes réactionnels pour la dégradation du colorant RB en utilisant le procédé EF. Ces chromatogrammes sont regroupés dans les Figures V.1, V.2 et V.3 en fonction du temps de rétention. L'identification des molécules selon le temps de rétention, et m/Z a été regroupée dans le tableau V.1.

V.2.1. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en platine

Les chromatogrammes (Figure V.1) montrent la présence de plusieurs pics, ce qui indique la formation de plusieurs composés lors du processus d'oxydation (EF) en utilisant une cathode en Pt.

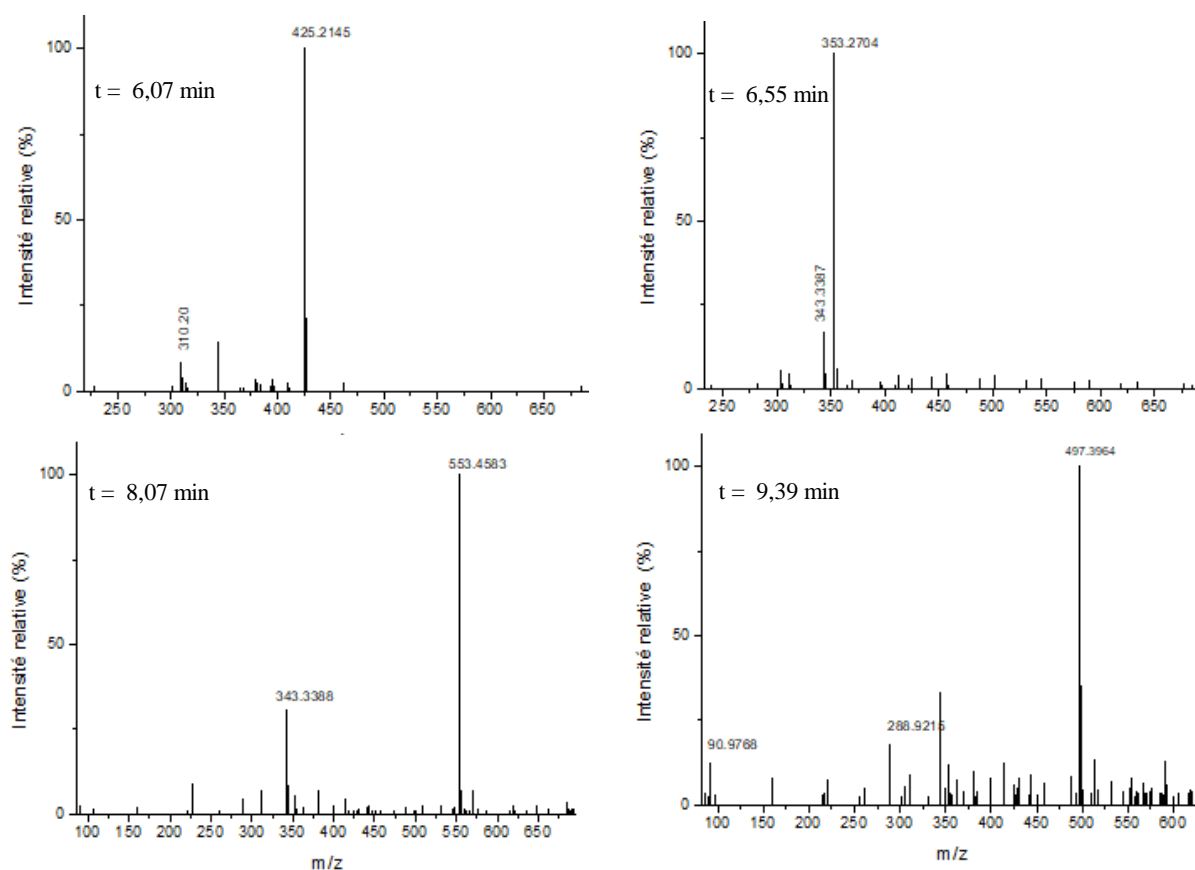


Figure V.1. : Chromatogrammes totaux LC-MS du RB traitée par EF sur une cathode Pt en fonction des temps de rétention 6,07, 6,55, 8,07 et 9,39 min

Au cours du procédé électro-Fenton, qui est un processus d'oxydation avancée, des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont générés et peuvent attaquer diverses parties de la molécule, provoquant sa dégradation. Les résultats de l'analyse LC-MS (Figure V.1) mettent en évidence cette observation. Sur la base de ces résultats obtenus, les pics à m/z 425, 553, 425 peuvent indiquer une attaque OH^\bullet sur le cycle aromatique attaché au groupe sulfonamide, ou l'addition d'un groupement hydroxyle (OH) sur le colorant parent, entraînant la formation d'un produit hydroxylé.

Le pic à m/z 353 peut être associé à la rupture de la liaison azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$) et l'hydroxylation de l'un des fragments résultants. La perte de groupes acide sulfonique et de l'hydroxylation du fragment de colorant peut être expliquer par le pic à m/z 343.

Dans le spectre, le plus petit pic à m/z 310,20 peut correspondre à de fragments formés après la rupture de la liaison azoïque. Par exemple, si la liaison est rompue et qu'une partie de la molécule est manquante (par exemple la partie contenant le groupe sulfonate), la masse du fragment restant peut être plus proche de 310 g/mol.

Le pic à $m/z = 288,3526$ (plus proche en masse) peut être un autre produit de dégradation qui peut résulter de la perte d'un petit fragment neutre (tel que Na) du premier produit de dégradation. Cela peut également être causé par un clivage oxydatif dans la molécule initiale. Le petit pic à $m/z 243$ peut être constitué de fragments supplémentaires résultant d'un clivage oxydatif supplémentaire.

Les pics à $m/z 268$ et 90 peuvent correspondre à des fragments oxydés et clivés du colorant parent. Différentes voies d'oxydation des colorants azoïques par les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont illustrées par ces spectres, y compris les réactions d'hydroxylation et de clivage des liaisons, la dimérisation et le réarrangement moléculaire.

V.2.2. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en titane/oxyde de titane

Les chromatogrammes présentés sur la Figure V.2 illustrent les résultats des analyses LC-MS pour l'eau traité par le procédé EF en utilisant une cathode Ti/TiO₂. Plusieurs pics sont enregistrés indiquant la dégradation de la molécule mère en plusieurs composés en utilisant ce traitement et l'électrode en Ti/TiO₂.

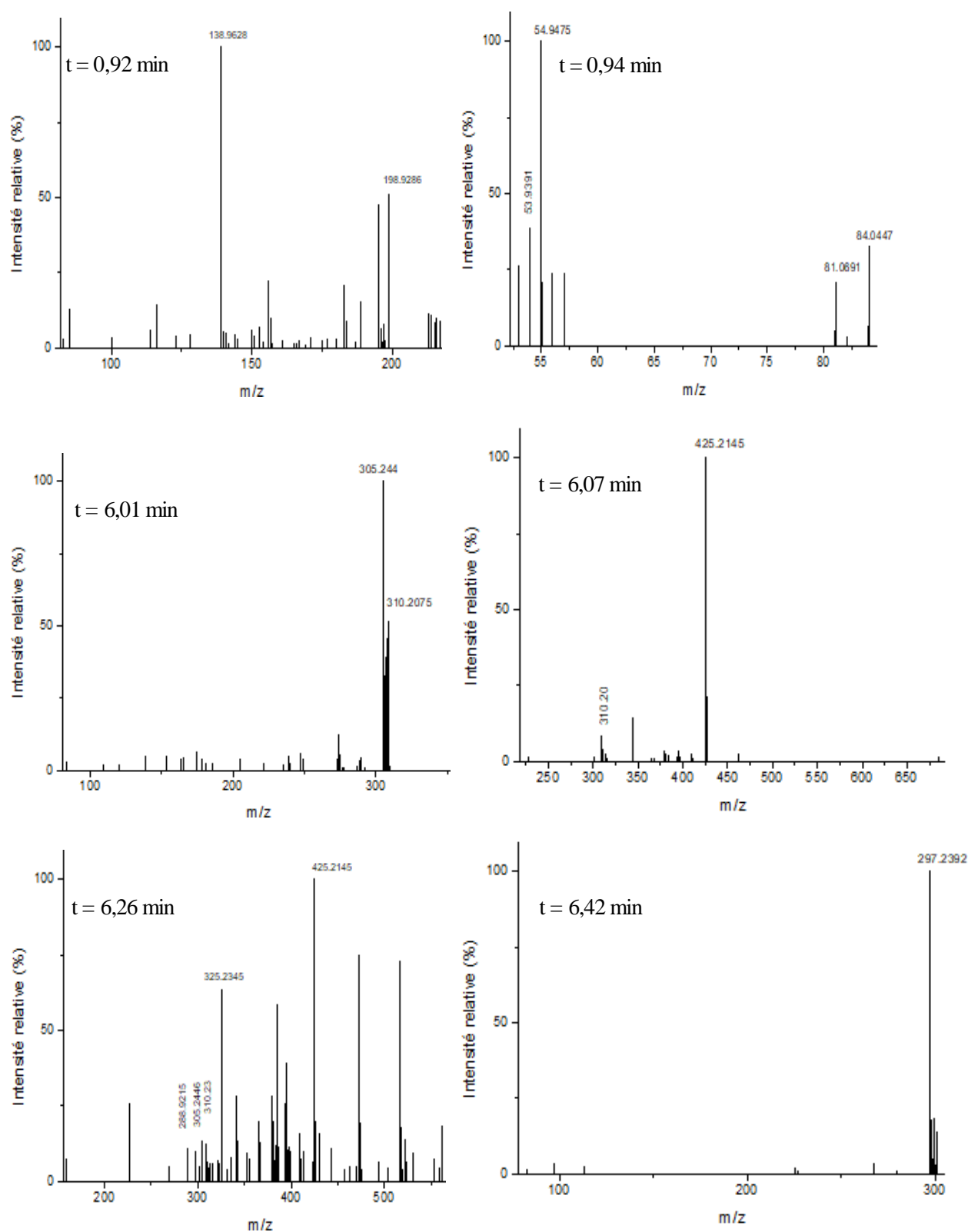


Figure V.2 : Chromatogrammes LC-MS de l'eau colorée par RB et traitée par EF sur une cathode Ti/TiO₂ en fonction des temps de rétention 0,92 ; 0,94 ; 6,01 ; 6,07 ; 6,26 et 6,42 min

Les pics à m/z 473, 575, 547, 425, 413 peuvent indiquer une attaque OH^\bullet sur le cycle aromatique attaché au groupe sulfonamide ou l'ajout d'un groupe hydroxyle (OH) sur le colorant parent, formant ainsi un produit chimique du groupe hydroxyle.

Le pic à m/z 325 peut indiquer un clivage de la liaison azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$) et un hydroxylation de l'un des fragments résultants. Le plus petit pic se situe à m/z 310,20 peut correspondre à des fragments formés après la rupture de la liaison azoïque.

Le pic à $m = 288,3526$ peut être un autre produit de dégradation pouvant résulter de la perte d'un petit fragment neutre (par exemple Na) du premier produit de dégradation. Cela peut également être causé par un clivage oxydatif ailleurs dans la molécule initiale.

Le petit pic à m/z 243 peut être constitué de fragments supplémentaires résultant d'un clivage oxydatif supplémentaire.

Les pics à m/z 198, 138, 90, 84, 54 peuvent correspondre aux fragments oxydés et clivés du colorant parent.

V.2.3. Les chromatogrammes des composés intermédiaires pour la cathode en nickel

En appliquant la même analyse pour l'eau colorée et traitée par EF sur une électrode de nickel, les chromatogrammes obtenus en fonction du temps de rétention indiquent la présence de plusieurs pics révélant la dégradation de la molécule mère en plusieurs composés par oxydation avancée.

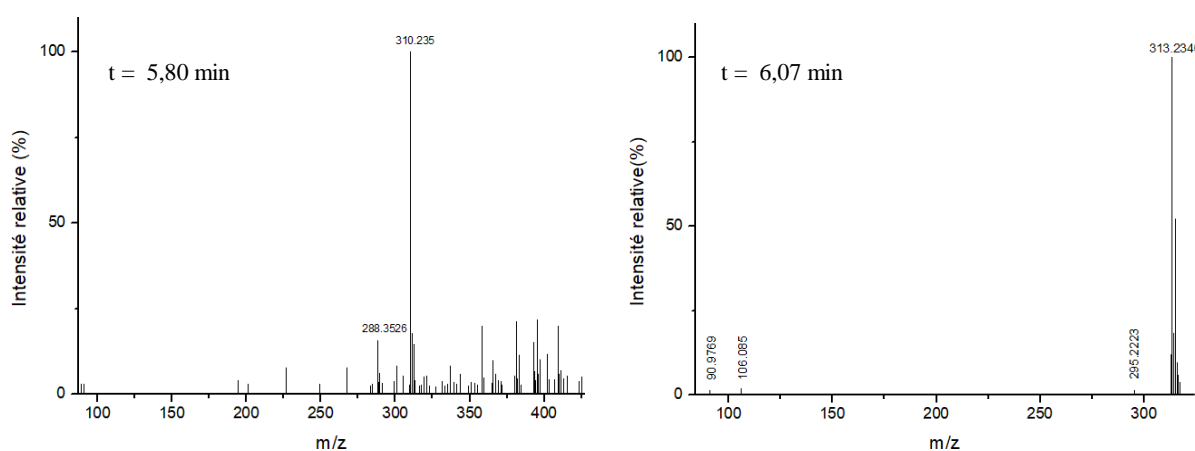


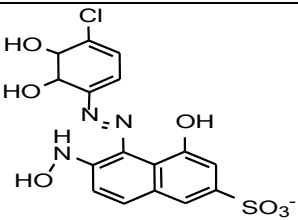
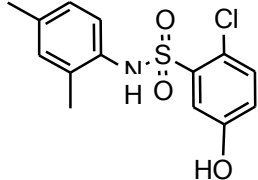
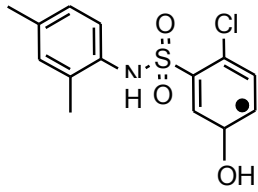
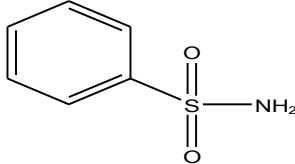
Figure V.3 : Chromatogrammes LC-MS de l'eau colorée par RB et traitée par EF sur une cathode Ni en fonction des temps de rétention 5,80 et 6,07 min

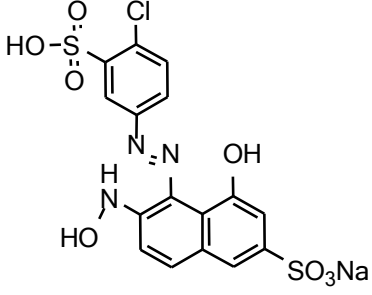
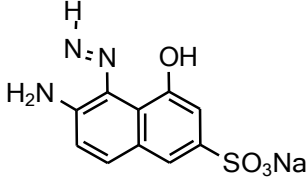
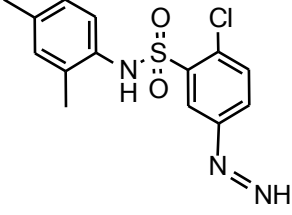
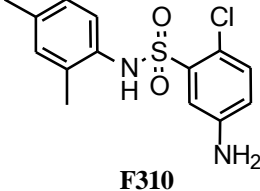
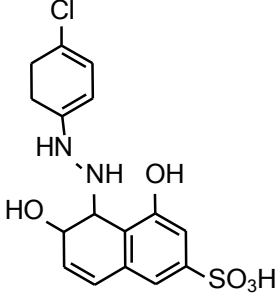
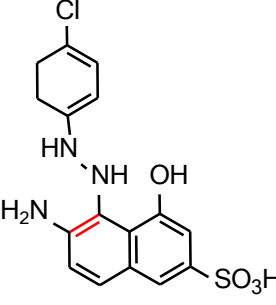
Les mêmes observations enregistrées pour les cathodes en Pt et Ti/TiO₂, concernant les pics observés à des masses atomiques différentes (288, 305, 310, 313, 343, 425, 497, 553 et 592), sont aussi considérées pour la cathode en nickel révélant ainsi, une possible attaque du polluant par des radicaux OH[•] suivant un mécanisme identique de dégradation.

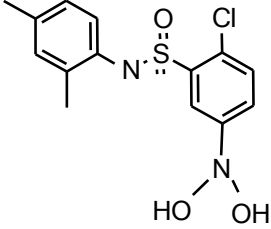
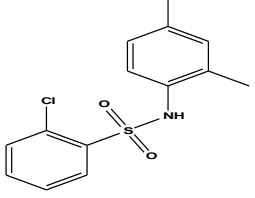
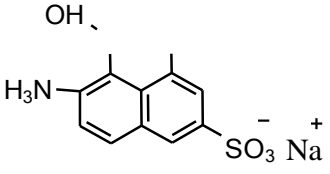
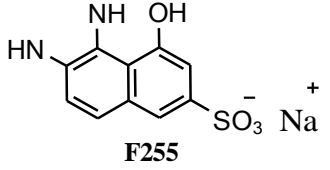
En revanche, les nouveaux pics observés à 227, 381 et 385, pourraient être des fragments importants dues à la coupure oxydative du colorant par les radicaux O₂^{•-} générés lors du processus électro-Fenton.

Le tableau V.1 regroupe les principaux fragments ioniques, avec leur structures chimiques, obtenus après traitement en utilisant le procédé EF avec trois différentes électrodes (Pt, Ti/TiO₂ et Ni) pour la dégradation du colorant Rouge Bemacid.

Tableau V.1. Principaux fragments ioniques obtenus par LC-MS du colorant RB traitée par EF pour les trois cathodes

Nom de la structure	Structure	Masse Moléculaire
5-[(E)-(4-chloro-5,6-dihydroxycyclohexa-1,3-dien-1-yl)diazenyl]-4-hydroxy-6-(hydroxyamino)naphthalene-2-		425
2-chloro-N-(2,4-dimethylphenyl)-5-hydroxybenzenesulfonamide		313
6-chloro-N-(2,4-dimethylphenyl)-3-hydroxycyclohexyl-1,5-diene-1-sulfonamide		
Benzenesulofnamide		158

Sodium 5-[(E)-(4-chloro-3-sulfophenyl)diazenyl]-4-hydroxy-6-(hydroxyamino)naphthalene-2-sulfonate		497
sodium 6-amino-5-[(E)-diazenyl]-4-hydroxynaphthalene-2-sulfonate		288
2-chloro-5-diazenyl-N-(2,4-dimethylphenyl)benzenesulfonamide		325
5-amino-2-chloro-N-(2,4-dimethylphenyl)benzenesulfonamide	 <p style="text-align: center;">F310</p>	310
5-[2-(4-chlorocyclohexa-1,3-dien-1-yl)hydrazinyl]-4,6-dihydroxy-5,6-dihydronaphthalene-2-sulfonic acid		384
6-amino-5-[2-(4-chlorocyclohexa-1,3-dien-1-yl)hydrazinyl]-4-hydroxynaphthalene-2-sulfonic acid		381

2-chloro-5-(dihydroxyamino)-N-(2,4-dimethylphenyl)benzenesulfonamide		343
2-chloro-5-hydroxy-N-(4-methylphenyl)benzenesulfonamide		297
6-amino-4-hydroxy-5-(hydroxyamino)naphthalene-2-sulfonic acid		295
5,6-diamino-4-hydroxynaphthalene-2-sulfonic acid		255

V.3. MECANISMES REACTIONNELS DE DEGRADATION DU COLORANT RB PAR ELECTRO -FENTON.

La proposition d'un mécanisme réactionnel détaillé pour la dégradation du colorant rouge bemacid ETL via le procédé Electro-Fenton, en utilisant trois cathodes différentes (Pt, Ti/TiO₂ et Ni), nécessite une analyse approfondie de la structure moléculaire du colorant. Cette analyse doit inclure non seulement l'identification précise de la nature des groupements fonctionnels et leur position au sein de la molécule, mais aussi une évaluation de leur réactivité respective. De plus, il est important de considérer l'influence potentielle des différentes cathodes sur la génération des espèces oxydantes, principalement les radicaux hydroxyles (HO[•]), ainsi que sur la cinétique globale de la réaction.

L'efficacité du procédé EF dépend donc de la compréhension des interactions entre le colorant, les espèces réactives produites et les surfaces des cathodes. Les résultats des analyses effectuées par LC-MS ainsi que les résultats obtenus dans le chapitre IV nous ont permis de proposer des mécanismes réactionnels en fonction des cathodes utilisées.

L'analyse structurale approfondie du colorant, englobant l'identification des groupements fonctionnels (par exemple, groupements azo, sulfonates, amines, etc.), la

position exacte de ces groupements au sein de la structure moléculaire est présentée dans la Figure V.4.

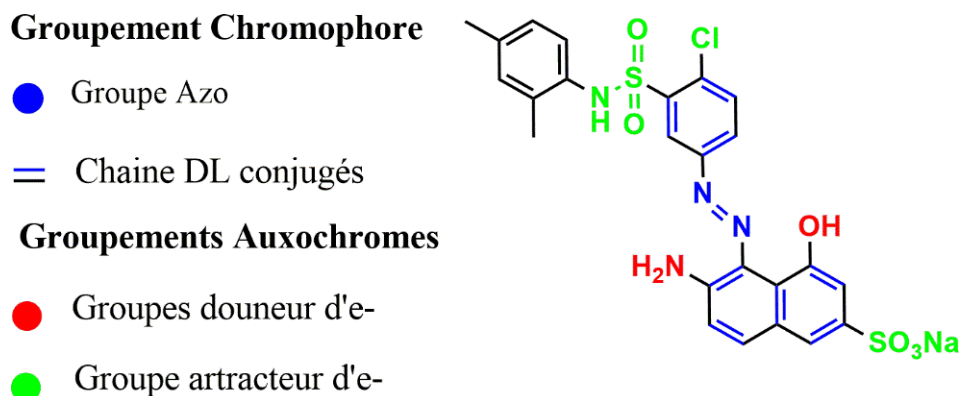


Figure V.4 : Analyse structurale du colorant RB

L'évaluation de la réactivité des groupements fonctionnels du colorant Rouge Bemacid face aux espèces oxydantes générées dans le procédé Electro-Fenton, en particulier les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), est cruciale pour comprendre le mécanisme de dégradation. Cette analyse prend en compte plusieurs facteurs complexes et interdépendants :

1. Influence des groupements auxochromes : La réactivité globale du colorant est fortement influencée par le nombre, la position, la force et la nature des groupements auxochromes. Ces facteurs déterminent non seulement la réactivité générale de la molécule, mais aussi les sites spécifiques d'attaque des espèces oxydantes. Par exemple :
 - Les groupements électrodonneurs, tels que $-\text{OH}$ et $-\text{NH}_2$, activent préférentiellement les positions ortho et para sur les cycles aromatiques.
 - Les groupements électroattracteurs, comme $-\text{SO}_3\text{H}$, désactivent généralement les positions méta. Le chlore ($-\text{Cl}$) fait exception en désactivant les positions ortho et para.
2. Rôle des groupements électrodonneurs forts :
 - Les groupements hydroxyle ($-\text{OH}$) et amine ($-\text{NH}_2$) sont des électrodonneurs puissants, avec $-\text{NH}_2$ ayant un effet plus prononcé que $-\text{OH}$.
 - Leur proximité avec le groupement azo ($-\text{N}=\text{N}-$) augmente significativement la nucléophilie de ce dernier, favorisant ainsi les réactions d'oxydation et de dégradation.

- Cette configuration électronique rend le groupement azo plus susceptible aux attaques des radicaux hydroxyles, accélérant potentiellement la rupture de la liaison azo et la décoloration subséquente.

3. Impact des groupements électroattracteurs :

- Les groupements sulfoniques (-SO₃H) sont des électroattracteurs puissants. Leur position, généralement éloignée du groupement azo, atténue leur influence sur la réactivité de ce dernier.
- Le chlore (-Cl), bien qu'électroattracteur, a un effet plus faible comparé aux groupes sulfoniques.
- Ces groupements réduisent la densité électronique sur les cycles aromatiques, défavorisant les attaques nucléophiles mais facilitant les attaques électrophiles.
- Dans le contexte du procédé Electro-Fenton, cela peut influencer la cinétique et le chemin de dégradation, potentiellement en favorisant certaines voies d'oxydation sur d'autres.

4. Sites préférentiels d'attaque radicalaire : Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour le Rouge Bemacid ont identifié plusieurs sites hautement réactifs :

- Les atomes d'azote du groupement azo (-N=N-) et les deux atomes de carbone adjacents.
- L'atome de chlore positionné en face du groupement azo.
- L'atome d'oxygène du groupement hydroxyle et l'atome d'azote du groupement amine. Ces sites sont susceptibles d'être les points d'initiation principaux pour la dégradation oxydative par les radicaux hydroxyles.

5. Considérations supplémentaires :

- Effets stériques : La taille et la disposition spatiale des groupements peuvent influencer l'accessibilité des sites réactifs aux espèces oxydantes.
- Effets de résonance : La délocalisation électronique à travers la structure conjuguée du colorant peut modifier la réactivité locale de certains sites.
- Interactions intermoléculaires : Les liaisons hydrogène ou les interactions π - π entre molécules de colorant peuvent affecter leur réactivité en solution.

6. Implications pour le mécanisme de dégradation :

- La dégradation est susceptible de commencer par l'attaque des radicaux HO[•] sur les sites les plus réactifs, notamment le groupement azo et les positions activées des cycles aromatiques.

- La rupture de la liaison azo est probablement une étape clé dans la décoloration initiale.
- Les étapes ultérieures peuvent impliquer l'hydroxylation progressive des cycles aromatiques, suivie de leur ouverture et de la minéralisation finale.

Les mécanismes réactionnels proposés pour chaque cathode sont développés ci-dessous.

V.3.1. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB par EF pour une cathode en platine.

La première proposition de mécanisme de dégradation du colorant azoïque RB par le procédé électro-Fenton pour l'électrode du platine, impliquant principalement l'action des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) générés électro-chimiquement est présentée dans la Figure V.5

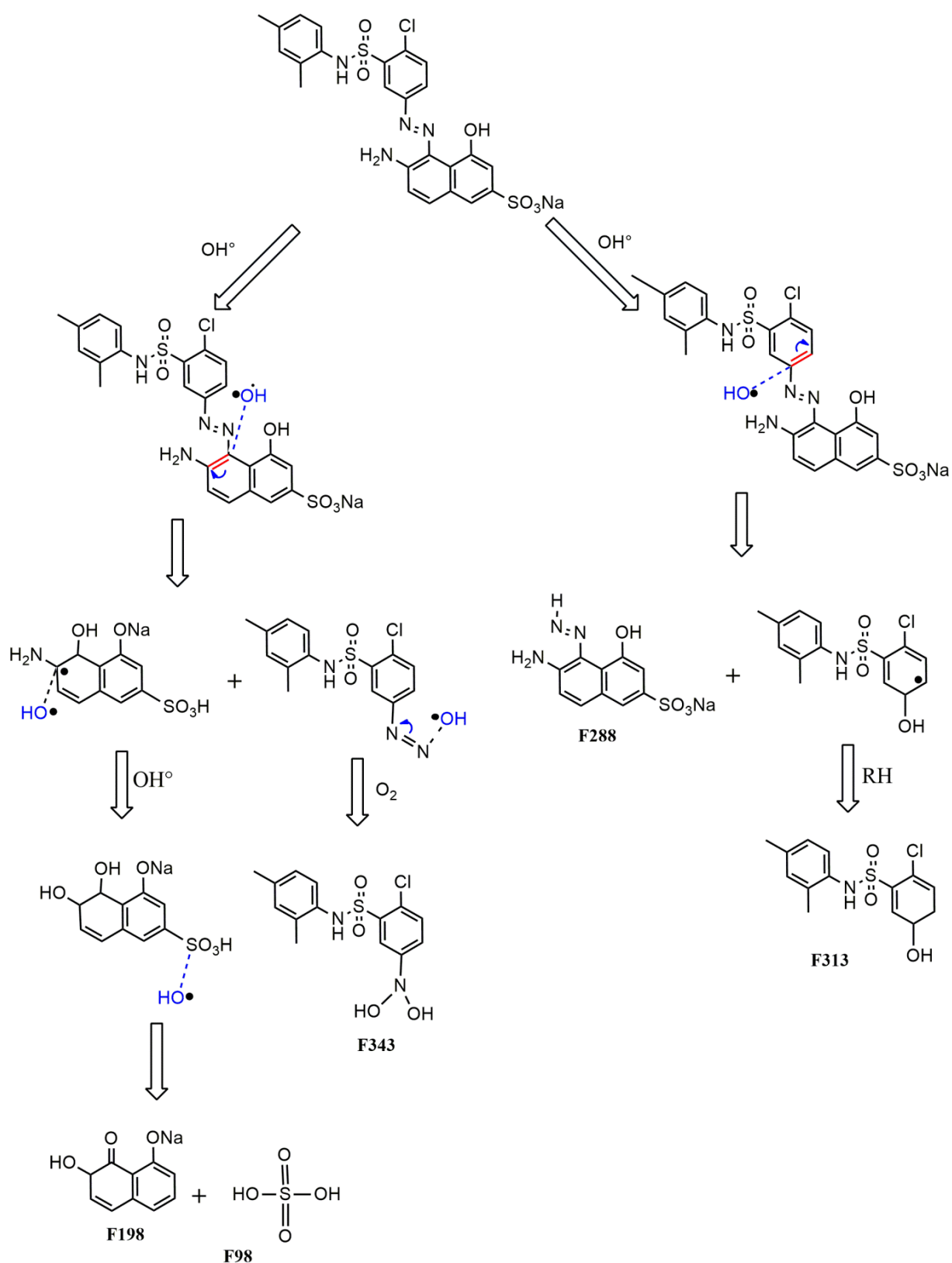


Figure V.5 : La 1^{ère} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.

L'attaque des radicaux (HO^\bullet) cible principalement deux sites : Le groupe azo, qui est sensible à l'oxydation et les cycles aromatiques, où les HO^\bullet peuvent s'additionner. Pour la première attaque des HO^\bullet sur le groupe azo entraîne sa rupture, formant deux fragments principaux : F288 : un naphthol avec un groupe azo et un sulfonate et un fragment avec un groupe sulfonamide et un cycle aromatique.

Lors de la deuxième attaque des HO^\bullet sur les cycles aromatiques, un intermédiaire radicalaire se forme sur F288 par addition d'un HO^\bullet , tandis que F313 est créé sur l'autre fragment par la même réaction.

Ensuite, des réactions successives se produisent sur les fragments : l'intermédiaire radicalaire de F288 subit une oxydation par OH^\bullet pour donner un naphthoquinone, tandis que F313 subit une réduction pour aboutir au produit final hydroxylé.

La troisième étape implique la dégradation du fragment sulfonamide par l'attaque des OH^\bullet pour former F343, qui se décompose en un dihydroxyde en présence d' O_2 . La quatrième étape concerne la dégradation finale du naphthol : l'attaque par les radicaux HO^\bullet sur le cycle aromatique engendre un intermédiaire radicalaire qui se scinde pour produire F198 (un hydroxynaphthoate) et F98 (acide sulfurique).

En premier lieu, le colorant azoïque est attaqué à différents endroits par les radicaux HO^\bullet obtenus par le processus électro-Fenton. La rupture initiale du groupe azo est suivie par l'hydroxylation des cycles aromatiques, l'oxydation des intermédiaires, et enfin la fragmentation totale en molécules plus petites et plus oxygénées.

Une deuxième proposition de mécanisme réactionnel de l'attaque du colorant RB par les radicaux OH^\bullet est présenté dans la Figure V.6.

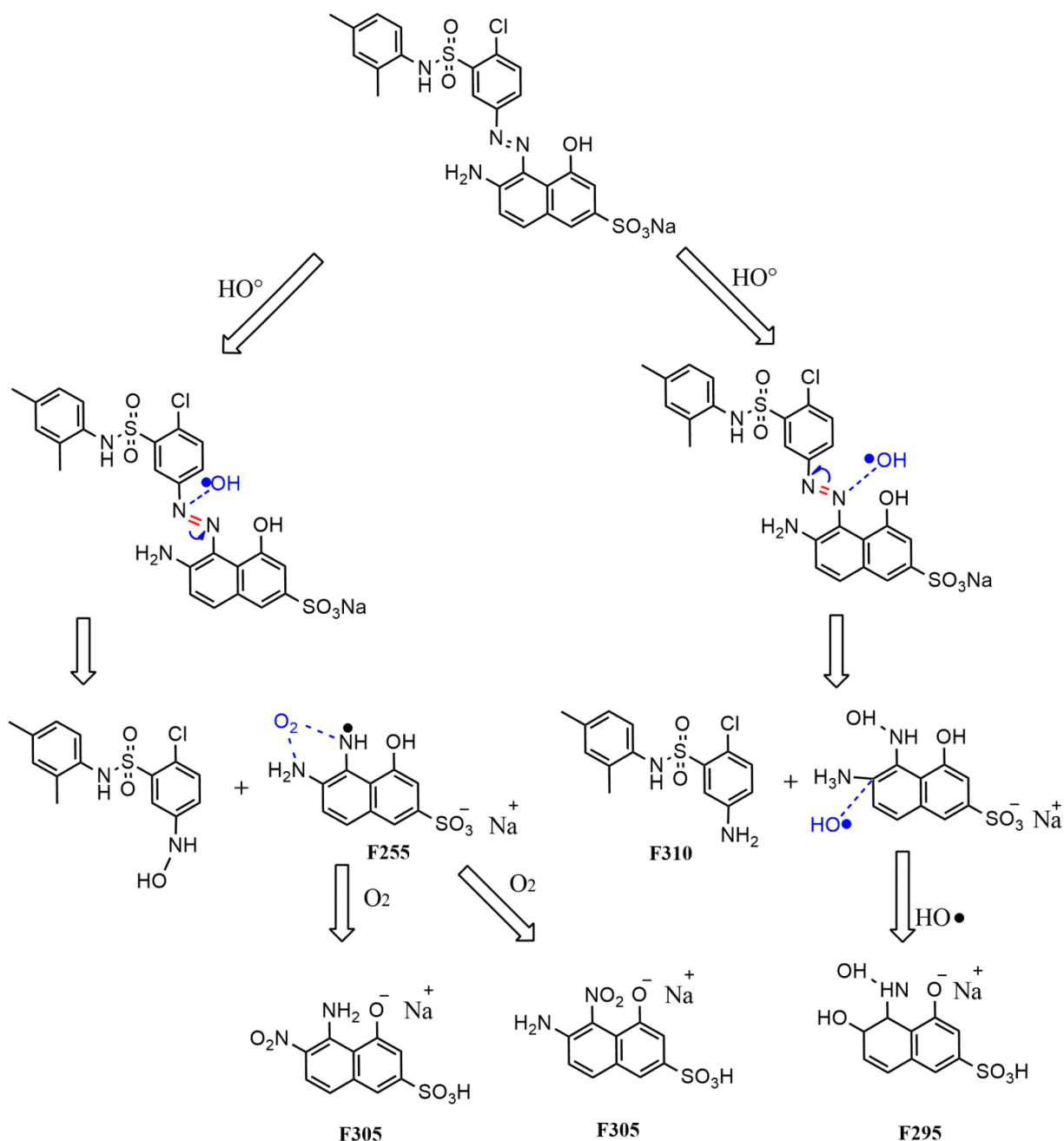


Figure V.6 : La 2^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.

Le mécanisme de dégradation du colorant azoïque par le procédé Electro-Fenton (EF), illustré dans la Figure V.6, révèle un processus complexe en plusieurs étapes. Initialement, les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) ciblent spécifiquement le groupe azo, connu pour sa grande sensibilité à l'oxydation. Cette attaque provoque la rupture de la liaison $\text{N}=\text{N}$, scindant la molécule en deux fragments principaux :

- Un fragment contenant un naphthalène substitué avec un groupe amino et un sulfonate.
- Un fragment avec un phényle substitué et un groupe sulfonamide.

La dégradation se poursuit avec des réactions secondaires sur ces fragments. Le fragment naphthalène interagit avec les HO[•] pour former F255, tandis que l'oxygène moléculaire (O₂) réagit avec le groupe amino (-NH₂) pour créer un intermédiaire.

Dans l'étape suivante, cet intermédiaire de F255 réagit avec O₂, donnant naissance à F305 par l'introduction d'un groupe nitro (-NO₂). Un processus similaire conduit à la formation de F305', qui conserve un groupe amino.

Parallèlement, F310 subit une nouvelle attaque des HO[•], produisant F295, un composé hydroxylé portant un groupe sulfonate.

Une autre proposition de mécanisme réactionnel de l'attaque du colorant RB par les radicaux OH[•] en utilisant une cathode en platine est présenté dans la Figure V.7.

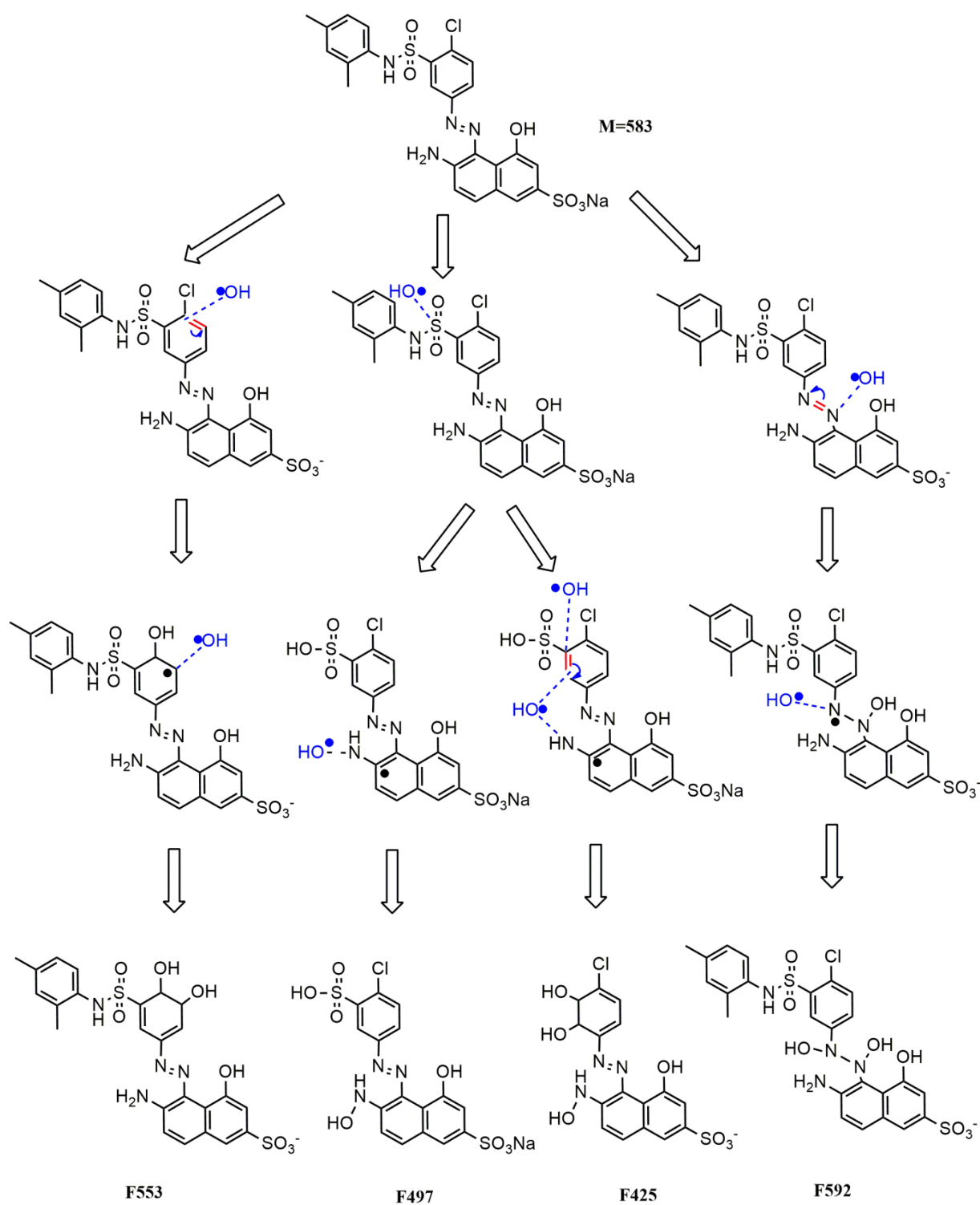


Figure V.7 : La 3^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de la dégradation du colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Pt.

Le mécanisme réactionnel présenté dans la Figure V.7 illustre la complexité de la dégradation du colorant azoïque par le procédé Electro-Fenton (EF). L'attaque initiale des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) se produit sur plusieurs sites de la molécule :

- Le cycle aromatique lié au groupe sulfonamide,
- Le groupe sulfonamide lui-même,
- Le groupe azo.

Dans la seconde étape, l'intermédiaire hydroxylé sur le cycle aromatique subit une nouvelle addition d' HO^\bullet , formant un dérivé dihydroxylé, tandis que l'intermédiaire avec OH^\bullet sur le sulfonamide se réarrange en acide sulfonique.

Parallèlement, la liaison $\text{N}=\text{N}$ est fragilisée par l'ajout d'un HO^\bullet sur le groupe azo. La progression de la réaction voit le dérivé dihydroxylé subir une hydroxylation supplémentaire pour former F553, et l'intermédiaire avec l'acide sulfonique voit son groupe azo attaqué par HO^\bullet , aboutissant à F497.

L'intermédiaire au groupe azo affaibli se scinde en deux radicaux, l'un réagissant avec HO^\bullet pour former F425, tandis que l'autre subit une double addition d' HO^\bullet pour donner F592.

En résumé, le procédé EF démontre une efficacité remarquable dans la dégradation des colorants azoïques. Il opère d'abord en rompant le groupe chromophore azo, responsable de la coloration intense, puis en oxydant progressivement les fragments résultants. Ce processus aboutit à la formation de composés aromatiques de taille réduite, hydroxylés ou nitrés, généralement moins colorés et potentiellement moins toxiques que la molécule initiale, soulignant ainsi l'intérêt environnemental de cette méthode pour le traitement des effluents textiles.

V.3.2. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB par EF pour une cathode en titane/oxyde de titane.

D'après les résultats obtenus de l'analyse LC-MS, un mécanisme de dégradation du colorant azoïque RB par le procédé électro-Fenton pour la cathode Ti/TiO_2 peut être proposé, impliquant principalement l'action des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) générés électrochimiquement.

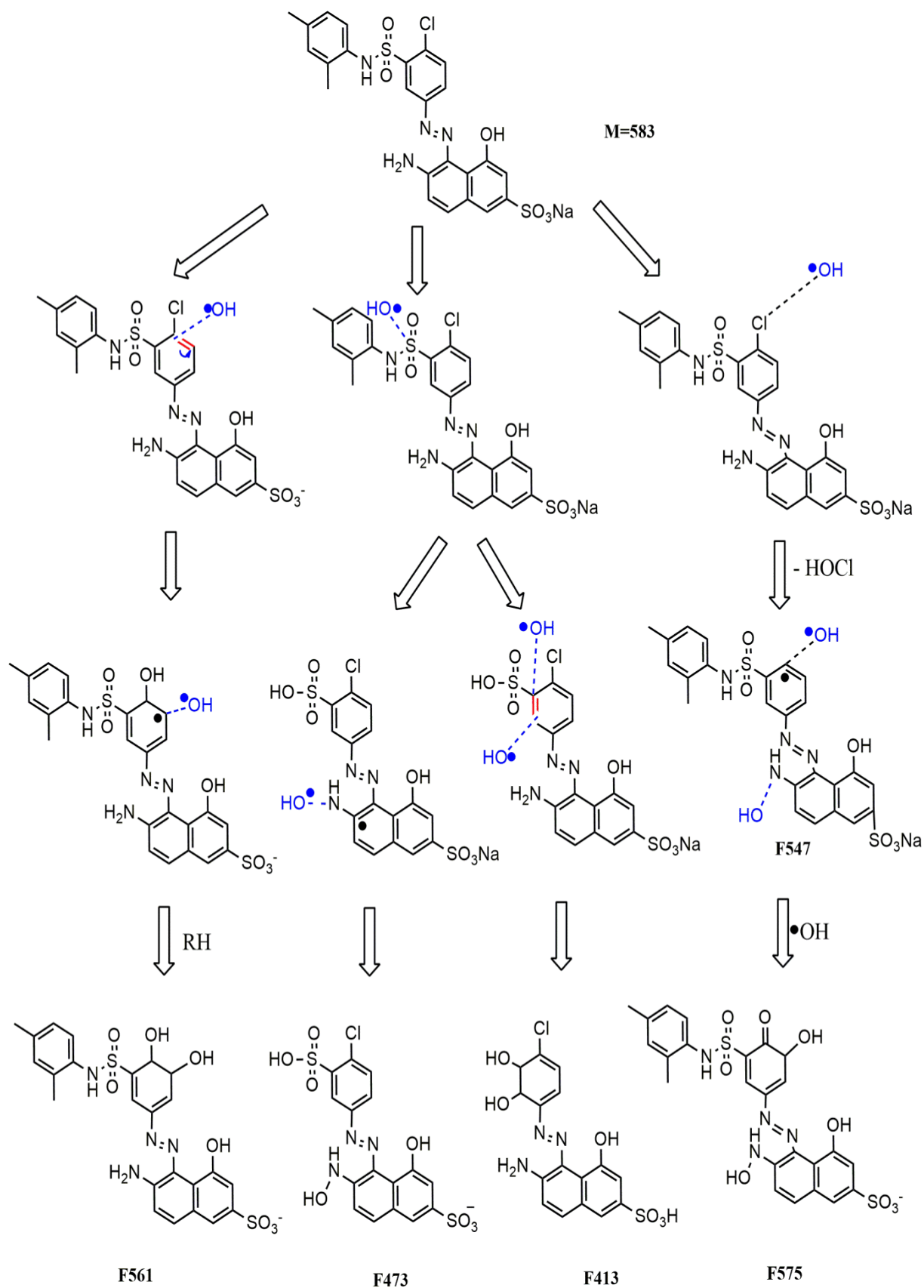


Figure V.8 : La 1^{ère} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ti/TiO₂.

Le mécanisme proposé met l'accent sur l'attaque initiale du radical hydroxyle (HO^\bullet) sur la liaison azo ($-\text{N}=\text{N}-$) du colorant Rouge Bemacid (RB) ETL. Cette attaque cible directement la partie de la molécule responsable de la couleur. Le clivage de la liaison azo provoque la rupture homolytique de la liaison $\text{N}=\text{N}$, générant deux fragments radicalaires : un composé avec un groupe naphthyle substitué et un composé benzénique substitué avec un groupe sulfonique.

- Le fragment naphtylique forme un composé naphtol substitué. La position exacte de l'hydroxylation dépend de la structure initiale du RB ETL et de la stabilité du radical intermédiaire.
- Le fragment benzénique forme un composé phénolique avec un groupe sulfonique. Ce groupe sulfonique reste intact, contribuant à la solubilité de l'intermédiaire dans l'eau.

Ces intermédiaires subissent ensuite des oxydations successives par d'autres radicaux hydroxyles. Le fragment naphtylique, par exemple, peut subir une ouverture de cycle, conduisant à la formation de composés aliphatiques.

- Le composé naphtolique subit probablement une ouverture de cycle, possiblement initiée par une attaque de HO^\bullet sur le carbone en position alpha par rapport au groupe hydroxyle nouvellement formé. Cela pourrait conduire à la formation d'un acide carboxylique aromatique.
- Le composé phénolique peut subir une hydroxylation supplémentaire, formant potentiellement un catéchol ou une hydroquinone substituée.

Le fragment benzénique peut être hydroxylé davantage, menant potentiellement à la formation d'acides carboxyliques. Ces transformations se poursuivent, générant des molécules de plus en plus petites et simples, jusqu'à la minéralisation complète en CO_2 , H_2O et ions inorganiques comme les sulfates.

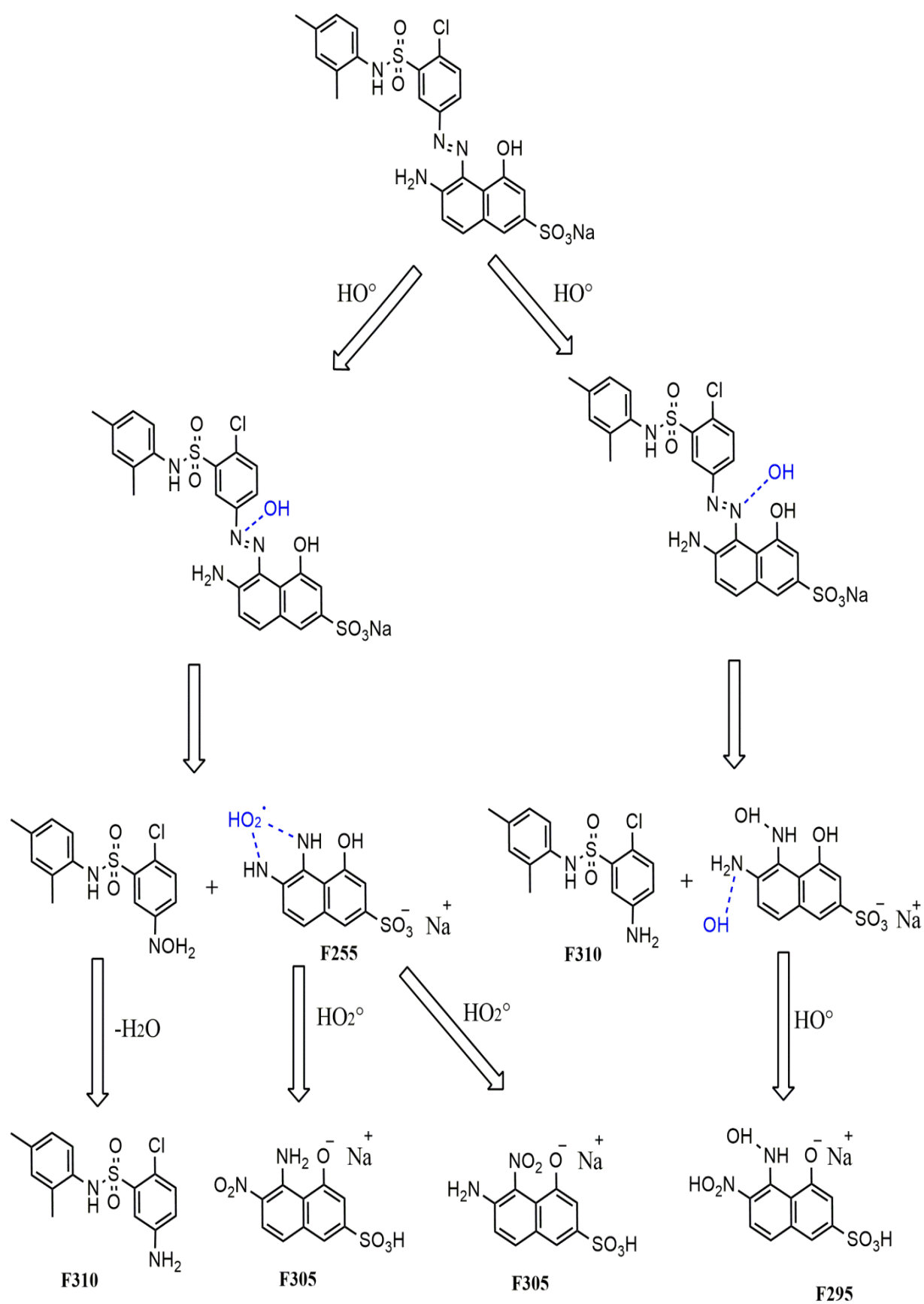


Figure V.9 : La 2^{ème} proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ti/TiO₂.

Le deuxième mécanisme illustré dans la Figure V.8 propose une approche plus diversifiée de l'attaque initiale des radicaux hydroxyles. Au lieu de cibler exclusivement la liaison azo, les HO[•] attaquent simultanément plusieurs sites de la molécule RB, y compris les cycles aromatiques, la liaison azo, et potentiellement les groupes sulfoniques conduisant à un hydroxylation multiple.

Ces attaques multiples entraînent non seulement le clivage de la liaison azo, mais aussi la formation d'une variété plus large d'intermédiaires hydroxylés.

- Le cycle naphtylique peut subir une ou plusieurs hydroxylations, formant des composés di- ou tri-hydroxynaphtalènes.
- Le cycle benzénique peut être hydroxylé, formant des dérivés phénoliques mono- ou di-substitués.
- La liaison azo peut être attaquée, mais pas nécessairement en premier « mécanisme 1 ».

Le Clivage de liaisons observé peut être causé par :

- La liaison azo peut être rompue soit directement par l'attaque d'un OH[•], soit indirectement suite aux hydroxylations des cycles adjacents qui affaiblissent la liaison N=N.
- Les cycles aromatiques fortement hydroxylés peuvent subir une ouverture de cycle, formant des composés aliphatiques hydroxylés et carbonylés.

Les intermédiaires formés sont variés :

- Des quinones et hydroquinones peuvent se former à partir des cycles aromatiques di-hydroxylés.
- Des acides carboxyliques aromatiques et aliphatiques se forment suite à l'oxydation des aldéhydes intermédiaires.
- Des composés di-carbonylés peuvent résulter de l'ouverture des cycles aromatiques.

Par oxydations successives, ces composés se dégradent progressivement en acides carboxyliques de plus en plus courts, jusqu'à la minéralisation finale.

- Les quinones et hydroquinones subissent une ouverture de cycle, formant des acides dicarboxyliques.
- Les acides carboxyliques aromatiques sont progressivement convertis en acides aliphatiques puis en acides à chaîne plus courte.

- Les composés di-carbonylés sont oxydés en acides carboxyliques.

V.3.3. Mécanismes réactionnels de dégradation de colorant RB (ETL) par EF pour une cathode en nickel

D'après la Figure V.10, un mécanisme réactionnel de dégradation du colorant Rouge Bemacid (RB) par oxydation est proposé pour une cathode en nickel. Bien que le principe général de dégradation par les radicaux hydroxyles soit similaire entre les trois cathodes, le mécanisme proposé pour la cathode en nickel semble suggérer un processus plus direct et moins ramifié que ceux proposés pour les cathodes en Pt et en Ti/TiO₂.

Le mécanisme commence par l'attaque d'un radical hydroxyle (HO[•]) sur la molécule de RB, probablement au niveau de la liaison azo (-N=N-) arrachant un atome d'hydrogène et formant un radical phényldiazényle.

Ce dernier se fragmente ensuite en deux radicaux phényles substitués. Ces radicaux phényles subissent alors des attaques électrophiles supplémentaires par les radicaux OH[•], conduisant à l'hydroxylation des cycles aromatiques. Un fragment contient un cycle naphtylique substitué.

Les liaisons C-N reliant ces cycles aux groupes amino sont ensuite clivées, libèrent des fragments naphthaléniques hydroxylés d'un côté et des amines aromatiques de l'autre.

Les fragments subissent des oxydations supplémentaires, impliquant l'hydroxylation des cycles aromatiques et potentiellement l'ouverture de ces cycles. Le processus se poursuit avec la formation de composés plus petits, probablement des acides carboxyliques et des aldéhydes. Le mécanisme suggère une dégradation finale en composés simples comme le CO₂, H₂O et des ions inorganiques.

Les résultats de l'analyse LC-MS suggèrent la présence d'autres réactions secondaires, comme l'oxydation par l'anion superoxydes (O₂^{-•}).

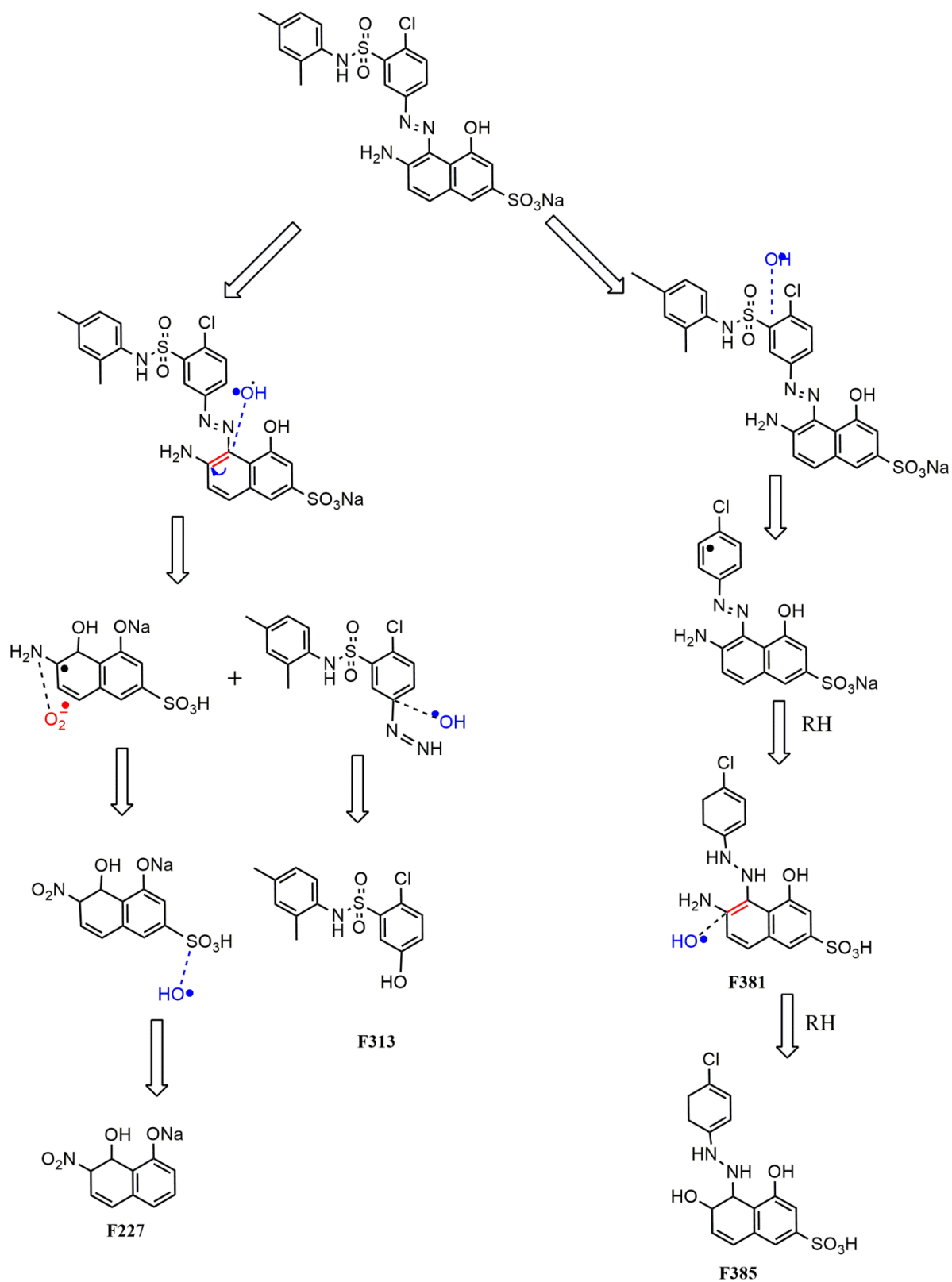


Figure V.10: La proposition du mécanisme réactionnel de dégradation de colorant RB par oxydation en utilisant une cathode en Ni.

Ce mécanisme diffère par rapport aux mécanismes proposés pour les autres cathodes Pt et Ti/TiO₂ en plusieurs points :

- Le mécanisme avec la cathode en nickel semble impliquer moins d'étapes intermédiaires visibles, suggérant potentiellement une dégradation plus directe.
- Les mécanismes avec les cathodes en Pt et en Ti/TiO₂ montraient une plus grande variété d'intermédiaires hydroxylés, notamment des composés di- et tri-hydroxylés sur les cycles aromatiques.
- Le mécanisme avec la cathode en nickel semble suivre une voie de dégradation plus linéaire, tandis que ceux avec le Pt et le Ti/TiO₂ suggéraient des voies multiples et parallèles.

1. La minéralisation est totale en utilisant les électrodes en Pt et le Ti/TiO₂, alors qu'elle est moins détaillée pour la cathode en Ni.

V.5. CONCLUSION

Cette étude comparative des mécanismes réactionnels de dégradation du colorant Rouge Bemacid (RB) par le procédé électro-Fenton, utilisant trois cathodes différentes (Pt, Ti/TiO₂ et Ni), a permis d'approfondir notre compréhension des processus d'oxydation avancée impliqués.

L'analyse par LC-MS a révélé la formation de divers intermédiaires pour chaque cathode, permettant de proposer des mécanismes réactionnels détaillés. Bien que les trois cathodes aient démontré leur efficacité dans la dégradation du RB, des différences significatives ont été observées dans les voies de dégradation et les intermédiaires formés.

Les cathodes en platine (Pt) et en titane/oxyde de titane (Ti/TiO₂) ont montré des mécanismes de dégradation plus complexes et ramifiés, avec la formation d'une plus grande variété d'intermédiaires hydroxylés. Ces mécanismes suggèrent des voies d'oxydation multiples et parallèles, aboutissant à une minéralisation plus complète du colorant.

En revanche, la cathode en nickel (Ni) a présenté un mécanisme de dégradation apparemment plus direct et linéaire, avec moins d'étapes intermédiaires visibles. Cependant, la minéralisation semblait moins détaillée pour cette cathode.

En tenant compte de l'efficacité de dégradation, de la diversité des intermédiaires formés et du potentiel de minéralisation complète, les résultats suggèrent que les cathodes en

platine (Pt) et en titane/oxyde de titane (Ti/TiO₂) pourraient être considérées comme plus performantes pour la dégradation du colorant RB par électro-Fenton. Ces cathodes semblent offrir une oxydation plus poussée et une meilleure capacité à décomposer le colorant en composés plus simples et moins toxiques.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Nos travaux de recherche ont porté sur l'étude de la dégradation des molécules d'un colorant azoïque en solution aqueuse, afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'oxydation avancée (EF) utilisant trois cathodes différentes (Pt, Ti/TiO₂ et Ni) et de modéliser et optimiser les facteurs influençant la génération du réactif Fenton en utilisant un plan composite centré (CCD). Ce procédé a été appliqué à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de colorant synthétique RB selon le mode en batch.

L'analyse de caractérisation du colorant RB par spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier des groupements fonctionnels clés tels que les amines, les sulfonates et les liaisons azo. Les analyses NMR ont fourni de précieuses informations sur l'environnement chimique des atomes de carbone et d'hydrogène, confirmant la présence de cycles aromatiques di- et tri-substitués, de groupements méthyle. La LC-MS a confirmé la masse moléculaire et la formule brute (C₂₄H₂₀O₆S₂N₄NaCl), tout en fournissant des informations sur les voies de fragmentation caractéristiques.

Les résultats de l'étude de les performances de chaque cathode pour le traitement du polluant Rouge Bemacid par le procédé électro-Fenton après analyse ANOVA se résument aux points suivants :

1. Cathode en Platine (Pt) :

- ❖ Une efficacité d'élimination maximale de 94,60 %.
- ❖ Les facteurs (intensité du courant, débit O₂, vitesse d'agitation et concentration de l'électrolyte support) et la plupart des interactions sont significatifs
- ❖ Le modèle mathématique développé a montré une bonne corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales ($R^2_{adj} = 0,973$).
- ❖ Effet quadratique de l'intensité du courant est significatif
- ❖ Conditions optimales : vitesse d'agitation : 205,9 tr/min, débit d'oxygène : 0,2 L/min, intensité du courant : 0,309 A et concentration de l'électrolyte support : 0,09 M.

2. Cathode en Oxyde de Titane (Ti/TiO₂) :

- ❖ Efficacité d'élimination de 94,15 %.
- ❖ Le modèle mathématique a également montré une corrélation de qualité modérée entre les valeurs prédites et expérimentales ($R^2_{adj} = 0,7418$).

- ❖ L'intensité du courant et le débit d'O₂ ont un effet significatif
- ❖ Conditions optimales : vitesse d'agitation : 229,8 tr/min, débit d'oxygène : 0,395 L/min, intensité du courant : 0,398 A et concentration de l'électrolyte support : 0,098 M.

3. Cathode, en Nickel (Ni) :

- ❖ Efficacité d'élimination de 91,34 %.
- ❖ Les facteurs significatifs sont l'intensité du courant, vitesse d'agitation et débit d'oxygène (effet quadratique)
- ❖ Le modèle statistique est satisfaisant ($R^2_{adj} = 0,8376$) malgré une erreur résiduelle non négligeable
- ❖ Les Conditions optimales prédites sont : vitesse d'agitation : 180 tr/min, débit d'oxygène : 0,3 L/min, intensité du courant : 0,33 A et concentration de l'électrolyte support de 0,05 M.

Les résultats de l'analyse de LC/MS/MS des prélèvements du polluant "RB ETL" obtenus après traitement par le procédé d'électro-Fenton (EF) permis de proposer un mécanisme de dégradation du colorant azoïque RB par ce procédé pour chaque cathode. Ce mécanisme impliquant principalement l'attaquer des radicaux hydroxyles (HO[•]) générés électro- chimiquement pour les trois cathodes, tandis que des réactions secondaires telles que l'oxydation par l'anion superoxyde (O₂-[•]), sont également observées pour la cathode en nickel.

Ainsi, le procédé électro-Fenton a montré son efficacité pour la dégradation de ce modèle de colorant azoïque, grâce à la génération de radicaux HO[•] hautement oxydants, capables d'attaquer la molécule en de plusieurs points jusqu'à sa destruction complète.

Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdullah Yahya, M. S. (2016). *Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton"*. Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones. Thèse de doctorat en Électrochimie et Chimie Analytique (Vol. 212, Issue 0). Université Mohammed V Maroc.
- Aimer, Y. (2020). *Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides*. Thèse de doctorat en Génie des procédés et l'Environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse III. <https://theses.hal.science/tel-02650839>
- Al-Khafaji, R. Q., & Mohammed, A. H. A. K. (2019). Optimization of Continuous Electro-Fenton and Photo electro-Fenton Processes to Treat Iraqi Oilfield Produced Water Using Surface Response Methodology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 518(6). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/6/062007>
- Alvarez-Gallegos, A. A., & Silva-Martínez, S. (2018). Modeling of electro-Fenton process. *Handbook of Environmental Chemistry*, 61, 287–312. https://doi.org/10.1007/698_2017_73
- Antoissi, M. A. (2024). *Etude d'un procédé d'oxydation avancée couplé plasma non thermique / carbone activé fonctionnalisé pour le traitement d'herbicides dans l'eau*. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Université d'Orléans. <https://theses.hal.science/tel-04555900>
- Approach, A. S. (1999). Infrared spectral interpretation: a systematic approach. In *Choice Reviews Online* (Vol. 36, Issue 10). <https://doi.org/10.5860/choice.36-5697>
- Asaithambi, P., Yesuf, M. B., Govindarajan, R., Hariharan, N. M., Thangavelu, P., & Alemayehu, E. (2022). A Review of Hybrid Process Development Based on Electrochemical and Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Industrial Wastewater. *International Journal of Chemical Engineering*, 2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2022/1105376>
- Assassi, M., Madjene, F., & Amrane, A. (2021). DEGRADATION Of AN ORGANOPHOSPHORUS INSECTICIDE In AQUEOUS MEDIUM By ELECTRO-FENTON PROCESS. *Acta Periodica Technologica*, 273(52), 63–72. <https://doi.org/10.2298/APT2152063A>

- Atmani, D., Saoula, N., Abdi, A., Azzaz, M., Wang, Y., & Mohamedi, M. (2018). Structural, Morphological, and Electrochemical Corrosion Properties of TiO₂ Formed on Ti6Al4V Alloys by Anodization. *Crystal Research and Technology*, 53(12), 1–7.
<https://doi.org/10.1002/crat.201800138>
- AZRI, Y. M. (2015). *Contribution à l'étude de l'incinération des polluants organiques par le procédé d'électrooxydation directe et indirecte sur électrodes modifiées*. Thèse de doctorat en Chimie industrielle. UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiafé.
- Azri, Y. M., & Zerouali, D. (2012). ELECTROCHEMICAL INCINERATION OF REFRACTORY ORGANIC POLLUTION BY ELECTROCHEMICALLY GENERATED FENTON ' S REAGENT. *J. Chil. Chem. Soc.*, 57.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- BELBEL, H. (2023). *Dégradation d'un colorant organique par le procédé d'oxydation avancée électrochimique « Electro-Fenton »*. : Thèse de doctorat en Chimie Analytique et Environnement. Université Badji Mokhtar-Annaba
- Belbel, H., Delimi, R., Benredjem, Z., & Tayebi, T. (2022). Use of metallurgical waste as a catalyst in electro-Fenton process for degradation of dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 273, 261–269.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28885>
- Ben Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., & Mosrati, C. R. (2023). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods. *Journal of Water Science*, 24(3), 209.
<https://doi.org/https://doi.org/10.7202/1006453ar>
- BENAISSA, A. (2011). *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*. Thèse de doctorat Génie des procédés 192. Université Mentouri Constantine.
- BENOMARA, A. (2019). *Elimination sonochimique du Méthyl Violet 2B Couplage avec la*

- photolyse et la photocatalyse*. Thèse de doctorat Chimie Inorganique et Environnement. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN.
- BIBIENNE, T. (2015). ALLIAGES CUBIQUES CENTRÉS Ti-V -X (X = Cr ou Mn) POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE .UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES COMME. Thèse de doctorat (Vol. 3, Issue 2).
<http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>
- BOUAFIA, S. (2010). *DEGRADATION DES COLORANTS TEXTILES PAR PROCÉDES D ' OXYDATION AVANCEE BASEE SUR LA REACTION DE FENTON Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat Génie des procédés Science. Université Paris-Est et Saâd Dahlab.
- BOUANIMBA, N. (2014). *Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l ' adsorption et l ' activité photocatalytique deTiO2*. Thèse de doctorat en Chimie physique et analytique. UNIVERSITE - CONSTANTINE 1.
- BOUDIA, R. (2021). *ETUDE COMPARATIVE DE L'ELIMINATION DE COLORANTS TEXTILES PAR DEUX ADSORBANTS : NATUREL ET ACTIVE*. Thèse de doctorat en Chimie. UNIVERSITE DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES.
- BOUDJENIBA, B.-. (2016). *Optimisation de la synthèse enzymatique d ' esters de sucre s par la méthodologie des plans d ' expériences .*
- Box, G. E. P. (1954). The Exploration and Exploitation of Response Surfaces: Some General Considerations and Examples. *Biometrics*, 10(1), 16. <https://doi.org/10.2307/3001663>
- Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., & Comninellis, C. (2004). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 49(25), 4487–4496. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.006>
- Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2003). Characteristics, Application, and Processing of Polymers. In *Materials Science and Engineering - An Introduction*.
- Chang, P., Huang, Y., Hsueh, C., Lu, M., & Huang, G. (2018). Treatment of non-biodegradable wastewater by electro-Fenton method. *Water Science and Technology*, 49(October), 213–218.

- Chmayssem, A. (2023). *Développement d'un procédé électrochimique et de capteurs associés pour le traitement de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux*. Thèse de doctorat en Chimie. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR). <https://theses.hal.science/tel-04085829>
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- 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. *DES*, 286, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.005>
- Demir, A., Geçgel, C., & Gören, N. (2023). Electrochemical degradation of favipiravir (anti-viral) drug from aqueous solution: optimization of operating parameters using the response surface method. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 44(28), 4334–4351. <https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2091483>
- Dia, O., Drogui, P., Dubé, R., & Buelna, G. (2021). Use of electrochemical processes and their combinations with biological processes for sanitary landfill leachate treatment - Literature review. *Journal of Water Science*. <https://doi.org/10.7202/1035717ar>
- Dirany, A. (2010). *Études cinétique et mécanistique d'oxydation / minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement*. Thèse de doctorat en Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris-Est
- Divyapriya, G., & Nidheesh, P. V. (2020). *Importance of Graphene in the Electro-Fenton Process*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04201>
- DJEGHADER, I. (2022). *Traitement des composés organiques dans les solutions aqueuses par le procédé Fenton*. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Université Badji Mokhtar -Annaba
- Doebelin, E. (2010). Introduction to Statistical Design of Experiments. In *Instrumentation Design Studies*. <https://doi.org/10.1201/9781439819487-c1>

- Dolatabadi, M., & Ahmadzadeh, S. (2019). A rapid and efficient removal approach for degradation of metformin in pharmaceutical wastewater using electro-Fenton process; optimization by response surface methodology. *Water Science and Technology*, 80(4), 685–694. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.312>
- Edelahi, M. C. (2004). *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat en Chimie*. 174. Université de Marne-La-Vallée
- Ergana, B. T., & Gengec, E. (2020). Dye degradation and kinetics of online Electro-Fenton system with thermally activated carbon fiber cathodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(April). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104217>
- Espinoza, L. C., Sepúlveda, P., García, A., Martins de Godoi, D., & Salazar, R. (2020). Degradation of oxamic acid using dimensionally stable anodes (DSA) based on a mixture of RuO₂ and IrO₂ nanoparticles. *Chemosphere*, 251, 126674. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126674>
- Fdez-Sanromán, A., Pazos, M., Sanromán, M. A., & Rosales, E. (2023). Heterogeneous electro-Fenton system using Fe-MOF as catalyst and electrocatalyst for degradation of pharmaceuticals. *Chemosphere*, 340(June). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139942>
- Feng, L., Oturan, N., van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2014). Degradation of anti-inflammatory drug ketoprofen by electro-oxidation: Comparison of electro-Fenton and anodic oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8406–8416. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2774-2>
- Foroughi, M., Rahmani, A. R., Asgari, G., Nematollahi, D., Yetilmezsoy, K., & Samarghandi, M. R. (2020). Optimization and Modeling of Tetracycline Removal from Wastewater by Three-Dimensional Electrochemical System: Application of Response Surface Methodology and Least Squares Support Vector Machine. *Environmental Modeling and Assessment*, 25(3), 327–341. <https://doi.org/10.1007/s10666-019-09675-9>
- Fu, J., Zhao, Y., & Wu, Q. (2007). Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.071>

- Gabet, A. (2024). *Évaluation de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes stations de traitement des eaux usées*. Thèse de doctorat en Environnement.265. INSA de Lyon.
- Gao, Y., Zhu, W., Wang, C., Zhao, X., Shu, M., Zhang, J., & Bai, H. (2020). Enhancement of oxygen reduction on a newly fabricated cathode and its application in the electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, 330, 135206.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135206>
- Goupy, J., & Creighton, L. (2006). *Introduction aux plans d'expériences* (3e édition). Usine Nouvelle DUNOD.
- HABACHE, N. (2022). *Modélisation et optimisation de la dégradation d'un colorant toxique par les procédés d'oxydation chimique : thermique et catalytique*. Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université Badji Mokhtar – Annaba.
- Hai, F. I., Yang, S., Asif, M. B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z. Q., & Yamamoto, K. (2018). Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water (Switzerland)*, 10(2), 1–32.
<https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Haino, T., & Hirao, T. (2022). Supramolecular Chemistry of Fullerenes. In *Handbook of Fullerene Science and Technology*. https://doi.org/10.1007/978-981-16-8994-9_36
- Hammami, S. (2012). *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat en Géomatériaux .208.HAL Id : tel-00740155. Université Paris-Est.
- Hasani, K., Peyghami, A., Moharrami, A., Vosoughi, M., & Dargahi, A. (2020). The efficacy of sono-electro-Fenton process for removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions by response surface methodology (RSM) and evaluation of toxicity of effluent by microorganisms. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(7), 6122–6139.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.012>
- He, H., & Zhou, Z. (2017a). Electro-fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(21), 2100–2131.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>

- He, H., & Zhou, Z. (2017b). Electro-fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(21), 2100–2131. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>
- Hien, S. A., Gouess, B., Briton, H., Drogui, P., Adouby, K., & Oturan, M. A. (2022). *Comparison of homogeneous and heterogeneous electrochemical advanced oxidation processes for treatment of textile industry wastewater*. 437(March). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129326>
- Hou, B., Ma, W., Han, H., Xu, P., Zhuang, H., Jia, S., & Li, K. (2016). Optimization of electro-Fenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8174–8182. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1018330>
- Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2011). Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Research*, 45(14), 4119–4130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.026>
- Jacqueline George, S., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V., & Ramesh, S. T. (2016). Optimization of salicylic acid removal by electro Fenton process in a continuous stirred tank reactor using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(9), 4234–4244. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.992970>
- Jardak, K. (2015). *DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTRO-CATALYTIQUE POUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL*. Thèse de doctorat en Sciences de l'eau.123. Université du Québec
- Jinisha, R., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T., Nidheesh, P. V., & Velmathi, S. (2018). Removal of rhodamine B dye from aqueous solution by electro-Fenton process using iron-doped mesoporous silica as a heterogeneous catalyst. *Chemosphere*, 200, 446–454. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.117>
- Karabacakoğlu, B., & Karaduman, S. (2023). Efficient Removal of Reactive Textile Dye Using Electro-Fenton Process: Response Surface Methodology Approach. *Research Square*. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3186375/v1>

- Karabacakoglu, B., & Karaduman, S. (2023). *Optimization of electro-Fenton process variables in terms of dye removal and energy consumption with response surface methodology*. 0–27. *Research Square*. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3186375/v1>
- Karam, S. (2004). Application de la méthodologie des Plans d'expériences et de l'Analyse de données à l'Optimisation des Processus de Dépôt. *Université De Limoges*, 39, 204.
- Ken, D. S., & Sinha, A. (2021). Dimensionally stable anode (Ti/RuO₂) mediated electro-oxidation and multi-response optimization study for remediation of coke-oven wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105025>
- Kesraoui-abdessalem, A. (2010). *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. Université de Marne la Vallée,
- Kesraoui Abdessalem, A., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. A. (2010). Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250(1), 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.072>
- Kesraoui Abdessalem, A., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. A. (2008). Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(3–4), 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.032>
- Khoder, K. (2011). *Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses*. 178.
- KOMTCHOU, K. (2018). DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉS D'OXYDATION PHOTO-ÉLECTROCATALYTIQUES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES. *Thèse de doctorat en sciences de l'eau*. 394. Université du Québec.
- KOURDALI, S. (2015). *Etude De L'Efficacite Des Procedes Electrochimiques (Ef Et Ec) Dans Le Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux : Applications a L'Elimination Des Colorants Synthétiques Utilises Par Les Industries Algeriennes*. UNIVERSITE DE BLIDA 1
- Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2007). Reduction of COD in wastewater from an

- organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.065>
- Lewis, W. (2009). Ultraviolet Spectroscopy. In *Paint Testing Manual* (pp. 545–546). <https://doi.org/10.1520/stp37187s>
- LIU, K. (2011). *LA RMN DU CARBONE-13, OUTIL D'ANALYSE ETUDE PHYTOCHIMIQUE DE CLINOPODIUM ASCENDENS, BUPLEURUM FRUTICOSUM ET SANTOLINA CORSICA. Thèse de doctorat en Chimie Organique et Analytique.257. UNIVERSITE DE CORSE PASCAL PAOLI.*
- LOUNIS, M. (2017). Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, électrofenton et sono-électro-Fenton. *Thèse de doctorat en Génie de l'Environnement.158. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.*
- Maamar, K., Fares, C., Bouhaik, I. S., Mahmoudi, L., Muthanna, B., & Douani, M. (2023). Response surface methodology applied to electro-fenton process for degradation of red benacid as textile dye model. *Cellulose Chemistry and Technology*, 57(7–8), 891–901. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2023.57.78>
- Manaa, Z. (2020). *Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène. Thèse de doctorat en Génie Chimique. 137. UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1.*
- Marlina, E. , & Purwanto. (2019). *Electro-Fenton for Industrial Wastewater Treatment : A Review. 3003(201 9), 1–5.*
- Matyszczak, G., Krzyczkowska, K., & Fidler, A. (2020). A novel , two-electron catalysts for the electro-Fenton process *Journal of Water Process Engineering* A novel , two-electron catalysts for the electro-Fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, 36(March), 101242. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101242>
- MAULIN P. SHAH. (2021). *ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR EFFLUENT TREATMENT PLANTS.* Susan Dennis.
- May, T., Young, J., & Hoon, S. (2017). An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation. *Catalysis Today*, May, 0–1.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.016>

Medkour, A. (2023). *Etude de l' Elimination d' un Polluant Organique , par les Procédés d' Oxydation Avancée , en utilisant des Catalyseurs Recyclables. Thèse de doctorat en Génie des Procédés.*164. Université BADJI Mokhtar-Annaba.

MEGHLAOUI, F. Z. (2022). *MISE EN OEUVRE DE DEUX PROCEDES AOP EMERGENTS, TYPES FENTON, CHLORE/ Fe²⁺ ET CHLORE/ Fe³⁺: APPLICATION A LA DEGRADATION DE COLORANTS EN PHASE AQUEUESE.* Thèse de doctorat en Génie d'environnement.149. Université de Constantine 3.

Mohammadi, H., Alinejad, A., Khajeh, M., Darvishmotevalli, M., Moradnia, M., Tehrani, A. M., Hosseindost, G., Zare, M. R., & Mengelizadeh, N. (2019). Optimization of the 3D electro-Fenton process in removal of acid orange 10 from aqueous solutions by response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(10), 3158–3171. <https://doi.org/10.1002/jctb.6122>

Mohammadi, H., Bina, B., & Ebrahimi, A. (2018). A novel three-dimensional electro-Fenton system and its application for degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals: Modeling and degradation pathways. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.001>

Monteil, H., Péchaud, Y., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). A review on Efficiency and Cost Effectiveness of Electro- and Bio-electro-Fenton processes: Application to the Treatment of Pharmaceutical Pollutants in Water. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.179>

Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Applied Catalysis B : Environmental Electrochemical advanced oxidation processes : A review on their application to synthetic and real wastewaters. “*Applied Catalysis B, Environmental*,” 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

Naimi, I., & Bellakhal, N. (2012). Removal of 17 β -Estradiol by Electro-Fenton Process. *Materials Sciences and Applications*, 03(12), 880–886. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.312128>

Nair, A. T., Makwana, A. R., & Ahammed, M. M. (2014). The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A

- review. *Water Science and Technology*, 69(3), 464–478.
<https://doi.org/10.2166/wst.2013.733>
- Nair, K. M., Kumaravel, V., & Pillai, S. C. (2021). Chemosphere Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology : Mechanism , kinetics , recent advances , opportunities and challenges. *Chemosphere*, 269, 129325.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129325>
- Nidheesh, P. V., Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., Mousset, E., Olvera-Vargas, H., Trelu, C., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2023). Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(8), 887–913. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>
- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Nidheesh, P. V., & Olvera-vargas, H. (2017). *Heterogeneous Electro-Fenton Process : Principles and Applications Heterogeneous Electro-Fenton Process : Principles and Applications*. September. <https://doi.org/10.1007/698>
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Oturan, M. A., & Brillas, E. (2007). *Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications*. Portugaliae Electrochimica Acta 25, 1–18.
- Oturan, N., Hamza, M., Ammar, S., Abdelhédi, R., & Oturan, M. A. (2011). Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661(1), 66–71.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.017>
- Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, 193–221. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>

- Ouslimani, N., & Maallem, M. (2008). *ADSORPTION OF DYES YELLOW BEMACID CM-3R AND RED BEMACID CL-BN200 BY A SODIC BENTONITE*. 6(62), 219–223.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009a). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009b). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research*, 43(2), 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.028>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems : Chemistry , Occurrence , Effects , and Removal Methods. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pimentel Prates, M., de Oliveira Loures Marcionílio, S. M., Borges Machado, K., Medeiros de Araújo, D., Martínez-Huitle, C. A., Leão Arantes, A. L., & Ferreira da Silva Gadêlha, J. E. (2023). Fenton: A Systematic Review of Its Application in Wastewater Treatment. *Processes*, 11(8), 1–26. <https://doi.org/10.3390/pr11082466>
- Prabhakaran, D., Kannadasan, T., & Ahmed Basha, C. (2009). Treatability of resin effluents by electrochemical oxidation using batch recirculation reactor. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6(3), 491–498. <https://doi.org/10.1007/BF03326088>
- Rabier, F. (2007). *Modélisation par la méthode des plans d ' expériences du comportement dynamique d ' un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*. 239 pages.
- Radwan, M., Gar Alalm, M., & Eletriby, H. (2018). Optimization and modeling of electro-Fenton process for treatment of phenolic wastewater using nickel and sacrificial stainless steel anodes. *Journal of Water Process Engineering*, 22(March), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.003>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.096>
- RAYMOND H, M., MONTGOMERY, D. C., & ANDERSON-COOK, C. M. (2016). *Response surface methodology : process and product optimization using designed*

- experiments*. (S. W. David J. Balding, Noel A. C. Cressie, Garrett M. Fitzmaurice, GeofH. Givens, Harvey Goldstein, Geert Molenberghs, David W. Scott, Adrian F. M. Smith, Ruey S. Tsay (Ed.); Fourth, Issue 112). Wiley series in probability and statistics.
- Rosales, E., Pazos, M., Longo, M. A., & Sanromán, M. A. (2009). Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.028>
- SAAIDIA, S. (2018). *Dégradation d ' un colorant cationique par photocatalyse , électro-oxydation et leur couplage*. Thèse de doctorat en Chimie Analytique et Environnement.206. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA
- Salazar, R., Brillas, E., & Sirés, I. (2012). Finding the best Fe 2+/Cu 2+ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.026>
- Scholar, M. T. (2017). *Electro- Fenton Process for Waste Water Treatment A Review*. 3(1), 439–451.
- Shah, A. R. (2017). Electro-Fenton Oxidation of Simulated Pharmaceutical Waste: Optimization using Central Composite Design. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 3(5). <https://doi.org/10.19080/ijesnr.2017.03.555623>
- Shokri, A., & Fard, M. S. (2022). Electro-Fenton Process with Emphasis on its Challenges and Future Prospects for Wastewater Treatment : A review. *Researc Square*, 1–42.
- Shoorangiz, M., Nikoo, M. R., Salari, M., Rakhshandehroo, G. R., & Sadegh, M. (2019). Optimized electro-Fenton process with sacrificial stainless steel anode for degradation/mineralization of ciprofloxacin. *Process Safety and Environmental Protection*, 132, 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.011>
- Siagh-Ferrag, F. (2014). *Electro-Fenton/Traitement biologique de substances médicamenteuses : Application à la tétracycline, tylosine et leur mélange*. *Thèse de doctorat en Procédés Chimiques et Environnement 134*. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

- Silverstein, R. M., Bassler, G., & Morrill, C. (1980). Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. *Química Orgánica: Compuestos orgánicos - Espectrometría*.
- 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(1), 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
- SMAALI, A. (2023). *Dégradation des polluants pharmaceutiques par un procédé like-Fenton-optimisation par la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR) et l'Intelligence Artificielle (IA) - couplage : traitement biologique-like Fenton*. Thèse de doctorat en Biotechnologie et Environnement. Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie Taoufik KHAZNADAR.
- Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts. In *Journal of Raman Spectroscopy*.
- Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F. I., & Oturan, M. A. (2019). *Effect of Cathode Material on Electro-Fenton Process Efficiency for Electrocatalytic Mineralization of the Antibiotic Sulfamethazine*. 32. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719326610>
- Stuart, B. H. (2005). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. In *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Suliman, R. (2017). *Open PRAIRIE : Open Public Research Access Institutional Repository and Information Exchange Response Surface Methodology and Its Application in Optimizing the Efficiency of Organic Solar Cells*.
- Tabaraki, R., Zadkhast, S., Najafi, A., & Rezaei, V. (2023). Performance and cost analysis of dye wastewater treatment by Fenton , electro - Fenton , and biosorption : Box - Behnken experimental design and response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(15), 13527–13537. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02809-2>
- Teymori, M., Khorsandi, H., Aghapour, A. A., Jafari, S. J., & Maleki, R. (2020). Electro-

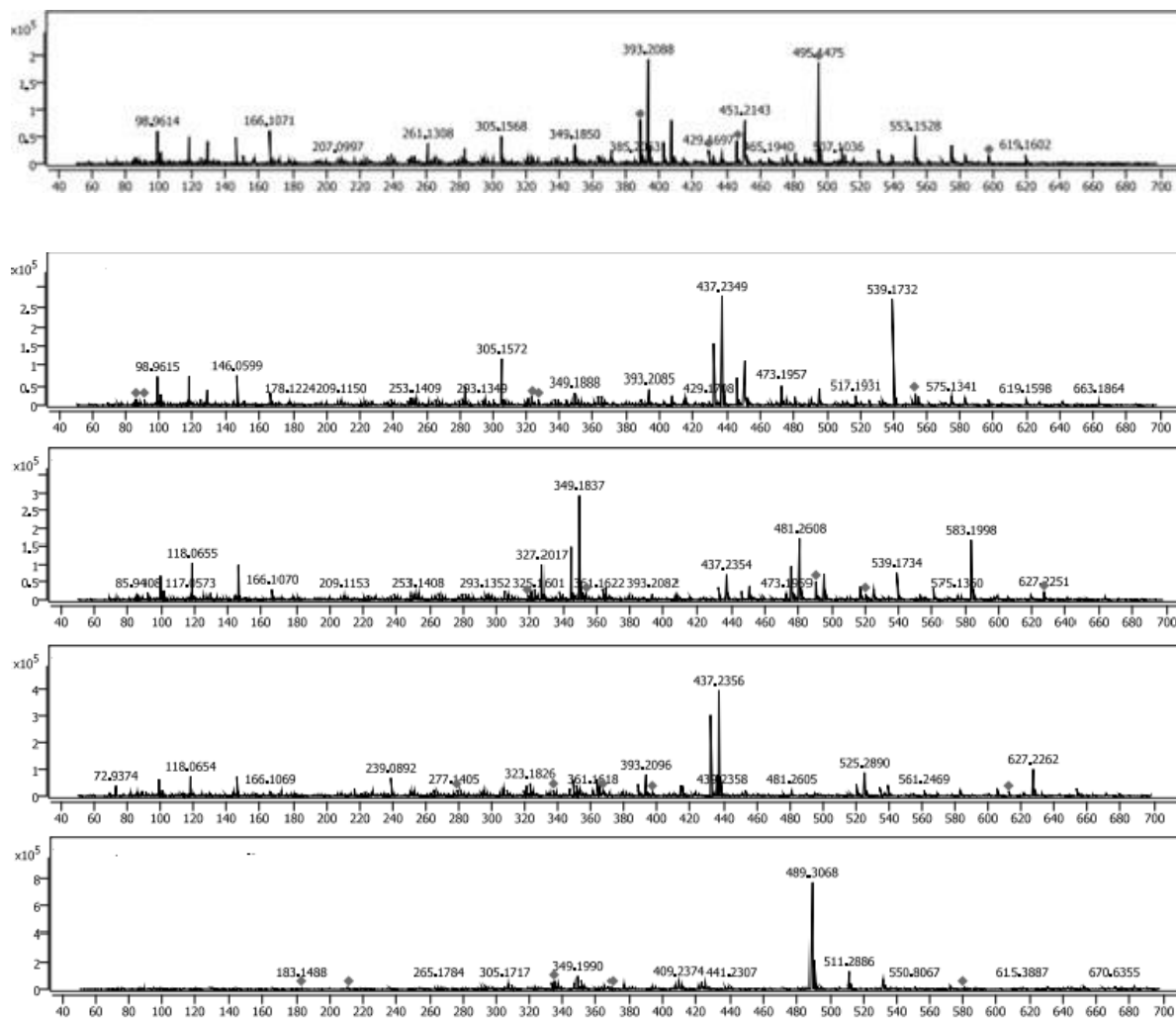
- Fenton method for the removal of Malachite Green: effect of operational parameters. *Applied Water Science*, 10(1). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1123-5>
- Tinsson, W. (2010). Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques. Mathématiques et Applications 67. *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*.
- Torres, R. A., Torres, W., Peringer, P., & Pulgarin, C. (2003). Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment. *Chemosphere*, 50(1), 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00487-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00487-3)
- Visa, M., Cosnita, M., Moldovan, M., Marin, C. A., & Mihaly, M. (2021). *Fly Ash Waste Recycling by Pt / TiO 2 Incorporation for Industrial Dye Removal*. International Journal of Environmental Research and Public Health. <https://doi.org/10.3390/ijerph18083887>
- Vitalij K. Pecharsky, & Peter Y. Zavalij. (2008). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of*.
- Vivier, S. (2004). Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis Stéphane Vivier To cite this version : HAL Id : tel-00005822. *Hal Open Science*, 23–310.
- Waffo, L. C. M., Dikdim, J. M. D., Noumi, G. B., Sieliechi, J. M., Guessous, A., Echerfaoui, F., Karbane, M. El, Warad, I., Zarrouk, A., & Kaichouh, G. (2023). Investigation on Tenofovir Removal from Water by Electro-Fenton Process: Optimization of the Mineralization using Box-Behnken Design. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 13(6). <https://doi.org/10.33263/BRIAC136.522>
- Wang, C., Chou, W., Chung, M., & Kuo, Y. (2010). COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *DES*, 253(1–3), 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.020>
- Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L., & Kuo, Y. M. (2008). Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 601–606. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.023>
- Wang, J., Li, S., Qin, Q., & Peng, C. (2021). *Sustainable and feasible reagent-free electro-*

- Fenton via sequential dual-cathode electrocatalysis*. 19, 1–7.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2108573118>
- Warnier, L. (2007). *Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques*.
- Yang, W., Zhou, M., Oturan, N., Li, Y., & Oturan, M. A. (2019). Electrocatalytic destruction of pharmaceutical imatinib by electro-Fenton process with graphene-based cathode. *Electrochimica Acta*, 305, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.067>
- Yuan, S., Fan, Y., Zhang, Y., Tong, M., & Liao, P. (2011). Pd-catalytic in situ generation of H₂O₂ from H₂ and O₂ produced by water electrolysis for the efficient electro-fenton degradation of Rhodamine B. *Environmental Science and Technology*, 45(19), 8514–8520. <https://doi.org/10.1021/es2022939>
- Zaviska, F. (2011). *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement, Thèse de Doctorat. 1–400.
- Zazou, H. (2015). *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*. July 2015. Université Paris-Est; Université Ibn Zohr (Agadir).
- Zhang, W., Chen, J., Wang, J., Cui, C., & Wang, B. (2021). *Impact of Active Chlorines and •OH Radicals on Degradation of Quinoline Using the Bipolar Electro-Fenton Process*.
- Zhou, M., & Oturan, M. A. (2016). Electro-Fenton Process. *Encyclopedia of Membranes*. Springer Nature Singapore Pte. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_2043
- Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., & Barton, G. (2007). Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.021>
- Zier, T. (2023). *Contributions des techniques d'oxydation électrochimique au traitement des effluents liquides des raffineries de pétrole (Issue August)*. Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediène

Annexes

ANNEXES

Annexe 1 : Spectre LC-MS du colorant RB



Annexe 2 : Table Alapha

V ₁	V ₂																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88