

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Par

**Imane OUAGUED**

Thème :

---

### ÉTUDE D'UN SYSTÈME DE DÉPOLLUTION D'EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE TEXTILE PAR UN PROCÉDÉ COUPLANT ADSORPTION ET ÉLECTROCATALYSE HÉTÉROGÈNE

---

Soutenue le 16 / 02 / 2026, devant le jury composé de :

Naima TAHRAOUI DOUMA	Professeur	Université de Chlef	Présidente
Abderrahmane DJAFER	Professeur	Université de Chlef	Directeur de thèse
Marc CRETIN	Professeur	Université de Montpellier	Codirecteur de thèse
Chahinez FARES	Professeur	Université de Chlef	Examinatrice
M'hamed DJENNAD	Professeur	Université de Mostaganem	Examineur
Hakim AGUEDAL	Professeur	Université d'Adrar	Examineur
Stella LACOUR	MCA	Université de Montpellier	Invitée

## Remerciements

Au terme de ce travail de thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes et institutions qui ont contribué, de près ou de loin, à son aboutissement.

Tout d'abord, mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de thèse, le **Professeur Abderrahmane DJAFER**, pour son encadrement et son soutien tout au long de cette recherche.

Je souhaite adresser une reconnaissance toute particulière au **Professeur Marc CRETIN** et au **Professeur Stella LACOUR**, qui ont été bien plus que de simples encadrants. Dès mon arrivée à l'**Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier**, ils m'ont accueillie avec une bienveillance et un soutien indéfectible. Leurs conseils avisés et leur accompagnement constant ont été déterminants dans la réussite de cette thèse. À chaque étape, dans les moments de doute comme dans les avancées, ils ont été présents, toujours à l'écoute et prêts à m'aider à surmonter chaque difficulté. Grâce à eux, j'ai pu progresser, apprendre et mener à bien ce travail avec confiance. Je leur en serai infiniment reconnaissante.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury de cette thèse.

Au **Professeur Naima TAHRAOUI DOUMA**, présidente du jury, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de diriger cette soutenance et pour l'attention portée à l'évaluation de ce travail.

Au **Professeur Chahinez FARES**, pour sa disponibilité et la bienveillance avec laquelle elle a accepté de participer à l'examen de ce manuscrit.

Au **Professeur M'hamed DJENNAD**, pour l'importance de ses remarques et suggestions, qui contribueront sans aucun doute à enrichir et approfondir cette étude.

Au **Professeur Hakim AGUEDAL** pour l'intérêt porté à ce travail et l'honneur qu'il fait en participant à l'évaluation de ce manuscrit.

Une reconnaissance particulière est adressée au **Professeur Bensaber BENSEBIA**, pour l'intérêt porté à ce travail et l'attention qu'il lui a consacrée

J'adresse également mes remerciements au **Professeur Lahcène DJAFER** pour son appui et ses précieux conseils.

Je souhaite adresser mes vifs remerciements à **Monsieur Maamar SLIMANE**, gérant de la société Physitek, pour son appui, son accompagnement et son soutien, empreint de

générosité et de bienveillance, m'ont permis l'achèvement de mes travaux de recherche. Je lui en suis profondément reconnaissante.

Mes vifs remerciements au **Professeur Chahinez FARES**, responsable de cette formation doctorale, sans qui nous ne serions pas là où nous en sommes aujourd'hui, ainsi qu'à toute l'équipe de formation doctorale.

Je suis profondément reconnaissante envers l'**Université Hassiba Benbouali de Chlef**, et en particulier la **Faculté de Technologie** et le **Département de Génie des Procédés**, pour m'avoir permis d'accomplir ce travail dans un cadre propice à la recherche scientifique. Mes remerciements s'étendent également aux enseignants et personnels de la faculté, dont le soutien et les encouragements ont été d'une grande aide au fil des années.

Un immense merci à mon laboratoire de recherche, **Eau et Environnement**, ainsi qu'à toutes les personnes qui y travaillent. J'exprime également ma reconnaissance envers mes collègues et amis doctorants.

Enfin, même si une place particulière leur est dédiée dans les dédicaces, je ne peux clore ces remerciements sans avoir une pensée pour ma famille, qui a toujours cru en moi et m'a soutenue inconditionnellement.

À toutes et à tous, merci du fond du cœur.

**Imane OUAGUED**

## Dédicaces

À mon père, le pilier indéfectible de ma vie,  
À toi qui incarnes la sagesse, la droiture et la résilience. Tu es bien plus qu'un guide : tu es l'âme de mon ambition, la force qui m'a portée à chaque étape. Ton travail acharné, tes sacrifices silencieux et ton amour inébranlable sont les fondations sur lesquelles repose cette réussite. Chaque page de cette thèse est empreinte de tes valeurs, chaque mot est un hommage à l'homme exceptionnel que tu es.

À ma mère, mon refuge et ma lumière,  
À toi qui as bercé mes doutes de ta douceur et apaisé mes craintes d'un simple regard. Ton amour infini, tes prières silencieuses et ta présence rassurante ont été ma plus grande source de courage. Sans toi, aucun sommet ne serait atteignable, aucun rêve ne semblerait possible.

À mon frère et mes sœurs, mes alliés de toujours,  
Nos rires, nos encouragements et nos partages ont illuminé mon chemin. Vous avez su être là dans les moments de doute comme dans ceux de joie et chaque mot, chaque geste de votre part m'ont portée plus loin. Cette réussite est aussi la vôtre.

À vous, ma famille bien aimée,  
Que ces pages soient le témoignage de mon amour et de ma reconnaissance éternelle.

À tous ceux qui me sont chers.

**Résumé**

Ce travail propose une solution durable et économiquement viable pour traiter la pollution de l'eau par les colorants synthétiques, réputés pour leur persistance et leur toxicité, en couplant l'adsorption avec les Procédés Electrochimiques d'Oxydation Avancée (PEOA). La Rhodamine B (RhB), un colorant modèle toxique, a été sélectionnée pour cette étude. Deux matériaux carbonés ont été utilisés, feutre de carbone (FC) utilisé comme cathode et charbon actif (disque Brita®) choisi pour sa forte capacité d'adsorption et son double rôle d'adsorbant et d'électrode (cathode). Les anodes étaient en titane platiné (Ti/Pt) ou en oxyde de titane sous-stœchiométrique.

Les résultats démontrent que le barbotage d'air comprimé est aussi efficace que l'oxygène pur pour le procédé Electro-Fenton (EF), tout en étant plus économique. La cinétique de dégradation est accélérée avec l'augmentation de la densité de courant, les constantes de vitesse étant plus élevées pour l'Oxydation Anodique (OA) et le procédé couplé EF/OA que pour l'EF seul. La concentration initiale en RhB influence fortement cette cinétique, une faible concentration favorisant une dégradation plus rapide. Le suivi de la toxicité par le test Microtox® a révélé une réduction notable, particulièrement marquée par le procédé EF/OA. L'efficacité de minéralisation, évaluée par l'abatement du Carbone Organique Total (COT), atteint 90,4 % pour EF/OA, contre 83,4 % pour OA et 68,3 % pour EF, avec une consommation énergétique plus faible pour le procédé couplé. L'analyse UHPLC-HRMS a identifié des intermédiaires de dégradation, confirmant une voie dominante par N-déséthylation. Parallèlement, l'étude d'adsorption a montré que le FC est peu adsorbant, contrairement au charbon actif dont l'efficacité dépend du pH, du temps de contact, de la masse et de la concentration initiale. Les modèles cinétiques et isothermes (Freundlich) indiquent une adsorption multicouche sur une surface hétérogène. Ces propriétés adsorbantes ont été exploitées pour le couplage de procédés, en pré-concentrant le polluant à la surface de l'électrode. L'utilisation du charbon actif a ainsi permis d'optimiser la dégradation électrochimique tout en réduisant les coûts énergétiques.

En conclusion, ces résultats apportent une approche prometteuse pour le traitement des effluents textiles, combinant efficacement les avantages de l'adsorption et des PEOA et ouvrent des perspectives intéressantes pour la dépollution de l'environnement.

**Mots-clés :** Rhodamine B, traitement des eaux, électro-Fenton, oxydation anodique, charbon actif, adsorption, couplage adsorption/électrochimie, minéralisation, écotoxicité.

**Abstract**

This work proposes a sustainable and economically viable solution for treating water pollution caused by synthetic dyes, known for their persistence and toxicity, by combining adsorption with Advanced Electrochemical Oxidation Processes (AEOP). Rhodamine B (RhB), a toxic model dye, was selected for this study. Two carbonaceous materials were used : carbon felt (CF) as the cathode and activated carbon (Brita® disc) chosen for its high adsorption capacity and its dual role as adsorbent and electrode (cathode). The anodes were made of platinum-coated titanium (Ti/Pt) or sub-stoichiometric titanium oxide.

The results show that compressed air bubbling is as effective as pure oxygen for the Electro-Fenton (EF) process, while being more economical. The degradation kinetics are accelerated with increasing current density, with higher rate constants for Anodic Oxidation (AO) and the coupled EF/AO process than for EF alone. The initial RhB concentration strongly influences these kinetics, with a low concentration promoting faster degradation. Toxicity monitoring using the Microtox® test revealed a significant reduction, particularly marked with the EF/AO process. Mineralization efficiency, assessed by Total Organic Carbon (TOC) removal, reached 90.4% for EF/AO, compared to 83.4% for AO and 68.3% for EF, with lower energy consumption for the coupled process. UHPLC-HRMS analysis identified degradation intermediates, confirming a dominant pathway via N-deethylation. At the same time, the adsorption study showed that FC has low adsorption capacity, unlike activated carbon, whose efficiency depends on pH, contact time, mass, and initial concentration. Kinetic and isothermal (Freundlich) models indicate multilayer adsorption on a heterogeneous surface. These adsorbent properties were exploited for process coupling by pre-concentrating the pollutant on the electrode surface. The use of activated carbon thus optimized electrochemical degradation while reducing energy costs.

In conclusion, these results provide a promising approach for the treatment of textile effluents, effectively combining the advantages of adsorption and AEOPs, and open up interesting prospects for environmental pollution control.

**Keywords :** Rhodamine B, water treatment, electro-Fenton, anodic oxidation, activated carbon, adsorption, adsorption/electrochemistry coupling, mineralization, ecotoxicity.

## ملخص

يقترح هذا العمل حلاً مستداماً وذا جدوى اقتصادية لمعالجة تلوث المياه الناتج عن الصبغات الاصطناعية المعروفة بثباتها الكيميائي وطبيعتها السامة، من خلال الجمع بين الامتصاص والعمليات الكهروكيميائية للأوكسدة المتقدمة (PEOA). تم اختيار صبغة الرودامين ب (RhB)، وهي صبغة نموذجية سامة كحالة دراسية، وقد استخدم في هذه الدراسة نوعان من المواد الكربونية: لباد الكربون (FC) ككاتود والفحم النشط (قرص Brita®)، الذي تم اختياره لقدرته العالية على الامتصاص ودوره المزدوج كمتنص وكقطب كهربائي (كاتود)، أما الأنودات فقد كانت إما من البلاتين المطلي بالنتيانيوم (Ti/Pt) أو من أكسيد التيتانيوم دون التكافؤ.

أظهرت النتائج أن فقاعة الهواء المضغوط فعالة بنفس قدر فعالية الأكسجين النقي في عملية إلكترون-فينتون (EF)، مع تميزها بكونها أكثر اقتصادية، كما تبين أن حركية التحلل تتسارع بزيادة كثافة التيار، حيث سُجلت ثوابت سرعة أعلى في الأكسدة الأنودية (OA) والعمليّة المزدوجة EF/OA مقارنةً بـ EF وحدها، وقد وُجدَ أن التركيزات الأولية للرودامين ب (RhB) تؤثر بشكل كبير على هذه الحركية، حيث تؤدي التركيزات المنخفضة إلى تحلل أسرع،

كما بينت متابعة التأثيرات السمية البيئية باستخدام اختبار Microtox® انخفاضاً ملحوظاً، لا سيما في عمليّة EF/OA، وبلغت كفاءة التمدن التي تم تقييمها من خلال خفض الكربون العضوي الكلي (COT) ما نسبته (90.4%) لعمليّة EF/OA، مقابل (83.4%) لـ OA و(68.3%) لـ EF، مع استهلاك أقل للطاقة في العمليّة المزدوجة، وأكدت تحليلات UHPLC-HRMS تكوّن مواد وسيطة أثناء التحلل، مما يدل على مسار سائد يتم عبر نزع الإيثيل من النيتروجين. في المقابل، أظهرت دراسة الامتصاص أن لباد الكربون FC يتميز بقدرة امتصاص محدودة، على عكس الفحم النشط الذي تتأثر فعاليته بعوامل عدة مثل درجة الحموضة، زمن التلامس، كتلة المادة والتركيز الأولي للملوث، وتشير النماذج الحركية والمتساوية الحرارة (Freundlich) إلى حدوث امتصاص متعدد الطبقات على سطح غير متجانس، تم استغلال هذه الخصائص الامتصاصية لربط العمليات عبر التركيز المسبق للملوث على سطح القطب الكهربائي، مما أتاح تحسين عمليّة التحلل الكهروكيميائي مع تقليل استهلاك الطاقة.

في الختام، توفر هذه النتائج مقارنة واعدة لمعالجة النفايات السائلة الناتجة عن الصناعات النسيجية، حيث تجمع بشكل فعال بين مزايا الامتصاص وعمليات PEOA، بما يفتح آفاقاً جديدة للاهتمام في مجال تنقية البيئة.

**الكلمات المفتاحية:** رودامين ب، معالجة المياه، إلكترون-فينتون، الأكسدة الأنودية، الفحم النشط، الامتصاص، اقتران الامتصاص/الكيمياء الكهربائية، التمدن، التأثيرات السمية البيئية.

## TABLE DES MATIERES

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Table des matières	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	4
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>PARTIE 1 : POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES</b>	
I.1. La pollution de l'eau .....	5
I.1.1. Sources de la pollution .....	5
I.1.2. Types de polluants .....	5
I.2. Les colorants .....	6
I.2.1. Histoire .....	6
I.2.2. Définition d'un colorant .....	6
I.2.3. Classification des colorants textiles .....	8
I.2.3.1. Classification chimique .....	9
I.2.3.2. Classification selon l'usage et la méthode d'application .....	12
I.2.4. Toxicité des colorants synthétiques .....	14
I.2.4.1. Toxicité des colorants azoïques .....	14
I.2.4.2. Toxicité des triphénylméthanes .....	15
I.2.4.3. Toxicité des colorants indigoïdes .....	15
I.2.4.4. Toxicité des colorants xanthènes .....	15
I.2.5. Choix du colorant étudié .....	16
I.2.5.1. La Rhodamine B (RhB) .....	16
I.3. Les principales méthodes de traitement .....	17
I.3.1. Méthodes biologiques .....	17
I.3.2. Méthodes physiques .....	17
I.3.2.1. Adsorption .....	17
I.3.2.2. Filtration membranaire .....	18

I.3.2.3. Coagulation/floculation .....	18
I.3.3. Méthodes thermiques .....	19
I.3.4. Méthodes chimiques .....	19
I.3.4.1. Procédés classiques d'oxydation chimique .....	19
I.3.4.2. Procédés d'oxydation avancée (POA) .....	20
I.3.5. Méthodes électrochimiques .....	20
I.3.5.1. L'oxydation électrochimique (OE) .....	20
I.3.5.2. Electrocoagulation .....	21

## **PARTIE 2 : LES PROCEDES DE TRAITEMENT**

### *A. Procédés d'oxydation avancée (POA)*

I.1. Définition et principe des POA .....	23
I.2. Les radicaux hydroxyles .....	25
I.3. Procédé Fenton .....	26
I.4. Procédés photochimiques .....	28
I.4.1. Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
I.4.2. Photocatalyse homogène : photo-Fenton .....	28
I.4.3. Photocatalyse hétérogène .....	29
I.5. Ozonolyse .....	29
I.6. Sonolyse .....	29
I.7. Procédés électrochimiques .....	30
I.7.1. Electrochimie directe : Oxydation anodique .....	30
I.7.2. Electrochimie indirecte : électro-Fenton .....	31

### *B. Adsorption*

I.1. Définition .....	34
I.2. Types d'adsorption .....	34
I.3. Isothermes d'adsorption .....	36
I.3.1. Modèle de Langmuir .....	36
I.3.2. Modèle de Freundlich .....	37
I.3.3. Modèle de Temkin .....	38
I.3.4. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	39
I.3.5. Modèle d'Elovich .....	40
I.4. Cinétique d'adsorption .....	41
I.4.1. Le modèle de pseudo-premier ordre .....	41
I.4.2. Le modèle de pseudo-second ordre .....	42

I.4.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire .....	42
I.5. Thermodynamique de l'adsorption .....	43
I.5.1. L'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H$ ) .....	43
I.5.2. L'entropie ( $\Delta S$ ) .....	44
I.5.3. L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) .....	45
I.6. Paramètres influant sur l'adsorption .....	45
I.6.1. La structure poreuse et la surface spécifique .....	46
I.6.2. Influence du pH .....	46
I.6.3. Influence de la température .....	47
I.6.4. Influence de la taille et de la concentration de l'adsorbat .....	47
I.6.5. Influence de la concentration de l'adsorbant .....	47

*C. Couplage : adsorption / électrochimie*

I.1. Intérêt du couplage .....	48
I.2. Principe et mécanismes du couplage .....	48
I.3. Défis et verrous technologiques .....	49
I.4. Perspectives pour l'application industrielle .....	49
Références bibliographiques .....	50

**CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES**

II.1. Matériaux carbonés utilisés .....	66
II.1.1. Feutre de carbone (FC) .....	66
II.1.2. Charbon actif (Disque Brita®) .....	67
II.2. Electrodes et supports conducteurs .....	68
II.3. Polluant modèle .....	69
II.4. Produits chimiques et souches bactériennes .....	70
II.5. Étude de l'élimination de la RhB sur FC .....	72
II.5.1. Dégradation électrochimique de la RhB sur FC .....	72
II.5.2. Adsorption de la RhB sur FC .....	74
II.5.3. Couplage adsorption/ dégradation électrochimique sur FC .....	74
II.6. Étude de l'élimination de la RhB sur le charbon actif (Disque Brita®) .....	74
II.6.1. Adsorption sur le charbon actif .....	75
II.6.1.1. Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) .....	75
II.6.2. Couplage adsorption/électrochimie sur le charbon actif (Disque Brita®) .....	76
II.7. Méthodes analytiques .....	77
II.7.1. Analyse par spectrophotométrie UV-visible .....	77

II.7.2. Analyse du carbone organique total (COT) .....	78
II.7.3. Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à une spectrométrie de masse à haute résolution (UHPLC-HRMS) .....	80
II.8. Test de toxicité .....	82
II.9. Caractéristiques physico-chimiques des matériaux d'électrodes .....	83
II.9.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	83
II.9.1.1. Feutre de carbone .....	84
II.9.1.2. Charbon actif (Disque Brita®) .....	85
II.9.2. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX) .....	86
II.9.2.1. Feutre de carbone .....	86
II.9.2.2. Charbon actif (Disque Brita®) .....	88
II.9.2.3. Oxyde de titane sous-stœchiométrique Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	91
II.9.3. Analyse de la surface spécifique .....	93
II.9.3.1. Charbon actif (Disque Brita®).....	94
II.9.3.2. Feutre de carbone .....	96
II.9.4. Analyse structurale .....	96
II.9.4.1. Feutre de carbone .....	96
II.9.4.2. Charbon actif (Disque Brita®) .....	98
II.9.4.3. Oxyde de titane sous-stœchiométrique Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	99
Références bibliographiques .....	102

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

### **PARTIE 1 : APPLICATION DU FEUTRE DE CARBONE POUR L'ÉVALUATION DE LA DÉGRADATION DES POLLUANTS PAR DIVERS PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE**

#### *A. Dégradation électrochimique par les procédés d'oxydation avancée*

III.1. Influence air comprimé / O <sub>2</sub> .....	105
III.2. Effet de la densité de courant .....	106
III.3. Effet de la concentration en RhB .....	110
III.4. Suivi de la toxicité pendant la dégradation du RhB .....	113
III.5. Efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) .....	116
III.6. Efficacité du courant de minéralisation (ECM) et l'énergie consommée (EC) .....	117
III.7. Identification de la RhB et des sous-produits par UHPLC-HRMS .....	120
III.8. Voies possibles de dégradation de la RhB .....	122

### *B. Adsorption sur feutre de carbone*

III.1. Etape d'adsorption préliminaire de la RhB sur FC (feutre de carbone) .....	125
III.2. Couplage adsorption / dégradation électrochimique sur FC (feutre de carbone) .....	126

## **PARTIE 2 : APPLICATION DU CHARBON ACTIF POUR LA DEGRADATION DE POLLUANT PAR ADSORPTION ET PROCEDE ELECTRO-FENTON**

### *A. Etape d'adsorption sur charbon actif*

III.1. Détermination du pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) du charbon actif .....	127
III.2. Influence du pH sur l'adsorption .....	128
III.3. Influence du temps de contact .....	130
III.4. Influence de la concentration sur la cinétique d'adsorption .....	131
III.5. Les paramètres de la cinétique d'adsorption .....	133
III.6. Isotherme d'adsorption : Influence de la masse d'adsorbant .....	136
III.7. Les paramètres des isothermes d'adsorption .....	138

### *B. Dégradation électrochimique avancée par procédé Electro-Fenton*

III.1. Effet de la densité de courant .....	140
III.2. Analyse cinétique et constantes de vitesse .....	142
III.3. Energie consommée (EC) .....	145
III.4. Effet de concentration de la RhB .....	147
III.5. Identification des intermédiaires de dégradation par LC-ESI-MS .....	149
III.6. Voies possibles de dégradation de la RhB .....	152
III.7. Comparaison des performances du FC et du charbon actif (disque Brita®) .....	154
III.7.1. Constantes cinétiques .....	154
III.7.2. Efficacité de dégradation et temps de traitement .....	155
III.7.3. Potentiel de cellule ( $E_{cell}$ ) .....	156
III.7.4. Energie consommée (EC) .....	156

### *C. Couplage adsorption / électrochimie sur charbon actif*

III.1. Modélisation cinétique de la phase d'adsorption .....	158
III.1.1. Analyse expérimentale et mécanismes .....	158
III.1.2. Modélisation cinétique .....	159
III.1.3. Bilan de la phase d'adsorption .....	161
III.2. Cinétique et mécanisme de la phase de dégradation par électro-Fenton .....	162
III.2.1. Performance du procédé couplé .....	162
III.2.2. Modélisation cinétique de la phase EF .....	162
III.2.3. Mécanisme synergique .....	162

III.3. Analyse comparative : Couplage adsorption/EF vs. EF seul .....	163
III.3.1. Comparaison des performances cinétiques et opérationnelles .....	163
III.3.2. Analyse de l'énergie consommée (EC) .....	165
III.4. Bilan sur le procédé couplé adsorption/électro-Fenton .....	166
Références bibliographiques .....	168
Conclusion générale .....	173

## LISTE DES ABREVIATIONS

**ADN** : Acide DésoxyriboNucléique

**ACS** : Société américaine de chimie (American Chemical Society)

**Abs** : Absorbance

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**BDD** : Diamant Dopé au Bore (Boron-Doped Diamond)

**BET** : Brunauer – Emmett – Teller

**BJH** : Barrett – Joyner – Halenda

**CI** : Colour Index

**COT** : Carbone Organique Total

**CV** : Coefficient de Variation

**DL50** : Dose létale médiane pour les crustacés et les poisson-zèbres

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**DBO<sub>5</sub>** : Demande Biologique en Oxygène durant 5 jours

**EPA** : Environmental Protection Agency

**ESI** : Ionisation par électrospray (Electrospray Ionization)

**EC50** : Concentration effective médiane d'inhibition de la croissance algale

**EF** : Electro-Fenton

**EF/OA** : Couplage électro-Fenton/Oxydation Anodique

**ECM** : Efficacité du Courant de Minéralisation

**EC** : Energie consommée

**E<sub>cell</sub>** : Potentiel de cellule

**ESH** : Electrode Standard à Hydrogène

**FC** : Feutre de Carbone

**FCA** : Fibres de Carbone Activées

**GAC** : Charbon Actif Granulaire

**LC50** : Concentration Létale 50 % (Lethal Concentration 50 %)

**MEB-EDX** : Microscopie Électronique à Balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X

**NRRL** : Laboratoire régional de Recherche du Nord (Northern Regional Research Laboratory)

**OE** : Oxydation Electrochimique

**OA** : Oxydation Anodique

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée

**PEOA** : Procédés Electrochimiques d'Oxydation Avancée

**ROS** : Espèces réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species)

**REM** : Membranes Electrochimiques Réactives (Reactive Electrochemical Membranes)

**RhB** : Rhodamine B

**SGH** : Système Général Harmonisé

**SGH05** : Pictogramme Corrosif

**t<sub>R</sub>** : temps de rétention

**UICPA** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

**UHPLC-HRMS** : Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à une spectrométrie de masse à haute résolution

**WAO** : Oxydation à l'air humide (Wet Air Oxidation)

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b> : Azobenzène .....	10
<b>Figure I.2</b> : Anthraquinone .....	10
<b>Figure I.3</b> : Indigo .....	10
<b>Figure I.4</b> : Xanthène .....	11
<b>Figure I.5</b> : Pigment synthétique .....	11
<b>Figure I.6</b> : Ortho nitro phénol .....	12
<b>Figure I.7</b> : Formation du sel de diazonium .....	14
<b>Figure I.8</b> : Formation du colorant azoïque .....	14
<b>Figure I.9</b> : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles .....	24

### CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> : Feutre de carbone (FC) .....	67
<b>Figure II.2</b> : Charbon actif (Disque Brita®) .....	68
<b>Figure II.3</b> : Structure moléculaire de la Rhodamine B, sous forme de sel de Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-3,6-bis(diéthylamino)xanthylium .....	70
<b>Figure II.4.a</b> : (1) Alimentation électrique ; (2) Multimètre .....	72
<b>Figure II.4.b</b> : (3) Contacteur en nickel ; (4) Air comprimé/O <sub>2</sub> ; (5) Cathode ; (6) Anode ; (7) Agitateur magnétique .....	73
<b>Figure II.5</b> : Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption : (1) Adsorbant ; (2) Barreau magnétique ; (3) Agitateur magnétique .....	75
<b>Figure II.6</b> : Dispositif expérimental pour le couplage adsorption/électrochimie : (1) Air comprimé, (2) Cathode (Disque Brita®) ; (3) Anode (Ti/Pt) ; (4) Barreau magnétique ; (5) Agitateur magnétique .....	75
<b>Figure II.7</b> : Courbe d'étalonnage de la RhB réalisée à 556 nm (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9999$ ) .....	78
<b>Figure II.8</b> : Analyseur COT CSH/CSN TOC-L (Shimadzu, Marne-La-Vallée, France) du laboratoire .....	80

<b>Figure II.9 :</b> Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à une spectrométrie de masse à haute résolution de la Plateforme d'Analyse et de Caractérisation (PAC) du Pôle Chimie Balard, Montpellier .....	81
<b>Figure II.10 :</b> Analyseur Microtox® du laboratoire.....	83
<b>Figure II.11 :</b> Thermogramme ATG du feutre de carbone (8,1930 mg), chauffé de 25 à 1000 °C sous air avec une rampe de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	84
<b>Figure II.12 :</b> Thermogramme ATG du disque Brita® réduit en poudre (10,26 mg), chauffé de 25 à 1000 °C sous air avec une rampe de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	85
<b>Figure II.13 :</b> Caractérisation MEB-EDX du feutre de carbone : (a) Vue détaillée des fibres (échelle 10 µm) ; (b) Micrographie à faible grossissement (échelle 200 µm) ; (c) et (d) Spectres EDX associés aux zones 1 et 2 montrant la composition élémentaire .....	87
<b>Figure II.14 :</b> Caractérisation MEB-EDX de la poudre de filtre Brita® : (a) Détail de la morphologie de surface (échelle 20 µm) ; (b) Vue d'ensemble (échelle 250 µm) ; (c), (d), (e) et (f) Spectres EDX (8, 9, 10 et 11) illustrant la composition élémentaire des différentes zones analysées .....	89
<b>Figure II.15 :</b> Caractérisation MEB-EDX de la grille de Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : (a) Détail de la morphologie de surface (échelle 10 µm) ; (b) Vue d'ensemble de la structure (échelle 200 µm) ; (c) et (d) Spectres EDX 3 et 4 confirmants la composition élémentaire en titane et oxygène .....	92
<b>Figure II.16 :</b> Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote du filtre Brita® (méthode BET) .....	94
<b>Figure II.17 :</b> Distribution différentielle du volume des pores du filtre Brita® obtenue par la méthode BJH en : (a) Adsorption ; (b) Désorption.....	95
<b>Figure II.18 :</b> Analyses structurales du feutre de carbone : (a) Diffractogramme ; (b) Spectre Raman .....	97
<b>Figure II.19 :</b> Analyses structurales du disque Brita® : (a) Diffractogramme ; (b) Spectre Raman .....	99
<b>Figure II.20 :</b> Spectre Raman du matériau d'anode (Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) révélant les modes de vibration des phases rutile et Magnéli .....	100
<b>Figure II.21 :</b> Diffractogramme de rayons X de l'anode montrant la coexistence des phases anatase, rutile et Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	101

<b>Figure II.22</b> : Distribution massique des phases cristallines de l'anode obtenue par déconvolution gaussienne .....	101
---	-----

### CHAPITRE III

<b>Figure.III.1</b> : Évolution cinétique de la dégradation du RhB par le procédé EF sous barbotage d'air comprimé et d'O <sub>2</sub> . Les expériences ont été réalisées avec [RhB] = 0,01 mM dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 mM, en présence de Fe <sup>2+</sup> à 0,2 mM, à pH 3,0 et sous une densité de courant de 30 mA.cm <sup>-2</sup> .....	106
---	-----

<b>Figure III.2</b> : Influence de la densité de courant sur la dégradation de RhB, mesurée à $\lambda_{\max} = 556$ nm, en utilisant une cathode en FC et une anode Ti/Pt ou Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . Les conditions expérimentales étaient les suivantes : [RhB] = 0,01 mM dans 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à pH 3,0 ; <b>(a)</b> EF seul (électrodes FC + Ti/Pt) avec 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> et barbotage d'air ; <b>(b)</b> OA seul (électrodes FC + Ti/Pt) avec barbotage de N <sub>2</sub> en l'absence du catalyseur Fe <sup>2+</sup> ; <b>(c)</b> EF/OA (électrodes FC + Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) avec 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> et barbotage d'air.....	107
---	-----

<b>Figure III.3</b> : Cinétiques de dégradation de RhB aux concentrations initiales de 0,01 et 0,1 mM dans les conditions suivantes : 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 3,0 et I = 30 mA.cm <sup>-2</sup> , en utilisant <b>(a)</b> EF avec 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> et barbotage d'air ; <b>(b)</b> OA avec barbotage de N <sub>2</sub> ; <b>(c)</b> EF/OA avec 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> et barbotage d'air.....	112
--	-----

<b>Figure III.4</b> : Changements dans l'inhibition de la bioluminescence de <i>Vibrio fischeri</i> pendant la dégradation de 0,01 mM RhB en utilisant les procédés : <b>(a)</b> EF ; <b>(b)</b> OA ; <b>(c)</b> EF/OA et de 0,1 mM RhB en utilisant les procédés <b>(d)</b> EF ; <b>(e)</b> OA ; <b>(f)</b> EF/OA .....	116
--	-----

<b>Figure III.5</b> : Minéralisation de 0,1 mM de RhB par les procédés EF, OA et EF/OA (480 min de traitement à 30 mA.cm <sup>-2</sup> ) .....	117
--	-----

<b>Figure III.6</b> : Efficacité du courant de minéralisation (ECM) de 0,1 mM RhB en fonction du temps d'électrolyse à une densité de courant de 30 mA.cm <sup>-2</sup> .....	118
---	-----

<b>Figure III.7</b> : Energie consommée (EC) pour l'élimination de 0,1 mM de RhB en fonction de la durée d'électrolyse avec une densité de courant de 30 mA.cm <sup>-2</sup> pour les procédés EF, OA et EF/OA .....	119
--	-----

<b>Figure III.8</b> : Chromatogrammes UHPLC-HRMS de 0,1 mM RhB obtenus aux moments indiqués pendant les processus <b>(a)</b> EF et <b>(b)</b> EF/OA .....	121
---	-----

<b>Figure III.9</b> : Étude des voies de dégradation possibles pour 0,1 mM RhB par EF/OA à une densité de courant de 30 mA.cm <sup>-2</sup> .....	123
---	-----

<b>Figure III.10 :</b> Evaluation du couplage adsorption préliminaire / électrodégradation de la RhB (0,01 et 0,1 mM) sur FC dans 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à pH 3,0 par le procédé EF à une densité de courant $I = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	126
<b>Figure III.11 :</b> Détermination du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du charbon actif (Brita®) .....	128
<b>Figure III.12 :</b> Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre de la RhB en fonction du pH initial de la solution .....	130
<b>Figure III.13 :</b> (a) Cinétique d'adsorption de la RhB ( $q_t$ en fonction du temps de contact) ; (b) Évolution du rendement d'élimination de la RhB au cours du temps, réalisées avec $C_0 = 0,01 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ , $V = 250 \text{ mL}$ et $m$ (disque Brita®) = 7,653 g .....	131
<b>Figure III.14 :</b> Cinétique d'adsorption de la RhB à 5, 15,30 et 50 $\text{mg.L}^{-1}$ sur disque Brita® ( $m = 7,920 \text{ g}$ et $V = 250 \text{ mL}$ : (a) Capacité d'adsorption ( $q_t$ ) en fonction du temps ; (b) Rendement d'élimination (%) au cours de l'adsorption .....	133
<b>Figure III.15 :</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de la RhB sur le charbon actif à différentes concentrations : (a) Modèle du pseudo-premier ordre ; (b) Modèle du pseudo-second ordre ; (c) Modèle de diffusion intraparticulaire .....	135
<b>Figure III.16 :</b> (a) Isotherme d'adsorption de la RhB sur le disque Brita® ; (b) Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination de la RhB après 480 min, réalisées avec $C_0 = 0,01 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ et $V = 250 \text{ mL}$ .....	137
<b>Figure III.17 :</b> Influence de la densité de courant sur la dégradation de RhB, mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ , en utilisant une cathode disque Brita® et une anode Ti/Pt. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : $[\text{RhB}] = 0,01 \text{ mM}$ dans 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à pH 3,0, procédé EF avec 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> et barbotage d'air comprimé.....	142
<b>Figure III.18 :</b> Constantes de vitesse apparentes ( $k_{\text{app}}$ ) du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé EF, en présence de 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH = 3,0) et sous différentes densités de courant : 6, 8, 10 et 15 $\text{mA.cm}^{-2}$ .....	143
<b>Figure III.19 :</b> Evolution de la constante de vitesse apparente ( $k_{\text{app}}$ ) en fonction de la densité de courant $I$ appliquée : 6, 8, 10 et 15 $\text{mA.cm}^{-2}$ pour la dégradation électrochimique de la RhB (0,01 mM) à pH 3 et $V = 250 \text{ mL}$ ( $R^2 = 0,9999$ ) .....	145

<b>Figure III.20</b> : Influence de la concentration initiale (0,01 et 0,1 mM) sur la dégradation de la RhB par procédé EF : (a) Cinétique de décoloration de la RhB ; (b) Rendement de dégradation (%) ; (c) Modélisation cinétique .....	149
<b>Figure III.21</b> : Identification par LC-MS/ESI de la RhB (0,01 mM) et des intermédiaires aromatiques formés lors du procédé EF à pH = 3, sous une densité de courant de 10 mA.cm <sup>-2</sup> et pour une durée de 240 min: (a) RhB ; (b) DER ; (c) DR, EER ; (d) ER ; (e) R ; (f) Acide benzoïque .....	151
<b>Figure III.22</b> : Voies de dégradation possibles de RhB 0,01 mM par EF à une densité de courant de 10 mA.cm <sup>-2</sup> .....	153
<b>Figure III.23</b> : Cinétique de dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé électro-Fenton sur FC et Disque Brita® à I = 10 mA.cm <sup>-2</sup> : (a) Cinétique de décoloration de la RhB ; (b) modélisation cinétique selon une réaction de pseudo ordre 1 .....	155
<b>Figure III.24</b> : Évolution du rendement de décoloration (%) de la RhB (0,01 mM) au cours de l'électro-Fenton sur FC et Disque Brita® à I = 10 mA.cm <sup>-2</sup> .....	156
<b>Figure III.25</b> : Évolution du potentiel de cellule (E <sub>cell</sub> ) au cours de l'électro-Fenton de la RhB (0,01 mM) sur FC et Disque Brita® à I = 10 mA.cm <sup>-2</sup> .....	156
<b>Figure III.26</b> : Cinétique d'adsorption de la RhB (0,01 mM, V = 250 mL) à pH 3 sur charbon actif en deux étapes : (a) Adsorption ; (b) Procédé EF (I = 8 mA.cm <sup>-2</sup> , Fe <sup>2+</sup> 0,2 mM) .....	159
<b>Figure III.27</b> : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la RhB (0,01 mM) sur le charbon actif : (a) Modèle du pseudo-premier ordre ; (b) Modèle du pseudo-second ordre ; (c) Modèle de diffusion intraparticulaire .....	161
<b>Figure III.28</b> : Constantes de vitesse apparentes (k <sub>app</sub> ) du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé couplant adsorption/EF sur charbon actif, en présence de 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH = 3,0) et une densité de courant = 8 mA.cm <sup>-2</sup> .....	162
<b>Figure III.29</b> : Modélisation de la cinétique électrochimique lors du procédé EF seul et lors du couplage adsorption/EF de la RhB (0,01 mM) sur le charbon actif (I = 8 mA.cm <sup>-2</sup> ) .....	164

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I

<b>Tableau I.1 :</b> Groupes chromophores et auxochromes : structures et rôles .....	7
<b>Tableau I.2:</b> Classification des colorants .....	9
<b>Tableau I.3 :</b> Comparaison des principaux procédés de traitement des eaux usées .....	21
<b>Tableau I.4 :</b> Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton .....	27
<b>Tableau I.5 :</b> Principales différences entre adsorptions physique et chimique .....	36
<b>Tableau I.6 :</b> Tableau comparatif des isothermes d'adsorption .....	40

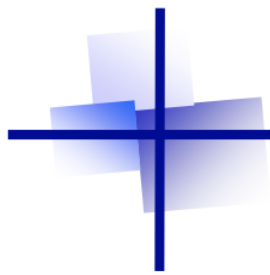
### CHAPITRE II

<b>Tableau II.1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B .....	69
<b>Tableau II.2 :</b> Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés .....	71
<b>Tableau II.3 :</b> Composition élémentaire du feutre de carbone .....	88
<b>Tableau II.4 :</b> Composition élémentaire du filtre Brita® (% atomique) .....	90
<b>Tableau II.5 :</b> Composition élémentaire du filtre Brita® (% massique) .....	91
<b>Tableau II.6 :</b> Composition élémentaire de la grille de Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	93

### CHAPITRE III

<b>Tableau III.1 :</b> Constantes cinétiques apparentes du pseudo-premier ordre ( $k_{app}$ ) pour la dégradation de la RhB par le procédé EF sous air comprimé et O <sub>2</sub> . Conditions expérimentales : [RhB] = 0,01 mM dans 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,2 mM, pH = 3,0 et densité de courant I = 30 mA.cm <sup>-2</sup> .....	105
<b>Tableau III.2 :</b> Constantes de vitesse apparentes du pseudo-premier ordre ( $K_{app}$ ) pour la dégradation de RhB par EF, OA et EF/OA en présence de 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à pH 3,0 et diverses densités de courant (de 10 à 50 mA.cm <sup>-2</sup> ) .....	108
<b>Tableau III.3 :</b> Constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre ( $K_{app}$ ) pour la dégradation de RhB (0,01 et 0,1 mM) par EF, OA et EF/OA : 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 3,0 ; I = 30 mA.cm <sup>-2</sup> (+ Fe <sup>2+</sup> = 0,2 mM dans EF et EF/OA) .....	113
<b>Tableau III.4 :</b> Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries marines au contact après 5 et 15 min de solutions traitées par différents procédés durant 480 min .....	116

<b>Tableau III.5</b> Minéralisation de RhB après 480 min de traitement à une densité de courant d'électrolyse de 30 mA.cm <sup>-2</sup> , selon le procédé appliqué (EF, OA, EF/OA) .....	117
<b>Tableau III.6</b> : Energie consommée (EC) pour l'élimination de RhB à 0,1 mM après 480 min d'électrolyse .....	120
<b>Tableau III.7</b> : Paramètres d'identification UHPLC-HRMS (t <sub>R</sub> et m/z) de la RhB et des sous-produits aromatiques générés au cours des procédés EF et EF/OA .....	120
<b>Tableau III.8</b> : Paramètres cinétiques des modèles d'adsorption de la RhB sur charbon actif .....	136
<b>Tableau III.9</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption de la RhB sur le charbon actif.....	139
<b>Tableau III.10</b> : Constantes de vitesse apparentes du pseudo-premier ordre (k <sub>app</sub> ) pour la dégradation de RhB par EF en présence de 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à pH 3,0 et de diverses densités de courant (6, 8, 10 et 15 mA.cm <sup>-2</sup> ) .....	144
<b>Tableau III.11</b> : Paramètres de la régression linéaire de la constante de vitesse k <sub>app</sub> en fonction de la densité de courant I (de 6 à 15 mA.cm <sup>-2</sup> ) .....	145
<b>Tableau III.12</b> : Energie consommée (EC) à différentes densités de courant pour 20 et 90 % de dégradation de la RhB (0,01 mM) par le EF .....	147
<b>Tableau III.13</b> : Constantes de vitesse apparentes du pseudo-premier ordre (k <sub>app</sub> ) pour la dégradation de RhB (0,01 et 0,1 mM) par EF : 50 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 3,0 ; I = 10 mA.cm <sup>-2</sup> ; Fe <sup>2+</sup> = 0,2 Mm .....	149
<b>Tableau III.14</b> : Identification des intermédiaires de dégradation de la RhB par LC-MS/ESI lors du traitement EF .....	152
<b>Tableau III.15</b> : Constantes cinétiques apparentes (k <sub>app</sub> ) de la dégradation de la RhB (0,01 mM) par procédé EF sur FC et disque Brita® à différentes densités de courant .....	154
<b>Tableau III.16</b> : Energie consommée (EC) pour la dégradation de la RhB (C <sub>0</sub> = 0,01 mM) sur FC et Disque Brita® à I = 10 mA.cm <sup>-2</sup> .....	157
<b>Tableau III.17</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la RhB à partir des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire .....	161
<b>Tableau III.18</b> : Comparaison des performances cinétiques et opérationnelles entre l'EF seul et le couplage adsorption/EF .....	164
<b>Tableau III.19</b> : Comparaison de l'énergie consommée (EC) .....	165



# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## **Introduction générale**

L'industrialisation croissante a entraîné une augmentation significative de la pollution environnementale, notamment par le rejet d'effluents liquides contaminés par des composés organiques persistants. Parmi les industries les plus polluantes, le secteur textile se distingue par l'utilisation massive de colorants synthétiques. Selon la Fondation Ellen MacArthur [1], qui analyse l'impact environnemental de cette industrie, le secteur textile contribue à environ 20 % de la pollution des eaux mondiales et génère 1,2 milliard de tonnes de CO<sub>2</sub> par an, soit plus que les émissions combinées des transports maritimes et aériens [2].

Les colorants synthétiques, largement employés dans l'industrie textile, sont conçus pour être résistants à la décoloration et à la biodégradation. Cette caractéristique, bien que bénéfique pour la durabilité des textiles, pose un problème majeur lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement. En effet, les traitements conventionnels des eaux usées, tels que la décantation, la filtration ou encore le traitement biologique, se révèlent souvent inefficaces face à ces molécules complexes et persistantes. De plus, la présence de colorants dans les écosystèmes aquatiques entraîne une réduction de la transmission de la lumière, perturbant ainsi la photosynthèse et l'équilibre écologique. Certains de ces colorants sont également toxiques, cancérigènes ou mutagènes, représentant un risque direct pour la santé humaine et animale. Face à ces défis, le développement de méthodes innovantes et performantes pour le traitement des effluents textiles est devenu une priorité environnementale et scientifique.

Parmi les solutions explorées pour remédier à cette pollution, on peut citer : les méthodes physiques, telles que la filtration membranaire et l'adsorption, qui permettent de capturer les polluants sans les dégrader ; les méthodes chimiques, comme l'oxydation chimique et la coagulation-floculation, qui sont efficaces mais souvent coûteuses et génératrices de sous-produits indésirables et enfin, les méthodes biologiques, basées sur la biodégradation par des microorganismes, dont l'efficacité reste limitée pour les colorants récalcitrants.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) se distinguent par leur capacité à générer des espèces radicalaires hautement réactives, capables de minéraliser complètement les polluants organiques. Grâce à leur grande efficacité, ces procédés représentent une alternative prometteuse pour le traitement des effluents. De plus, les avancées technologiques permettent d'optimiser leur consommation énergétique et de limiter l'utilisation d'additifs chimiques, rendant leur mise en œuvre de plus en plus rentable et accessible à grande échelle.

L'adsorption se distingue sur des matériaux poreux comme le carbone activé, elle permet une pré-concentration des polluants, réduisant ainsi leur présence dans l'eau. Cependant, cette méthode ne permet pas la destruction des contaminants, nécessitant un traitement ultérieur des adsorbants saturés. Enfin, les procédés électrochimiques, tels que l'électro-Fenton (EF) et l'oxydation anodique (OA), permettent une dégradation directe des polluants organiques, mais peuvent être limités par certains paramètres expérimentaux et des coûts énergétiques non négligeables.

L'intégration de ces deux techniques dans un procédé couplé adsorption/électrochimie constitue une solution innovante qui combine les avantages des deux approches. L'adsorption assure une captation rapide des colorants sur un support poreux, réduisant leur concentration dans l'eau, tandis que l'électrochimie favorise leur dégradation, permettant ainsi une régénération partielle du matériau adsorbant. Ce couplage offre un double bénéfice : une amélioration significative de l'efficacité du traitement et une réduction de la production de boues résiduelles, limitant ainsi l'impact environnemental.

Dans les procédés électrochimiques, les électrodes jouent un rôle fondamental, influençant directement l'efficacité de la dégradation des contaminants. Le choix des matériaux, notamment les anodes en Ti/Pt et  $Ti_4O_7$  ainsi que les cathodes en feutre de carbone et en charbon actif, impacte la génération des espèces oxydantes, la stabilité du processus et la durabilité des dispositifs expérimentaux. Une compréhension approfondie du comportement de ces électrodes est essentielle pour optimiser le traitement et garantir une performance durable.

Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche de dépollution durable des effluents textiles via un couplage adsorption/électrochimie. L'objectif est d'optimiser ce procédé afin de maximiser l'élimination de colorants synthétiques, tels que la Rhodamine B (utilisée ici comme polluant modèle). En identifiant les conditions expérimentales idéales pour la rétention et la dégradation du polluant, cette étude vise à proposer une solution performante et écologiquement viable, réduisant ainsi l'impact environnemental de l'industrie textile.

Cette thèse est structurée en trois principaux chapitres. Le premier est une étude bibliographique divisée en deux parties : la première aborde la pollution textile et les différentes méthodes de traitement des effluents, tandis que la seconde se concentre sur les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption, en détaillant leurs principes, leurs mécanismes et leurs paramètres.

---

---

## *Introduction générale*

---

---

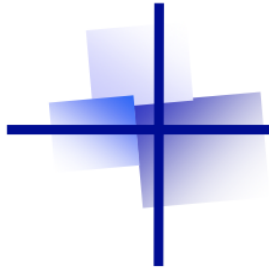
Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées, incluant la caractérisation des électrodes, les procédés électrochimiques et les techniques d'adsorption.

Le troisième chapitre regroupe les résultats et discussion. Il est structuré en deux grandes parties : la première porte sur l'étude du traitement par feutre de carbone (FC) via divers procédés d'oxydation avancée (POA), tandis que la seconde est consacrée à l'application du charbon actif (disque Brita®) à travers différentes techniques expérimentales.

Enfin, une conclusion générale synthétise les principaux résultats de ce travail et propose des perspectives pour la poursuite de cette thématique.

**Références bibliographiques**

1. Ellen MacArthur Foundation. *A new textiles economy: Redesigning fashion's future*; Cowes, 2017; pp. 18-20.
2. Organisation maritime internationale. *Fourth IMO GHG Study 2020*; London, 2020.



# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

➔ PARTIE 1 : POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

➔ PARTIE 2 : LES PROCEDES DE TRAITEMENT

**PARTIE 1 : POLLUTION ET COLORANTS**  
**TEXTILES**

## **I.1. La pollution de l'eau**

### **I.1.1. Sources de la pollution**

L'eau peut être contaminée par diverses sources, qu'elles soient naturelles, domestiques, industrielles ou agricoles. La pollution d'origine naturelle résulte de phénomènes tels que le ruissellement de l'eau à travers des sols riches en métaux lourds ou le dépôt de polluants atmosphériques entraînés par les précipitations. La pollution domestique provient principalement des eaux usées générées par les ménages (salles de bains, cuisines), des eaux vannes (WC), ainsi que des rejets d'établissements comme les hôpitaux et les commerces. Quant aux pollutions agricoles et industrielles, elles résultent respectivement de l'utilisation d'engrais et de pesticides lors des épandages, ainsi que du rejet d'effluents industriels chargés en résidus issus des processus de fabrication, de transformation ou de nettoyage [1,2].

### **I.1.2. Types de polluants**

Les eaux usées peuvent contenir une large gamme de polluants chimiques, classés en trois grandes catégories : organiques, minéraux et métalliques. Ces contaminants présentent des niveaux de stabilité variables selon leur nature chimique et leur état physico-chimique dans l'eau. Ils peuvent être insolubles, formant alors des matières flottantes, des précipités ou des particules en suspension, générant ainsi des systèmes hétérogènes. À l'inverse, lorsqu'ils sont solubles, ils se dissolvent dans l'eau, souvent en concentrations mal définies. Dans certaines conditions, des polluants peuvent s'agréger en colloïdes, dont la stabilité dépend de divers facteurs tels que la concentration, le pH ou encore la présence de tensioactifs. Le comportement des molécules polluantes dans l'environnement dépend aussi de leur accessibilité. Certains polluants peuvent exister sous des formes qui les rendent inaccessibles aux organismes vivants, par exemple en étant fortement adsorbés sur des surfaces solides présentes dans le milieu. Ce phénomène limite leur biodisponibilité et réduit par conséquent leur impact toxique sur les écosystèmes. Cela explique pourquoi il n'existe pas de procédé unique de dépollution : la diversité des effluents, qu'ils soient sous forme de particules ou dissous, impose une approche adaptée à la nature chimique et à la concentration des polluants [2,3].

On distingue plusieurs types de pollution chimique :

- ❖ Pollution biodégradable : issue de matières organiques qui, bien que naturellement dégradables, peuvent entraîner des déséquilibres écologiques. Par exemple, les rejets de l'industrie agroalimentaire, riches en matière organique, favorisent une dégradation

bactérienne intensive qui consomme l'oxygène dissous dans l'eau, pouvant causer l'asphyxie de la faune aquatique.

- ❖ Pollution toxique : résultant des activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie, les transports ou les usages domestiques, avec des impacts environnementaux variables selon la toxicité des substances rejetées.
- ❖ Pollution azotée et phosphorée : provenant principalement des engrais agricoles et des rejets domestiques, elle contribue à l'eutrophisation des milieux aquatiques.
- ❖ Pollution radioactive : générée par des essais nucléaires, des rejets réglementés ou des accidents impliquant l'utilisation civile de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, du transport, de la métrologie et de la santé [2].

Ces différentes formes de pollution soulignent la complexité du traitement des effluents et la nécessité d'adopter des solutions adaptées en fonction des caractéristiques spécifiques des contaminants.

## **I.2. Les colorants**

### **I.2.1. Histoire**

L'essor de l'industrie des colorants est étroitement lié à la découverte de la mauvéine (un colorant basique dérivé de l'aniline) par William Henry Perkin en 1856, ainsi qu'à celle de la fuchsine, synthétisée par Verguin en 1858. Aujourd'hui, le nombre de colorants disponibles dépasse les 10 000, ce qui a nécessité la mise en place d'un système de classification structuré. Pour organiser ces substances, un index des colorants, connu sous le nom de Colour Index (C.I.), a été développé par la « Society of Dyes and Colorists » (Royaume-Uni) en collaboration avec « l'American Association of Textile Chemists and Colorists » (États-Unis). Cet index recense les informations essentielles de chaque colorant, telles que sa formule chimique, sa teinte et ses nuances, ainsi que sa résistance aux divers agents extérieurs comme la lumière, les solvants, la chaleur et les produits chimiques. Il précise également les principaux domaines d'application des colorants, facilitant ainsi leur classification et leur utilisation dans différentes industries [4].

### **I.2.2. Définition d'un colorant**

Les substances colorantes sont constituées d'un ensemble de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées telles que les cycles benzéniques, anthracène et pérylène. Ces groupements permettent l'absorption sélective de la lumière

blanche dans le spectre visible (compris entre 380 et 750 nm), entraînant ainsi l'apparition d'une couleur perceptible. Le Tableau I.1 présente les principaux groupes chromophores et auxochromes ainsi que leurs caractéristiques [4-7].

**Tableau I.1** : Groupes chromophores et auxochromes : structures et rôles

Type	Groupe	Structure chimique	Rôle
<b>Chromophores</b>	Azogroupe	-N=N-	Responsable de la couleur, favorise la conjugaison
	Nitro	-NO <sub>2</sub> , =NO-OH	Effet mésomère et inductif, intensifie la couleur
	Nitroso	-NO, -N-OH	Absorbe dans le domaine du visible
	Carbonyle (Cétone, Aldéhyde)	>C=O	Participe à la coloration en absorbant dans l'UV-Visible
	Vinyl	-CH=CH <sub>2</sub>	Étend la conjugaison, renforce l'absorption UV-Visible, présent dans les polyméthines et caroténoïdes
	Cyanine	-C=C-C=C-	Favorise la délocalisation électronique, utilisé dans les colorants
	Thiocarbonyle	>C=S	Absorbe dans l'UV-Visible, effet semblable au carbonyle
	Méthine	-CH=	Joue un rôle dans les chromophores polyméthines, participe à la conjugaison
	Azométhine	-CH=N-	Présent dans les colorants Schiff, stabilise la délocalisation électronique
	Azométhine N substitué	-CR=N-	Modifie l'absorption en fonction du substituant R, utilisé dans certains colorants et polymères conducteurs

Imino	-C=NH	Influence la couleur dans les colorants azoïques et cyanines
Hydroxyle	-OH	Augmente l'intensité de la couleur et la solubilité
Amine	- NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	Modifie la conjugaison électronique et l'absorption
Carboxyle	-COOH	Influence la solubilité et l'absorption optique
Sulfonate	-SO <sub>3</sub> H	Améliore la solubilité dans l'eau des colorants
<b>Auxochromes</b>		
Alcoxy	-OR	Stabilise la délocalisation des électrons, modifiant l'absorption optique
Halogène	-F, -Cl, -Br, -I	Influence l'absorption en raison de l'effet inductif et mésomère
Phosphonate	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Améliore la solubilité et l'interaction avec les surfaces
Mercapto	-SH	Influence les propriétés optiques et électroniques

L'emploi d'une matière colorante doit satisfaire plusieurs critères afin d'assurer sa durabilité et son efficacité [8] :

- ❖ Résistance à l'abrasion, garantissant la tenue du colorant face aux frottements et à l'usure mécanique.
- ❖ Stabilité photolytique, assurant la conservation des couleurs malgré l'exposition à la lumière.
- ❖ Résistance à l'oxydation chimique, notamment face aux détergents et autres agents oxydants.
- ❖ Protection contre les attaques microbiennes, empêchant la dégradation du colorant par des micro-organismes.

### I.2.3. Classification des colorants textiles

Les colorants destinés aux textiles peuvent être classés selon deux critères principaux (Tableau I.2) [9] :

- ❖ La classification chimique, qui repose sur la structure moléculaire du colorant et plus spécifiquement sur la nature de son groupe chromophore.
- ❖ La classification selon le mode d'utilisation et d'application, qui est influencée par la présence et la nature du groupe auxochrome, déterminant l'affinité du colorant avec le support textile.

**Tableau I.2:** Classification des colorants

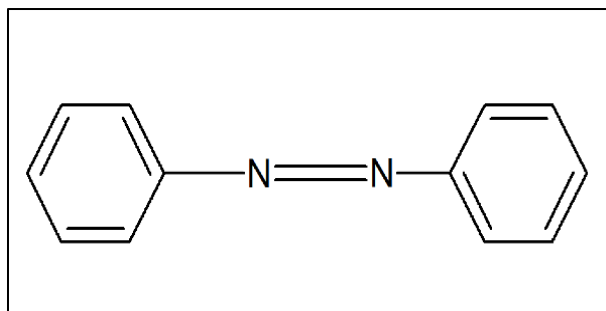
Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

### I.2.3.1. Classification chimique

La catégorisation des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur la nature du groupe chromophore, élément clé responsable de l'absorption de la lumière et de la coloration [8]. Parmi les différentes familles de colorants, on distingue :

#### ❖ Les colorants azoïques

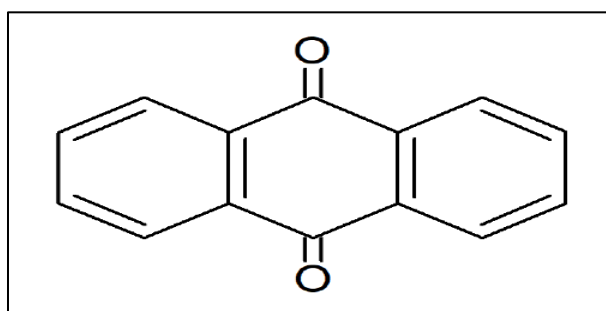
Les colorants dits « azoïques » se distinguent par la présence d'un groupe azo ( $-N=N-$ ), reliant deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou différents (symétriques ou dissymétriques). Leur structure est généralement basée sur un noyau d'azobenzène, formant un système aromatique dans lequel le groupe azo agit comme chromophore principal (**Figure I.1**) [10].



**Figure I.1** : Azobenzène

#### ❖ Les colorants anthraquinoniques

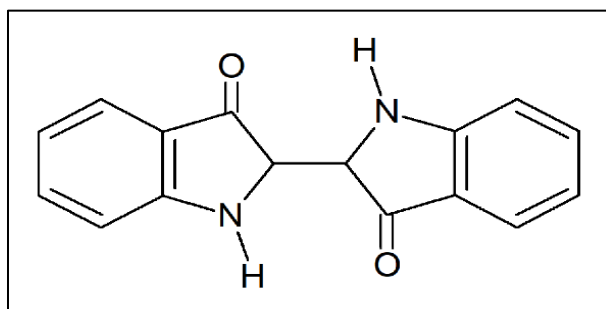
Sur le plan commercial, ces colorants occupent la deuxième place en importance après les colorants azoïques. Leur structure générale, issue de l'antracène, met en évidence un noyau quinone en tant que chromophore, sur lequel peuvent se fixer des groupes hydroxyles ou amines (**Figure I.2**) [11].



**Figure I.2** : Anthraquinone

#### ❖ Les colorants indigoïdes

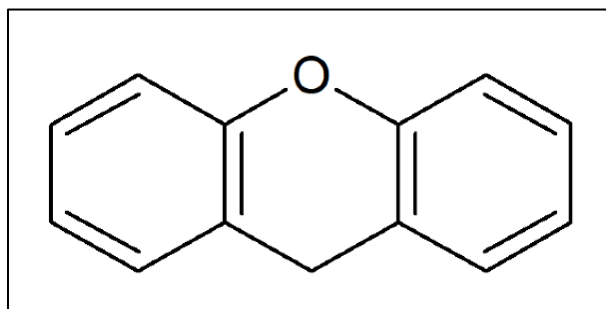
Ces colorants doivent leur nom à l'indigo, dont ils sont dérivés. Les variations structurales impliquant des atomes de sélénium, de soufre ou d'oxygène dans la molécule du bleu indigo entraînent des modifications de teinte, pouvant s'étendre de l'orange au turquoise, entre autres (**Figure I.3**) [12].



**Figure I.3** : Indigo

### ❖ Les colorants xanthènes

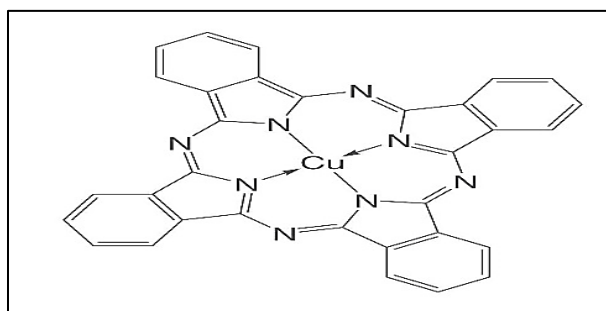
Les colorants xanthènes sont des composés organiques fluorescents, caractérisés par un noyau xanthénique leur conférant des propriétés optiques particulières. Leur structure chimique favorise une forte absorption et émission de lumière, ce qui les rend utiles dans diverses applications. Parmi eux, la fluorescéine et les rhodamines sont les plus connus. Ces colorants sont notamment utilisés comme traceurs en hydrologie, en biologie et en médecine, ainsi que dans certaines applications industrielles et scientifiques (**Figure I.4**) [13].



**Figure I.4** : Xanthène

### ❖ Les phtalocyanines

Ces composés possèdent une structure élaborée centrée autour d'un atome de cuivre. Les colorants appartenant à cette catégorie sont synthétisés par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un sel métallique tel que le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le cobalt (Co) ou encore le platine (Pt) (**Figure I.5**) [14].

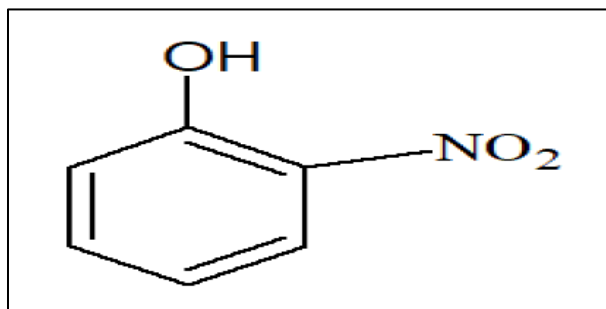


**Figure I.5** : Pigment synthétique

### ❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants constituent une catégorie restreinte et relativement ancienne. Ils restent encore en usage aujourd'hui en raison de leur coût peu élevé, attribuable à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci se distingue par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) situé en

position ortho par rapport à un groupement électrodonneur, tel qu'un hydroxyle ou un groupe amine (**Figure I.6**) [15].



**Figure I.6** : Ortho nitro phénol

### I.2.3.2. Classification selon l'usage et la méthode d'application

Également appelée classification tinctoriale, elle informe l'utilisateur sur le mode d'application du colorant, ses domaines d'utilisation ainsi que ses propriétés. Elle permet ainsi de déterminer son affinité avec certaines fibres ou matériaux, la nature de sa fixation, etc. De plus, elle offre l'avantage de préserver la confidentialité de la composition chimique du colorant [16].

#### ❖ Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonates ou carboxylates. Ils doivent leur appellation au fait qu'ils permettent de teindre les fibres d'origine animale, comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide), dans un bain légèrement acide. Ils appartiennent principalement aux deux grandes catégories de colorants : azoïques et anthraquinoniques [17,18].

#### ❖ Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques contenant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Leur fixation repose sur l'interaction entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Bien qu'ils soient de moins en moins utilisés pour la teinture de la laine et de la soie, leur intérêt a été ravivé avec l'émergence des fibres acryliques, sur lesquelles ils offrent des teintes particulièrement vives et résistantes [19].

#### ❖ Colorants de cuve

Initialement insolubles, doivent être convertis en leurs formes leucoderivées par une réduction en milieu alcalin. La fixation sur les fibres est suivie d'une réoxydation qui restitue leur forme insoluble d'origine. Connus pour leur excellente résistance aux agents de

dégradation, ils restent largement utilisés, notamment l'indigo, employé pour la teinture des tissus en jean ou denim [20].

#### ❖ Colorants à complexe métallique (Colorants à mordants)

Faisant partie des classes des colorants azoïques et anthraquinoniques, ces colorants sont des composés organiques possédant des groupements fonctionnels rapprochés, capables de se complexer par chélation avec des sels métalliques tels que ceux du chrome, du cobalt, du calcium, de l'étain, de l'aluminium ou du fer. Ces sels, appelés mordants, sont utilisés pour traiter la fibre avant la teinture afin d'améliorer la fixation et la tenue de la couleur [21].

#### ❖ Colorants réactifs

Possèdent des groupes chromophores principalement issus des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Solubles dans l'eau, ils sont de plus en plus utilisés pour la teinture du coton, et dans certains cas, pour celle de la laine et des polyamides. Leur particularité réside dans leur capacité à former des liaisons covalentes avec les fibres, assurant ainsi une excellente solidité des teintures [22].

#### ❖ Colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants se forment directement sur la fibre textile. Dans un premier temps, le support est imprégné d'une solution de phénol. Ensuite, les précurseurs, de petite taille et capables de diffuser dans les pores des fibres, sont mis en contact avec une solution de sel de diazonium. Cette réaction de couplage entraîne immédiatement la formation du colorant azoïque, conférant ainsi la teinte souhaitée [23]. Le processus peut être illustré comme suit :

##### ➤ Formation de sel de diazonium :

L'amine aromatique réagit avec l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ), préalablement généré in situ par la réaction du nitrite de sodium avec l'acide chlorhydrique (Equation I.1) [10,24].



Le sel de diazonium est très instable et se décompose facilement. Pour éviter ce phénomène, la réaction se produit à très basse température ( $5^\circ\text{C}$ ) (**Figure I.7**) [24].



substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et des halogènes (notamment le chlore). D'après l'Environmental Protection Agency (EPA) [28], une concentration limite de 3,1 µg/L de colorants azoïques dans l'eau potable a été définie afin de limiter les risques cancérigènes.

#### **I.2.4.2. Toxicité des triphénylméthanés**

Les colorants appartenant à la famille des triphénylméthanés sont reconnus pour leur génotoxicité, aussi bien vis-à-vis des cellules bactériennes que des cellules de mammifères [29]. Des recherches ont mis en évidence la cytotoxicité élevée de la verte malachite, un colorant largement employé dans l'industrie et en tant qu'agent antifongique [30,31]. Par ailleurs, ces composés subissent une biodégradation qui aboutit à la formation d'amines classées comme cancérogènes et mutagènes [32]. Ainsi, leur traitement par des procédés biologiques pourrait paradoxalement accroître la toxicité de la solution initiale.

#### **I.2.4.3. Toxicité des colorants indigoïdes**

Les colorants de la famille des indigoïdes sont réputés pour leur toxicité élevée. Leur contact avec la peau ou les yeux peut provoquer des irritations, voire des lésions irréversibles au niveau de la cornée et de la conjonctive. Par ailleurs, leur ingestion représente un danger majeur, car ces composés sont classés comme cancérogènes et susceptibles d'entraîner une neurotoxicité aiguë [33]. Des études ont également révélé qu'ils favorisent l'apparition de tumeurs aux sites d'exposition [34].

#### **I.2.4.4. Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes présentent une toxicité principalement due à un phénomène de photooxydation dépendante de la lumière [35]. Ce mécanisme, anciennement connu sous le nom d'action photodynamique [35,36], se déclenche lorsqu'une quantité spécifique de colorant xanthène sensibilisé est exposée à une lumière d'une longueur d'onde adéquate, provoquant ainsi une réaction phototoxique. Ce processus entraîne la formation de radicaux libres et d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), pouvant induire des dommages cellulaires sévères. Les conséquences de cette phototoxicité varient en fonction du type de colorant et de son mode d'exposition. Certains colorants xanthènes, tels que la fluorescéine et la Rhodamine B, sont connus pour leur potentiel mutagène et cytotoxique, affectant l'intégrité des membranes cellulaires et l'ADN des cellules exposées. De plus, ces composés peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, posant ainsi un risque à long terme pour la santé humaine et l'environnement. En raison de leur forte réactivité à la lumière, ces colorants sont

particulièrement préoccupants lorsqu'ils sont libérés dans des milieux naturels exposés au rayonnement solaire. Ils peuvent altérer l'équilibre des écosystèmes aquatiques en affectant le développement des micro-organismes et des organismes marins. Par ailleurs, des études ont suggéré que l'exposition chronique à certains colorants xanthènes pourrait être associée à des effets cancérigènes et à des perturbations au niveau du système nerveux [37].

### **I.2.5. Choix du colorant étudié**

#### **I.2.5.1. La Rhodamine B (RhB)**

La Rhodamine B (RhB), un colorant xanthène largement utilisé dans l'industrie textile et dans de nombreuses autres applications (colorant biologique et additif colorant) [38,39], a été utilisée comme polluant modèle dans cette étude (voir section Matériels et Méthodes). La RhB est un composé toxique et cancérigène et est interdite dans les aliments et les cosmétiques, mais elle est toujours détectée dans divers produits de consommation courante (sauces, épices, produits de maquillage) [40,41]. Conformément au Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH), la RhB est classée avec le pictogramme SGH05, indiquant la corrosivité. Elle porte les mentions de danger pour la santé H302 (toxicité orale aiguë) et H318 (lésions oculaires graves) et la mention de danger pour l'environnement H412 (nocif pour les organismes aquatiques avec des effets à long terme) [42]. Sa toxicité a été bien décrite : sa concentration effective à mi-hauteur (EC50) pour inhiber la croissance des algues est de 14 mg.L<sup>-1</sup> et sa concentration létale (LC50) pour les crustacés et le poisson zèbre est de 24 mg.L<sup>-1</sup>. Pour les expériences de traçage aquatique, la concentration maximale autorisée de RhB est de 140 µg.L<sup>-1</sup> pour éviter des effets environnementaux graves [43]. La pollution de l'eau par la RhB est associée à divers risques environnementaux et sanitaires. Il modifie la couleur de l'eau même à de faibles concentrations (~1,0 mg.L<sup>-1</sup>), ce qui le rend impropre à l'usage domestique [44].

La RhB a été sélectionnée comme polluant modèle en raison de ses propriétés chimiques, de sa toxicité bien documentée et de son impact environnemental significatif. En tant que colorant xanthène largement utilisé dans l'industrie textile et comme marqueur biologique, la RhB est un composé représentatif des polluants organiques persistants. Sa toxicité élevée, notamment son caractère cancérigène et ses effets néfastes sur les organismes aquatiques, en fait un candidat idéal pour étudier les mécanismes de dégradation des polluants dans l'eau. De plus, sa présence fréquente dans les produits de consommation courante, malgré son interdiction dans les aliments et les cosmétiques, souligne l'importance de développer des méthodes efficaces pour son élimination. La RhB est également facilement détectable grâce à

ses propriétés fluorescentes, ce qui en fait un outil pratique pour suivre et évaluer l'efficacité des procédés de traitement des eaux. Enfin, son impact visuel sur la qualité de l'eau, même à de faibles concentrations, en fait un indicateur pertinent pour étudier les effets de la pollution sur les écosystèmes aquatiques. Ces caractéristiques font de la RhB un modèle approprié pour explorer les solutions de dépollution et évaluer les risques environnementaux associés aux colorants industriels.

### **I.3. Les principales méthodes de traitement**

#### **I.3.1. Méthodes biologiques**

La dégradation des composés organiques par voie biologique repose sur l'action des microorganismes. Cette méthode est reconnue pour sa stabilité, son coût réduit et son efficacité élevée dans le traitement des effluents industriels, sans recours à des réactifs chimiques. Cependant, cette approche présente certaines limites : (i) bien que la biodégradation de la matière organique puisse être totale, elle nécessite souvent des volumes de rétention importants [45]. (ii) Elle n'est pas toujours adaptée aux effluents industriels présentant des variations importantes de concentration en polluants, car les microorganismes mettent du temps à s'adapter aux changements de toxicité [46]. Par ailleurs, cette méthode génère des quantités significatives de boues, souvent complexes à traiter ou à stocker et qui peuvent conserver une toxicité résiduelle [47]. Ainsi, d'autres techniques complémentaires sont indispensables pour éliminer efficacement la matière organique des eaux usées.

#### **I.3.2. Méthodes physiques**

Les traitements physiques reposent sur des techniques de séparation visant à isoler les polluants de l'eau à traiter. Parmi ces techniques, on trouve la floculation, la filtration membranaire, la flottation et l'adsorption. Ces méthodes, dites non destructives, ne modifient pas la nature chimique des espèces polluantes.

##### **I.3.2.1. Adsorption**

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace, basé sur la capacité de certains matériaux adsorbants à fixer des molécules organiques présentes dans une phase liquide. Ce processus implique un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide, où le composé organique se lie grâce à des interactions préférentielles. L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a été largement étudiée [48-50]. Par exemple, l'adsorption de molécules organiques, telles que les colorants et les produits phénoliques, sur du charbon actif est une méthode de traitement reconnue pour son efficacité.

Cependant, cette technique est limitée au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption restreinte des matériaux utilisés et de leur coût élevé. De plus, l'adsorption ne fait que transférer la pollution de l'état liquide à l'état solide, nécessitant des opérations coûteuses de régénération des adsorbants et de traitement des déchets solides. La régénération du charbon actif, en particulier, est une opération complexe et son utilité fait débat [51-53]. Cette étude sera approfondie dans la partie 2.

### **I.3.2.2. Filtration membranaire**

La filtration membranaire est une technique de séparation qui repose sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane aux propriétés spécifiques. Elle permet de séparer une large gamme de substances, allant des particules solides aux molécules dissoutes. Selon la taille des particules à éliminer, la filtration membranaire comprend plusieurs procédés opérant sous gradient de pression, à savoir : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi ces méthodes, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des molécules organiques [54]. Cependant, malgré leur efficacité, ces procédés présentent des inconvénients majeurs, tels que la faible rétention des petites molécules, qui traversent la membrane et le risque de colmatage de la membrane par des dépôts de substances dissoutes ou en suspension [51]. Par conséquent, cette technique n'est pleinement efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes de traitement.

### **I.3.2.3. Coagulation/floculation**

La coagulation-floculation est une méthode couramment utilisée pour traiter les eaux usées contenant des polluants. Elle permet d'agglomérer des ions, des molécules ou des colloïdes grâce à des phénomènes physico-chimiques complexes (précipitation, adsorption, etc.), dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant un traitement biologique. Elle peut également servir de procédé principal de traitement. Cette technique repose sur l'ajout d'un coagulant qui forme des floccs avec les polluants organiques, lesquels sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation permet de réduire significativement les substances organiques, même à l'état dissous [55]. Cependant, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, nécessitant des investissements supplémentaires pour leur gestion et leur valorisation.

### I.3.3. Méthodes thermiques

Parmi les procédés thermiques, l'incinération est la méthode la plus utilisée industriellement. Elle est particulièrement adaptée aux effluents contenant une forte proportion de composés non biodégradables, car elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à haute température. Cependant, ces procédés entraînent des coûts énergétiques élevés et sont donc généralement réservés au traitement d'effluents très concentrés en matière organique, où l'énergie libérée par la combustion compense les coûts de vaporisation de l'eau. De plus, ils nécessitent souvent l'installation de systèmes de traitement des fumées émises [56].

### I.3.4. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques de traitement des eaux usées reposent sur l'utilisation de réactifs chimiques pour oxyder, réduire ou précipiter les polluants. Elles sont particulièrement adaptées aux effluents contenant des composés non biodégradables, toxiques ou présents à de fortes concentrations. Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on distingue les procédés classiques d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée (POA).

#### I.3.4.1. Procédés classiques d'oxydation chimique

Les procédés classiques d'oxydation chimique impliquent l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux oxydants utilisés sont :

- ❖ Chlore ( $\text{Cl}_2$ ) : Un oxydant moyennement puissant, largement utilisé pour la désinfection des eaux usées. Cependant, son utilisation génère des sous-produits halogénés, potentiellement cancérogènes, tels que les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (HAA) [57].
- ❖ Oxygène ( $\text{O}_2$ ) : Considéré comme un oxydant modéré, il est souvent utilisé en raison de son faible coût et de sa disponibilité. Il est particulièrement efficace dans les procédés d'oxydation en voie humide (Wet Air Oxidation, WAO) pour traiter les effluents concentrés [58].
- ❖ Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) : Reconnu pour son pouvoir oxydant élevé, il est souvent utilisé en combinaison avec des catalyseurs (par exemple, le fer dans le procédé Fenton) pour améliorer son efficacité. Cependant, son utilisation seule est limitée par une minéralisation incomplète des polluants organiques [59].

- ❖ Ozone ( $O_3$ ) : Un oxydant très puissant, efficace pour dégrader une large gamme de polluants organiques. Cependant, son instabilité nécessite une production sur site, ce qui augmente les coûts opérationnels [60].

Malgré leur efficacité, les procédés classiques présentent des limites, notamment un coût élevé, une génération de sous-produits toxiques et une minéralisation souvent incomplète des polluants persistants [61].

#### **I.3.4.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA sont des techniques innovantes qui combinent plusieurs agents oxydants (par exemple,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ , ou Fenton) pour générer des radicaux par exemple hydroxyle ( $HO^\bullet$ ), des espèces hautement réactives capables de dégrader les polluants organiques en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Ces procédés sont particulièrement efficaces pour traiter les polluants récalcitrants, tels que les produits pharmaceutiques, les pesticides et les colorants synthétiques [62]. Par exemple, l'oxydation par Fenton a été largement étudiée pour son efficacité dans la dégradation des colorants azoïques et des composés phénoliques [63]. Cependant, les POA nécessitent des conditions opérationnelles strictes (pH, concentration en réactifs) et peuvent entraîner des coûts élevés en raison de la consommation d'énergie et de réactifs. Cette thématique fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la partie 2.

#### **I.3.5. Méthodes électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques ont émergé comme une alternative prometteuse pour le traitement des eaux usées, en particulier pour les polluants récalcitrants et toxiques. Ces procédés reposent sur l'utilisation de l'électricité pour induire des réactions d'oxydation ou de réduction à la surface d'électrodes. Ils offrent plusieurs avantages, notamment l'utilisation de l'électron comme réactif propre et peu coûteux, une grande flexibilité opérationnelle et une absence de sous-produits toxiques [64]. Cette méthode sera abordée de manière séparée et approfondie dans la partie 2.

##### **I.3.5.1. L'oxydation électrochimique (OE)**

L'oxydation électrochimique (OE) est l'une des techniques les plus étudiées. Elle implique la génération d'espèces oxydantes, telles que les radicaux hydroxyle ( $HO^\bullet$ ), à la surface d'une anode. Ces espèces sont capables de dégrader les polluants organiques en composés simples et non toxiques. Les matériaux d'électrode couramment utilisés incluent le diamant dopé au bore (BDD), le platine et les oxydes métalliques (par exemple,  $PbO_2$ ,  $SnO_2$ ) [65]. Par exemple, l'utilisation d'anodes en BDD a montré une efficacité remarquable pour la

minéralisation complète de polluants organiques persistants, tels que les pesticides et les produits pharmaceutiques [66]. Cependant, le coût élevé des matériaux d'électrode et la consommation d'énergie restent des défis majeurs pour une application à grande échelle [67].

### I.3.5.2. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une autre technique électrochimique largement utilisée. Elle repose sur la dissolution d'électrodes métalliques (généralement en aluminium ou en fer) pour générer des coagulants in situ, qui agglomèrent les polluants en floccs. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation ou filtration. Elle est particulièrement efficace pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds, des colorants et des matières en suspension [68]. Par exemple, des études récentes ont montré que l'électrocoagulation permet d'éliminer jusqu'à 95 % des colorants azoïques des effluents textiles [69]. Cependant, la gestion des boues générées et la consommation d'électrodes restent des limitations importantes [70]. Le **Tableau I.3** présente une comparaison détaillée des principaux procédés de traitement des eaux usées.

**Tableau I.3 :** Comparaison des principaux procédés de traitement des eaux usées

Méthode	Avantages	Limites	Applications typiques	Coût
<b>Biologique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Économique et respectueux de l'environnement</li> <li>- Efficace pour les polluants biodégradables</li> <li>- Facile à mettre en œuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible aux variations de toxicité</li> <li>- Génère des boues difficiles à traiter</li> <li>- Nécessite des volumes de rétention importants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eaux usées municipales</li> <li>- Effluents industriels biodégradables</li> </ul>	Faible à modéré
<b>Physique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non destructive</li> <li>- Simple à mettre en œuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ne détruit pas les polluants (les concentre sous une autre forme)</li> <li>- Nécessite des étapes supplémentaires de traitement</li> <li>- Limité par la capacité d'adsorption ou le</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption (charbon actif)</li> <li>- Filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration)</li> <li>- Coagulation / floculation</li> </ul>	Modéré

		colmatage des membranes		
<b>Chimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efficace pour les polluants non biodégradables et toxiques</li> <li>- Adaptée aux fortes concentrations de polluants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts élevés en réactifs</li> <li>- Génère des sous-produits parfois toxiques</li> <li>- Minéralisation souvent incomplète</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydation chimique (ozone, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>- Précipitation chimique (métaux lourds)</li> </ul>	Élevé
<b>Thermique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Minéralisation complète des polluants</li> <li>- Adaptée aux polluants non biodégradables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts énergétiques élevés</li> <li>- Nécessite un traitement des fumées et des résidus solides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Incinération des effluents très concentrés</li> <li>- Pyrolyse pour les déchets industriels</li> </ul>	Très élevé
<b>Electrochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de l'électron comme réactif propre et peu coûteux</li> <li>- Efficace pour les polluants récalcitrants et toxiques</li> <li>- Flexibilité pour traiter des effluents à différentes concentrations</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts initiaux élevés pour les électrodes</li> <li>- Consommation d'énergie</li> <li>- Optimisation des paramètres opérationnels nécessaire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydation électrochimique (polluants récalcitrants)</li> <li>- Électrocoagulation (métaux lourds, colorants)</li> <li>- Électro-Fenton (colorants, pesticides)</li> </ul>	Modéré à élevé

## **PARTIE 2 : LES PROCÉDES DE TRAITEMENT**

## A. Procédés d'oxydation avancée (POA)

### I.1. Définition et principe des POA

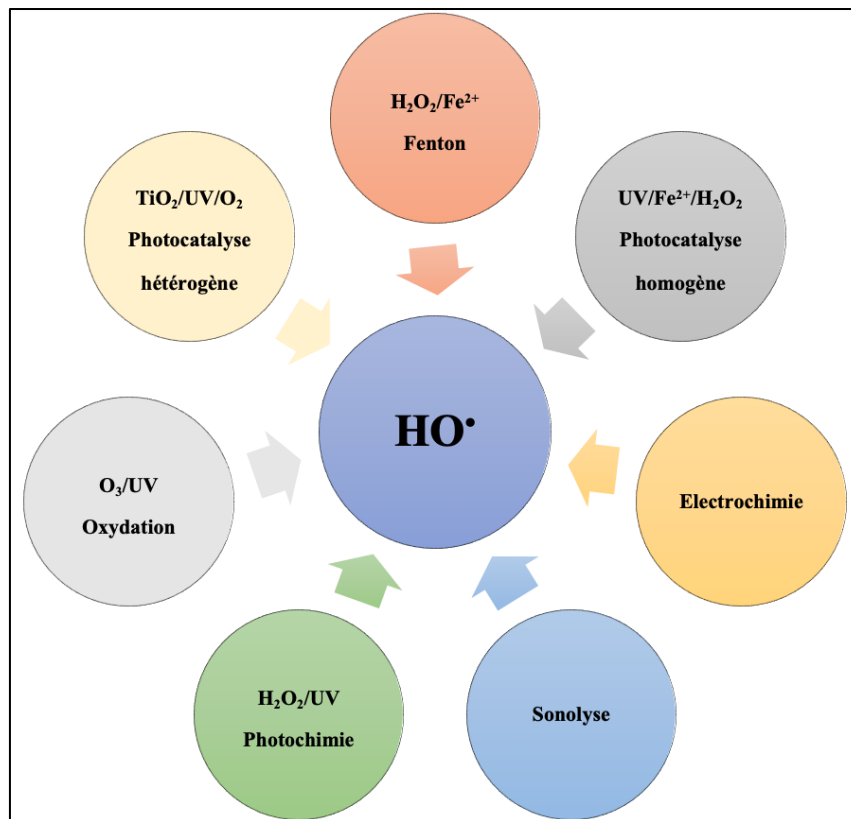
Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent une classe prometteuse de technologies pour le traitement des eaux usées. Ils reposent sur la génération d'espèces d'oxygène hautement réactives (ROS), notamment les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), capables d'oxyder efficacement les micropolluants organiques [71].

Ces radicaux sont produits à partir d'oxydants primaires tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, souvent en combinaison avec des procédés chimiques (réaction de Fenton), photochimiques ou électrochimiques. Grâce à leur forte réactivité, ils permettent d'éliminer des substances réfractaires à l'oxydation par l'ozone moléculaire seul.

Parmi les principales méthodes d'oxydation avancée, on retrouve les systèmes Fenton :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  [72-75], la photolyse du peroxyde d'hydrogène :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [76,77], l'ozonolyse :  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  [78,79], le procédé photo-Fenton :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$  [80,81], la photocatalyse hétérogène :  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  [82,83], etc.

L'un des principaux atouts des POA réside dans la rapidité et la faible sélectivité des radicaux hydroxyles, qui leur permettent de dégrader une large gamme de polluants avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^7 - 10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [83]. De plus, la diversité des méthodes de production des  $\text{HO}^\bullet$  facilite l'adaptation de ces procédés aux conditions spécifiques du traitement des effluents, renforçant ainsi leur efficacité dans la lutte contre la pollution des eaux [84].

Les POA peuvent être classés en fonction de la phase de réaction, qu'elle soit homogène ou hétérogène, ou selon la méthode utilisée pour générer les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique, etc (**Figure I.9**).



**Figure I.9** : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [85]

Dans les procédés d'oxydation avancée (POA), la dégradation des polluants organiques repose sur des processus radicalaires initiés par l'attaque du radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), conduisant à la formation de radicaux organiques ( $\text{R}^\bullet$ ). Ces derniers participent ensuite à des réactions en chaîne, générant divers intermédiaires réactionnels avant d'aboutir à une minéralisation complète en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

Le traitement des eaux résiduaires industrielles et agricoles requiert fréquemment l'application d'un POA [86]. En fonction de la nature des effluents à traiter, ces procédés peuvent être utilisés pour :

- ❖ Décolorer les eaux usées issues de l'industrie textile, de la papeterie, etc.
- ❖ Oxyder des composés minéraux toxiques, comme les cyanures présents dans les effluents de traitement de surface.
- ❖ Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs des micropolluants en vue d'un traitement biologique.
- ❖ Améliorer la biodégradabilité des effluents en augmentant le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  avant un traitement biologique.

- ❖ Minéraliser les polluants organiques dans les effluents à forte charge organique (DCO de plusieurs g/L).

## I.2. Les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) est un oxydant très puissant, avec un potentiel standard d'oxydo-réduction de  $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  :



Son pKa étant de 11,9 [87], le radical hydroxyle est principalement présent sous sa forme neutre ( $\text{HO}^\bullet$ ) lorsque le pH est inférieur à cette valeur.

En raison de leur forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont largement exploités dans le traitement des eaux contaminées. Ils répondent à plusieurs critères essentiels pour une dépollution efficace :

- ❖ Ne pas générer de pollution secondaire
- ❖ Être non toxiques pour les écosystèmes aquatiques
- ❖ Ne pas provoquer de corrosion des équipements
- ❖ Offrir une solution économiquement viable
- ❖ Être relativement faciles à produire et à manipuler

Ces radicaux peuvent réagir avec des composés organiques (RH ou PhX), organométalliques et minéraux selon trois principaux mécanismes réactionnels [88]:

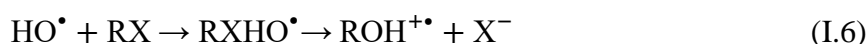
- a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)



- b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation)



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



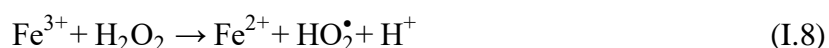
Parmi ces processus, l'addition sur un squelette aromatique se produit avec des constantes de vitesses comprises entre  $10^8$  et  $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [87].

### I.3. Procédé Fenton

L'augmentation du pouvoir oxydant du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , connu sous le nom de réactif de Fenton, a été mise en évidence en 1894 par Fenton [89], lorsqu'il a observé l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [90] ont identifié le radical hydroxyle comme l'espèce oxydante responsable de cette réaction, désormais connue sous le nom de réaction de Fenton, illustrée ci-dessous [91,92] :

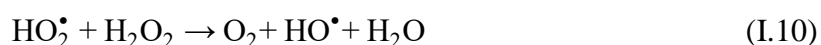
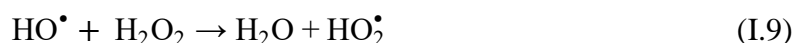


Le fer ferrique ainsi formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène, permettant la régénération du fer ferreux :

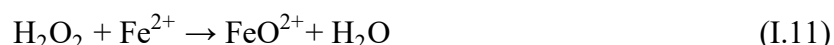


Cette seconde réaction est cinétiquement beaucoup plus lente que la première et atteint son optimum en milieu acide. L'étape limitante correspond à la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III),  $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ , qui se produit en milieu fortement acide. En revanche, en milieu faiblement acide ou neutre, le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [90] ont observé qu'en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait en générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique. Pour expliquer ce phénomène, ils ont proposé deux réactions intermédiaires qui participent au maintien de la réaction en chaîne en milieu acide :



Toutefois, certaines études rapportent l'existence d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle ( $\text{FeO}^{2+}$ ), qui se forme selon la réaction I.11 [93,94] :



La prédominance de ces réactions dépend fortement des conditions du milieu. Par ailleurs, le système de Fenton implique de nombreuses réactions chimiques. Une sélection des principales réactions illustrant son mécanisme est résumée dans le **Tableau I.4**. Ce n'est qu'au cours des années 1930 que la réactivité des radicaux hydroxyles vis-à-vis des

composés organiques a été pleinement reconnue, après l'élucidation de leur mécanisme réactionnel.

De nos jours, le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) est largement utilisé pour le traitement des eaux usées de diverses origines contenant des composés organiques toxiques, non biodégradables et réfractaires, tels que les effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, ou encore les rejets d'explosifs. Il est également employé pour la dépollution des sols contaminés.

**Tableau I.4 :** Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton [95]

Réaction	Equation
Initiation :	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	(I.7)
Catalyse : régénération du fer (II)	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	(I.8)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(I.12)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	(I.13)
~~~~~	
Propagation :	
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	(I.9)
$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	(I.14)
$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(I.15)
$\text{ArH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{ArHOH}^\bullet$	(I.16)
~~~~~	
Inhibition :	
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	(I.17)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(I.18)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(I.19)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(I.20)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(I.21)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(I.22)



L'efficacité du réactif de Fenton est influencée par plusieurs facteurs, étudiés par divers groupes de recherche. Parmi les principaux paramètres, on retrouve : le pH [96-98], la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  [99,100], la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  [101,102], la concentration initiale des polluants [103] et la température [104,105].

#### I.4. Procédés photochimiques

##### I.4.1. Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$

L'irradiation du peroxyde d'hydrogène présente un double avantage : d'une part, il absorbe dans l'ultraviolet et d'autre part, il permet la génération directe de radicaux hydroxyles [106].



Cependant, le coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène dans la région ultraviolet est relativement faible. Par conséquent, une concentration élevée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est nécessaire pour assurer une oxydation efficace des polluants organiques [107].

##### I.4.2. Photocatalyse homogène : photo-Fenton

Dans le système Fenton, les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) peuvent être régénérés par photochimie, réduisant ainsi l'ajout de sels de fer et la formation de boues d'hydroxydes ferriques. Le procédé photo-Fenton ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) repose sur la catalyse photochimique de la réaction de Fenton. En effet, au pH optimal (environ 2,8), le fer ferreux se présente sous la forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , capable d'absorber la lumière UV et visible, ce qui génère des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante [108] :



Comme l'illustrent ces équations, l'irradiation du réactif de Fenton dans le procédé photo-Fenton permet à la fois de produire des radicaux hydroxyles supplémentaires et de catalyser la réaction de Fenton (Equation I.28), améliorant ainsi l'efficacité globale du procédé.

### I.4.3. Photocatalyse hétérogène

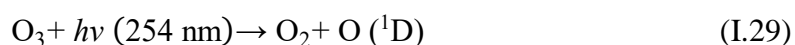
La dépollution photocatalytique, reposant sur l'utilisation de semi-conducteurs tels que le  $\text{TiO}_2$  ou le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , représente une alternative prometteuse pour le traitement des eaux usées. Cette approche associe l'énergie solaire à la catalyse hétérogène, offrant ainsi une solution efficace pour la dégradation des polluants. De plus, elle peut être couplée à d'autres technologies solaires afin d'atteindre la minéralisation complète des composés toxiques présents dans l'eau. Parmi les photocatalyseurs utilisés en traitement des effluents industriels, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le plus répandu [109,110], notamment en raison de sa faible énergie d'activation.

### I.5. Ozonolyse

Le procédé  $\text{O}_3/\text{UV}$  est un procédé d'oxydation avancée largement employé dans le traitement de l'eau potable pour éliminer les polluants organiques toxiques et réfractaires [111-113]. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{\text{O}_3} = 3600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) est nettement supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) à 254 nm. En conséquence, la photolyse de l'ozone ne présente pas les mêmes limitations que celle du peroxyde d'hydrogène, notamment lorsqu'une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm est utilisée.

La photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est limitée par son faible coefficient d'absorption et son rendement quantique modéré ( $\Phi \approx 0,5$ ), ce qui nécessite des concentrations élevées et des doses UV importantes, augmentant les coûts et pouvant laisser des résidus [114].

À l'inverse, l'ozone absorbe efficacement les photons UV et se photolyse pour générer un atome d'oxygène singulet ( $\text{O}({}^1\text{D})$ ), qui réagit avec l'eau pour former deux radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) [115]:



Cette production efficace de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  rend le procédé plus rapide, plus économique et plus performant pour l'oxydation des contaminants.

### I.6. Sonolyse

Certains ultrasons sont capables d'induire la formation de microbulles de cavitation dans des milieux liquides. Ce phénomène correspond à la création, l'expansion et l'implosion brutale de ces bulles de gaz. Elles se forment durant la phase de raréfaction des ondes acoustiques.

L'irradiation ultrasonique de l'eau génère des radicaux hydroxyles et peroxydes, qui peuvent ensuite réagir et mener à la synthèse de peroxyde d'hydrogène. Les fréquences ultrasonores utilisées pour ces processus varient généralement de 20 MHz à 400 MHz [116]. La dégradation des polluants organiques se produit via deux mécanismes : l'action des radicaux hydroxyles et la combustion au sein des bulles de cavitation, où la température atteint environ 3000 °C. L'efficacité du procédé dépend des propriétés physico-chimiques des polluants organiques [117].

## I.7. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée offrent une alternative efficace pour réduire ou supprimer l'utilisation de réactifs chimiques, en générant directement des agents oxydants dans le milieu réactionnel par voie électrochimique. Ces procédés se divisent en deux grandes catégories selon le mode de production des radicaux hydroxyles :

- ❖ **L'oxydation anodique**, où ces espèces réactives sont formées directement à la surface de l'anode.
- ❖ **Les procédés électro-Fenton**, qui reposent sur l'association de l'électrochimie et du réactif de Fenton pour produire des radicaux hydroxyles de manière indirecte [118-121].

### I.7.1. Electrochimie directe : Oxydation anodique

L'oxydation anodique (OA) est l'une des méthodes électrochimiques les plus répandues pour la destruction des polluants organiques [122]. Ce procédé repose sur la production de radicaux hydroxyles adsorbés ( $\text{HO}^{\bullet}_{\text{ads}}$ ) à la surface d'une anode à haute surtension pour l'oxydation de l'eau (*i.e.* la production d'oxygène), selon la réaction suivante [123] :



Ces radicaux hydroxyles, hautement réactifs, jouent un rôle clé dans la dégradation des contaminants présents en solution aqueuse.

Le choix du matériau constituant l'anode est un facteur déterminant pour l'efficacité du traitement. Ces dernières années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur l'identification des matériaux les plus performants pour la dépollution des effluents organiques. L'OA repose généralement sur des anodes non actives, telles que le diamant dopé au bore (BDD), le dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) et le dioxyde de titane sous-stœchiométrique de la phase Magnéli ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ), en raison de leur haute surtension pour la formation de dioxygène. Ces électrodes offrent une surface stable pour le transfert d'électrons sans participer directement

aux réactions chimiques, ce qui favorise la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), telles que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), hydroperoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) et l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) [124,125].

Parmi ces matériaux, l'anode  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  se distingue par sa capacité à générer des quantités substantielles de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  physisorbés. Cette propriété renforce l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques [126]. De plus, cette électrode limite la formation d'espèces indésirables, comme les perchlorates, un problème souvent rencontré avec le BDD [127]. Cependant, l'OA seule peut s'avérer insuffisante pour la dégradation complète de certains polluants persistants et de leurs sous-produits, soulignant ainsi la nécessité d'optimiser ces matériaux et d'explorer de nouvelles approches adaptées à des applications spécifiques.

### I.7.2. Electrochimie indirecte : électro-Fenton

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation ont été développées ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Ces méthodes favorisent la génération in situ d'agents oxydants puissants, tels que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), qui jouent un rôle clé dans la dégradation des polluants organiques [95,118,128,129].

Parmi ces méthodes, le procédé électro-Fenton (EF) se distingue par sa capacité à générer in situ le réactif de Fenton, conduisant à la production de radicaux hydroxyles. Ce procédé repose sur la réaction de Fenton (Équation I.7), assistée par électrochimie. Son principal avantage réside dans la génération catalytique de radicaux hydroxyles, en utilisant uniquement l'oxygène ou l'air comprimé dissous pour produire du peroxyde d'hydrogène (Équation I.32). Le fer, utilisé comme catalyseur est piégé dans un cycle d'oxydoréduction (Équation I.33), ce qui évite la formation de précipités ferriques grâce à sa faible concentration et au pH contrôlé du milieu.



La production continue de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu aqueux est assurée par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée. Différents matériaux cathodiques ont été étudiés, notamment des nappes de mercure [130,131], du graphite modifié [132], du feutre de carbone [119] et des cathodes à diffusion d'oxygène [133]. Le feutre de carbone, en particulier, présente une surface spécifique élevée, ce qui améliore

significativement la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Beltran-Heredia et al. [134] ont montré que l'électrogénération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux, grâce à sa porosité accrue. Cependant, Grimm et al. [135] soulignent que cette porosité peut limiter le transport de masse des polluants à l'intérieur des pores de l'électrode.

Au niveau de l'anode, qui est souvent une grille de platine, l'oxydation de l'eau produit du dioxygène moléculaire (Équation I.34), qui peut ensuite être réduit à la cathode pour former du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les anodes Ti/Pt présentent une activité électrocatalytique élevée. Les anodes dimensionnellement stables, telles que  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  et  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ , offrent une bonne efficacité et une bonne stabilité, bien qu'elles soient coûteuses en raison des composants iridium et ruthénium [136]. Les anodes actives ont une faible surtension pour la formation d' $\text{O}_2$  et ne sont pas capables de produire des espèces radicalaires réactives (ROS) par oxydation du solvant.



En résumé, si l'on veut coupler la production de radicaux à la fois à la cathode et à l'anode, le choix des matériaux d'électrode doit tenir compte de deux critères fondamentaux : une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode (de manière à produire  $\text{H}_2\text{O}_2$  par réduction du dioxygène sans être perturbé par la réduction de l'eau) et une surtension élevée pour l'anode de manière également à produire les radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau avant la production de dioxygène [137].

En plus des paramètres classiques du procédé Fenton (pH, concentration du catalyseur, température), le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majeurs :

- ❖ Nature du catalyseur : Différents ions métalliques, tels que  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , peuvent être utilisés comme catalyseurs, seuls ou en combinaison, pour produire des radicaux hydroxyles. Chen et al. [138] ont comparé l'efficacité des systèmes  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}_2$  pour la minéralisation des effluents textiles. Le fer s'est révélé être le catalyseur le plus efficace. Gallard et al. [139] ont également montré que la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus lente en présence de  $\text{Cu}^{2+}$  qu'avec  $\text{Fe}^{3+}$  seul, mais que l'addition de  $\text{Cu}^{2+}$  améliore l'efficacité du système  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Guivarch [140] a confirmé que le fer est supérieur à l'argent et au cuivre pour la dégradation des colorants cationiques.
- ❖ Intensité du courant : L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse accroît la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui entraîne une génération accrue de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et une dégradation plus rapide des composés organiques [97,141]. Cependant, cette augmentation a une limite : au-delà d'un certain seuil, elle peut inhiber la dégradation

des polluants en solution. Une intensité trop élevée peut également entraîner un dégagement excessif de dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule, comme observé dans plusieurs études [140,142,143].

Le procédé électro-Fenton présente plusieurs avantages majeurs :

- ❖ **Production in situ et continue du peroxyde d'hydrogène**, permettant un meilleur contrôle de la génération des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en  $\text{Fe}^{2+}$  suffit à activer le système Fenton grâce à son électrogénération catalytique, ce qui évite la formation de boues ferriques, contrairement au procédé Fenton classique [144].
- ❖ **Conditions opératoires optimales**, fonctionnant efficacement à température ambiante et pression atmosphérique, simplifiant ainsi sa mise en œuvre [145].
- ❖ **Compatibilité avec d'autres procédés d'oxydation avancée (POA)**, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique, facilitant une approche synergique pour le traitement des eaux polluées [146].
- ❖ **Faible concentration en catalyseur métallique**, comparable aux niveaux naturellement présents dans l'eau sous forme libre ou complexée avec la matière organique. Ce point présente un double avantage :
  - Aucun ajout de catalyseur n'est nécessaire dans le cas du traitement des eaux naturelles polluées.
  - Les eaux usées traitées peuvent être directement rejetées dans l'environnement sans étape supplémentaire de traitement visant à éliminer les cations métalliques ajoutés initialement [147].

L'un des principaux inconvénients du procédé électro-Fenton, tout comme le procédé Fenton est sa dépendance à un pH acide, proche de 3, condition essentielle pour garantir son efficacité [144]. Cette contrainte limite son application et nécessite un contrôle rigoureux du pH de la solution traitée.

## B. Adsorption

### I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique fondamental où des molécules, des ions ou des atomes (appelés adsorbats) se fixent à la surface d'un matériau solide (appelé adsorbant). Contrairement à l'absorption, où les espèces pénètrent dans la masse du matériau, l'adsorption se limite à la surface, ce qui en fait un mécanisme particulièrement efficace pour la séparation, la purification et la capture de substances cibles [148]. Ce processus est largement utilisé dans des domaines aussi variés que le traitement des eaux, la purification de l'air, la catalyse et le stockage d'énergie. Par exemple, dans le traitement des eaux, l'adsorption est une méthode efficace pour éliminer les métaux lourds (comme le plomb, le cadmium et le mercure), les polluants organiques (tels que les pesticides et les hydrocarbures) et les colorants industriels des eaux usées [149]. Parmi les matériaux adsorbants les plus couramment utilisés, les matériaux carbonés, tels que le feutre de carbone et le charbon actif, se distinguent par leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur stabilité chimique [150].

Le feutre de carbone, en particulier, est un matériau fibreux qui combine une haute résistance mécanique avec une excellente capacité d'adsorption. Il est souvent utilisé dans des applications de filtration et de purification en raison de sa structure poreuse ouverte et de sa capacité à adsorber une large gamme de polluants [151]. De même, le charbon actif, avec sa structure poreuse bien définie et sa surface spécifique élevée, est largement utilisé pour la capture de gaz et le traitement des eaux. Ces matériaux sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité à être modifiés chimiquement pour améliorer leur sélectivité et leur capacité d'adsorption [152].

Malgré leurs avantages, les matériaux carbonés font face à plusieurs défis qui motivent la recherche actuelle. Par exemple, leur capacité d'adsorption peut être limitée pour certains polluants spécifiques, nécessitant une fonctionnalisation chimique pour améliorer leurs performances [153]. De plus, la régénération de ces matériaux peut être coûteuse et énergivore, ce qui pose des problèmes de durabilité et d'impact environnemental. Des solutions alternatives, comme l'utilisation de biomatériaux ou de déchets agricoles pour produire des adsorbants carbonés, sont donc activement explorées [154].

### I.2. Types d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux catégories principales : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Elles se distinguent par la nature des

interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que par leurs implications en termes de capacité d'adsorption, de réversibilité et de conditions opératoires.

L'adsorption physique, ou physisorption, repose sur des interactions faibles, principalement dues aux forces de Van der Waals ou aux liaisons hydrogène. Ce processus est généralement réversible et sensible aux variations de température et de pression [155]. L'énergie d'adsorption y est faible, généralement inférieure à 20 kJ/mol, permettant ainsi une désorption facile en modifiant les conditions, par exemple en réduisant la pression ou en augmentant la température. La physisorption est favorisée à basse température et dépend fortement de la surface spécifique de l'adsorbant.

Les matériaux carbonés, tels que le feutre de carbone et le charbon actif, sont particulièrement adaptés à ce type d'adsorption en raison de leur grande surface spécifique [150]. Par exemple, le charbon actif est couramment utilisé pour adsorber le CO<sub>2</sub> grâce à sa structure poreuse [156], tandis que le feutre de carbone est largement employé dans le traitement des eaux pour éliminer divers polluants organiques [151]. Toutefois, la physisorption présente certaines limites, notamment une faible sélectivité liée aux interactions peu spécifiques, ce qui peut réduire son efficacité pour certaines applications. De plus, la facilité de désorption peut poser des problèmes de stabilité en fonction des variations des conditions extérieures.

À l'inverse, l'adsorption chimique, ou chimisorption, implique la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, pouvant être covalentes, ioniques ou métalliques. Ce processus, souvent irréversible, nécessite une énergie d'activation plus élevée, généralement supérieure à 40 kJ/mol [157]. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est favorisée à haute température et se distingue par une plus grande sélectivité, car elle dépend des propriétés chimiques spécifiques des matériaux.

Les adsorbants fonctionnalisés avec des groupes chimiques tels que les thiols ou les amines permettent, par exemple, d'éliminer sélectivement les métaux lourds comme le plomb, le cadmium ou le mercure [158]. En catalyse hétérogène, la chimisorption joue un rôle essentiel dans l'activation des réactions chimiques, notamment avec les zéolites ou les matériaux carbonés fonctionnalisés, utilisés pour la conversion des hydrocarbures en produits de valeur ajoutée [159]. Toutefois, la formation de liaisons chimiques fortes rend souvent le processus irréversible, ce qui complique la régénération des adsorbants. De plus, son application nécessite souvent des adsorbants spécifiques et des conditions opératoires adaptées, augmentant ainsi les coûts et la complexité du procédé.

Afin de mieux comparer ces deux types d'adsorption, le **Tableau I.5** résume leurs principales caractéristiques.

**Tableau I.5** : Principales différences entre adsorptions physique et chimique [155,157]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Nature des interactions	Forces de Van der Waals, liaisons hydrogène	Liaisons chimiques (covalentes, ioniques)
Énergie d'adsorption	Faible (< 20 kJ/mol)	Élevée (> 40 kJ/mol)
Réversibilité	Réversible	Souvent irréversible
Température optimale	Basse température	Haute température
Sélectivité	Faible	Élevée
Applications typiques	Capture de gaz, traitement des eaux	Élimination des métaux lourds, catalyse

### I.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité d'adsorbat fixée à la surface d'un adsorbant et sa concentration en phase gazeuse ou liquide à température constante. Ces modèles sont essentiels pour comprendre et prédire le comportement d'adsorption des matériaux et sont largement utilisés pour optimiser les procédés industriels et environnementaux. Parmi les modèles les plus courants figurent les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

#### I.3.1. Modèle de Langmuir

Proposée par Irving Langmuir en 1918, est l'un des modèles les plus simples et les plus utilisés pour décrire l'adsorption [160]. Ce modèle suppose que l'adsorption se produit sur une surface homogène, où chaque site d'adsorption peut accueillir une seule molécule d'adsorbat, formant ainsi une monocouche. Les hypothèses clés du modèle de Langmuir incluent une surface homogène, une adsorption limitée à une monocouche et l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'Équation I.35 :

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.35})$$

Où :

- ❖  $q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $K_L$  : Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), qui reflète l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant
- ❖  $C_e$  : Concentration d'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'Équation I.36 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.36})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation  $R_L$ , défini à l'aide de l'équation I.37. La valeur de  $R_L$  indique le type d'isotherme :

- Irréversible  $\implies R_L = 0$
- Favorable  $\implies 0 < R_L < 1$
- Linéaire  $\implies R_L = 1$
- Défavorable  $\implies R_L > 1$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.37})$$

Le modèle de Langmuir est souvent utilisé pour décrire l'adsorption de gaz sur des surfaces solides, comme l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur du charbon actif [161]. Il est également applicable à l'adsorption de polluants organiques en solution, comme les colorants ou les pesticides, sur des matériaux carbonés [162].

### I.3.2. Modèle de Freundlich

Proposée par Herbert Freundlich en 1906, est un modèle empirique qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [163]. Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich ne suppose pas une capacité d'adsorption maximale, ce qui le rend plus flexible pour décrire des systèmes complexes. Les hypothèses clés du modèle de Freundlich incluent une surface hétérogène et la possibilité d'adsorption en plusieurs couches. Les équations I.38 et I.39, non linéaire et linéaire respectivement, s'écrivent comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.38)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.39)$$

Où :

- ❖  $q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $K_F$  : Constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ( $\text{L.mg}^{-1}$ )<sup>1/n</sup> qui reflète la capacité d'adsorption
- ❖  $C_e$  : Concentration d'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- ❖  $n$  : Paramètre empirique qui reflète l'hétérogénéité de la surface

Les valeurs de  $n > 1$ , indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Le modèle de Freundlich est particulièrement utile pour décrire l'adsorption de polluants organiques, comme les hydrocarbures ou les pesticides, sur des matériaux carbonés [164]. Il est également utilisé pour modéliser l'adsorption de métaux lourds sur des adsorbants fonctionnalisés [165]. Cependant, le modèle de Freundlich est empirique et ne fournit pas d'interprétation physique claire des paramètres  $K_F$  et  $n$ . De plus, il ne prédit pas de capacité d'adsorption maximale, ce qui peut limiter son applicabilité à certains systèmes.

### I.3.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose un processus d'adsorption multicouche, où la chaleur d'adsorption des molécules sur chaque couche diminue linéairement avec la couverture [166]. Ce modèle permet également de définir les conditions thermodynamiques associées au processus d'adsorption. Cependant, il ne prend pas en compte les très faibles et très fortes concentrations [167]. La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation I.40.

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln (K_T C_e) \quad (I.40)$$

Où :

- ❖  $B_T$  : Constante de Temkin liée à la chaleur de biosorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
- ❖  $K_T$  : Constante isotherme de Temkin ( $\text{L.g}^{-1}$ )
- ❖  $R$  : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- ❖  $T$  : Température absolue (K)

- ❖  $C_e$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

La forme linéaire peut s'écrire (Equation I.41) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{I.41})$$

Où :

- ❖  $B_T = \frac{RT}{b}$
- ❖  $b$  : Constante liée à la chaleur de biosorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

Pour tracer la droite de Temkin, on représente  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$  :

- ❖ La pente de la droite permet de calculer  $b = \frac{RT}{\text{pente}}$ .
- ❖ L'ordonnée à l'origine permet de déterminer  $K_T = e^{\frac{(c.b)}{RT}}$

### I.3.4. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Proposée par Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller en 1938, est une extension du modèle de Langmuir qui permet de décrire l'adsorption en couches multiples. Ce modèle est couramment utilisé pour mesurer la surface spécifique des matériaux adsorbants [168]. Les hypothèses clés du modèle de BET incluent l'adsorption en couches multiples et une énergie d'adsorption similaire à celle de la condensation pour les couches supérieures. L'Équation (I.42) de BET est donnée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{C_{\text{BET}} \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C_{\text{BET}} - 1) \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad (\text{I.42})$$

Où :

- ❖  $q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $q_m$  : Capacité d'adsorption de la première couche ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $C_{\text{BET}}$  : Constante de BET, qui reflète l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant
- ❖  $P$  : Pression partielle de l'adsorbat
- ❖  $P_0$  : Pression de saturation de l'adsorbat

Le modèle de BET est principalement applicable à l'adsorption de gaz et peut ne pas être adapté à l'adsorption en solution. De plus, il suppose une énergie d'adsorption constante pour les couches supérieures, ce qui n'est pas toujours le cas.

Pour résumer, les isothermes de Langmuir, Freundlich et BET offrent des approches complémentaires pour décrire l'adsorption, chacune avec ses propres hypothèses, applications

et limites. Le choix du modèle dépend des caractéristiques du système étudié, notamment la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat et des conditions opératoires. Par exemple, le modèle de Langmuir est souvent utilisé pour l'adsorption de gaz et de polluants organiques sur des surfaces homogènes, tandis que le modèle de Freundlich est plus adapté aux systèmes hétérogènes et aux adsorbats multiples. Le modèle de BET, quant à lui, est principalement utilisé pour mesurer la surface spécifique des matériaux poreux et étudier l'adsorption de gaz.

### I.3.5. Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich [169] diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption. Elle est basée sur un principe cinétique supposant que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec la sorption, ce qui implique une adsorption en multicouche. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = (K_E q_m \frac{1}{q_m}) C_e \exp\left(-\frac{1}{q_m} q_e\right) \quad (I.43)$$

Où :

- ❖  $q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- ❖  $q_m$  : Capacité maximale d'adsorption d'Elovich ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $K_E$  : Constante d'équilibre de l'isotherme d'Elovich ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

La relation d'Elovich peut être linéarisée comme suit :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{1}{q_m} q_e \quad (I.44)$$

La capacité maximale d'adsorption d'Elovich ainsi que la constante d'équilibre peuvent être calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant  $\ln(q_e/C_e)$  en fonction de  $q_e$ . Le **Tableau I.6** présente une comparaison des principales isothermes.

**Tableau I.6** : Tableau comparatif des isothermes d'adsorption [162,168]

Modèle	Hypothèses clés	Applications typiques	Limites
Langmuir	- Surface homogène - Monocouche	- Adsorption de gaz - Polluants organiques	- Ne tient pas compte de l'hétérogénéité

Freundlich	- Surface hétérogène - Multicouche	- Polluants organiques - Métaux lourds	- Empirique, pas de capacité maximale
Temkin	- Adsorption multicouche - Diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec la couverture	- Adsorption de colorants et de métaux lourds	- Ne prend pas en compte les très faibles et très fortes concentrations
BET	- Multicouche - Energie de condensation	- Mesure de surface spécifique - Gaz	- Principalement pour les gaz
Elovich	- Surface hétérogène - Chimisorption	- Adsorption chimique sur surfaces hétérogènes - Colorants, composés organiques	- Valide principalement pour la chimisorption - Ne décrit pas directement l'effet de la concentration ou de la température

#### I.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est une étude essentielle pour comprendre la vitesse à laquelle un adsorbat se fixe à la surface d'un adsorbant. Cette vitesse dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature de l'adsorbat, les propriétés de l'adsorbant (comme sa surface spécifique et sa porosité), et les conditions opératoires (température, pH, concentration initiale, etc.). La cinétique d'adsorption est généralement décrite par des modèles mathématiques qui permettent de prédire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption et d'optimiser les procédés de traitement. Les modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

##### I.4.1. Le modèle de pseudo-premier ordre

Également appelé modèle de Lagergren, est l'un des modèles les plus anciens et les plus simples pour décrire la cinétique d'adsorption. Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre et la quantité fixée à un temps  $t$ . Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'Équation I.45 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.45})$$

Où :

- ❖  $\frac{dq_t}{dt}$  : Vitesse d'adsorption
- ❖  $k_1$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
- ❖  $q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $q_t$  : Quantité d'adsorbat fixée à un temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Après intégration, l'équation devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (\text{I.46})$$

Ce modèle présente certaines limites, il ne tient pas compte de la diffusion de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant, ce qui peut limiter sa précision pour des systèmes réels. De plus, il suppose que la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) est constante, ce qui n'est pas toujours le cas.

#### I.4.2. Le modèle de pseudo-second ordre

C'est un modèle plus récent et plus flexible qui suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre et la quantité fixée à un temps  $t$ . Le modèle de pseudo-second ordre est donné par l'Équation I.47 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.47})$$

Où :

- ❖  $k_2$  : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
- ❖  $q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ❖  $q_t$  : Quantité d'adsorbat fixée à un temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.48})$$

Ce modèle est applicable à l'adsorption de gaz, comme le  $\text{CO}_2$ , sur des matériaux poreux [170]. Cependant, il ne tient pas compte de la diffusion intra-particulaire, ce qui peut limiter sa précision pour des systèmes où la diffusion est un facteur limitant.

#### I.4.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Il est utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption dans des systèmes où la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant est le facteur limitant. Ce modèle suppose que la

vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant. Le modèle de diffusion intra-particulaire est donné par l'Équation I.49 :

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (\text{I.49})$$

Où :

- ❖  $k_{id}$  : Constante de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ )
- ❖  $C$  : Constante liée à la résistance à la diffusion à la surface

Ce modèle de diffusion intra-particulaire ne tient pas compte des autres étapes du processus d'adsorption, comme la fixation à la surface, ce qui peut limiter sa précision pour des systèmes complexes.

Pour résumer, les modèles de cinétique d'adsorption offrent des approches complémentaires pour décrire la vitesse d'adsorption, chacun avec ses propres hypothèses, applications et limites. Le choix du modèle dépend des caractéristiques du système étudié, notamment la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat et des conditions opératoires. Par exemple, le modèle de pseudo-premier ordre est souvent utilisé pour l'adsorption de polluants organiques sur des surfaces homogènes, tandis que le modèle de pseudo-second ordre est plus adapté aux systèmes hétérogènes et aux adsorbats multiples. Le modèle de diffusion intra-particulaire, quant à lui, est principalement utilisé pour décrire la diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant.

## I.5. Thermodynamique de l'adsorption

La thermodynamique de l'adsorption permet de comprendre les échanges d'énergie et les changements d'état qui se produisent lors du processus d'adsorption. Elle fournit des informations essentielles sur la spontanéité, la stabilité et l'efficacité du processus, en se basant sur des paramètres clés tels que l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales, comme les isothermes d'adsorption à différentes températures et permettent de caractériser le comportement thermodynamique du système adsorbat-adsorbant.

### I.5.1. L'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H$ )

C'est une mesure de la chaleur dégagée ou absorbée lors du processus d'adsorption. Elle reflète la force des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Une valeur négative ( $\Delta H < 0$ ) indique que le processus est exothermique, c'est-à-dire qu'il libère de l'énergie sous forme de chaleur. Cela est typique des processus d'adsorption physique, où les interactions sont faibles

(forces de Van der Waals ou liaisons hydrogène). Par exemple, l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur du charbon actif est souvent exothermique, avec des valeurs de  $\Delta H$  comprises entre -20 et -40 kJ/mol [171]. En revanche, une valeur positive ( $\Delta H > 0$ ) indique que le processus est endothermique, c'est-à-dire qu'il absorbe de l'énergie. Cela est plus rare en adsorption, mais peut se produire dans certains cas de chimisorption, où des liaisons chimiques fortes se forment entre l'adsorbat et l'adsorbant [172].

L'enthalpie d'adsorption peut être déterminée expérimentalement à l'aide de la relation de van't Hoff (Équation I.50).

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{I.50})$$

Où :

- ❖  $K_d$  : Constante d'équilibre d'adsorption (coefficient de distribution)
- ❖  $\Delta H$  : Enthalpie (J.mol<sup>-1</sup>)
- ❖  $\Delta S$  : Entropie (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- ❖  $R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- ❖  $T$  : Température absolue (K)

La constante d'équilibre d'adsorption représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :  $K_d = q_e/C_e$ . En traçant  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ , on peut déterminer  $\Delta H$  à partir de la pente de la droite.

### I.5.2. L'entropie ( $\Delta S$ )

C'est une mesure du désordre du système. Lors de l'adsorption, l'entropie du système diminue généralement, car les molécules d'adsorbat passent d'un état désordonné (en phase gazeuse ou liquide) à un état plus ordonné (fixé à la surface de l'adsorbant). Une valeur négative de  $\Delta S$  indique une diminution du désordre du système. Par exemple, l'adsorption de métaux lourds sur des matériaux carbonés fonctionnalisés montre souvent une diminution de l'entropie du système, car les ions métalliques se fixent de manière ordonnée à la surface [173]. Cependant, l'entropie de l'environnement peut augmenter si de la chaleur est libérée (dans le cas d'un processus exothermique). La variation d'entropie totale détermine si le processus est thermodynamiquement favorable. L'entropie d'adsorption peut être déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la relation de van't Hoff (Équation I.50).

### I.5.3. L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

C'est le paramètre clé pour déterminer la spontanéité du processus d'adsorption. Elle est donnée par l'Équation I.51 :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.51})$$

Où :

- ❖  $\Delta G$  : Energie libre de Gibbs ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
- ❖  $\Delta H$  : Enthalpie ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
- ❖  $\Delta S$  : Entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- ❖  $T$  : Température absolue (K)

Une valeur négative de  $\Delta G$  indique que le processus est spontané, tandis qu'une valeur positive indique qu'il est non spontané.

Cependant, la thermodynamique de l'adsorption présente certaines limites. Par exemple, les valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$  sont souvent déterminées à partir de modèles simplifiés, qui ne tiennent pas compte de la complexité des interactions adsorbat-adsorbant dans des systèmes réels. De plus, les conditions opératoires, comme le pH ou la présence d'autres ions, peuvent influencer les paramètres thermodynamiques, ce qui nécessite des études expérimentales approfondies pour chaque système spécifique [174].

### I.6. Paramètres influant sur l'adsorption

Les facteurs principaux qui influencent le phénomène d'adsorption peuvent être présentés comme suit :

- ❖ La structure poreuse et la surface spécifique
- ❖ Le pH
- ❖ La température
- ❖ La taille et la concentration du l'adsorbat
- ❖ La concentration de l'adsorbant
- ❖ Etc...

### I.6.1. La structure poreuse et la surface spécifique

L'adsorption étant un phénomène de surface, l'existence d'une structure poreuse joue un rôle essentiel dans l'efficacité des matériaux adsorbants. Les propriétés physiques de ces matériaux sont principalement liées à la nature et à la distribution de leur porosité. En général, un volume poreux élevé est associé à une capacité d'adsorption accrue [48]. En effet, la majeure partie de la surface active de l'adsorbant se trouve au sein des pores. Toutefois, la taille des pores constitue un facteur déterminant, car des pores trop étroits peuvent empêcher l'adsorption de certaines molécules dont la taille serait trop importante.

Selon la classification établie par l'UICPA, les pores sont répartis en trois catégories :

- ❖ **Macropores** :  $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- ❖ **Mésopores** :  $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- ❖ **Micropores** :  $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

La surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), correspond à la surface totale disponible par unité de masse de l'adsorbant. Elle prend en compte l'ensemble de la surface des particules, y compris la porosité ouverte. Ainsi, le calcul de la surface spécifique intègre la surface interne de tous les pores constituant le matériau adsorbant.

### I.6.2. Influence du pH

Le pH de la solution joue un rôle crucial, car il impacte à la fois la structure de l'adsorbant et la solubilité de l'adsorbat [49,50]. Il influence directement l'efficacité de l'adsorption en modifiant la distribution des charges à la surface de l'adsorbant, ce qui dépend de la composition chimique des matériaux utilisés et du procédé d'activation appliqué [51–53]. Par ailleurs, de nombreux composés organiques possèdent des caractéristiques d'acides ou de bases faibles, définies par leur pKa. Le pH détermine donc la forme moléculaire adoptée, qu'elle soit ionisée ou neutre et influence ainsi le processus d'adsorption.

Les recherches indiquent que l'adsorption atteint généralement son maximum lorsque le pH de la solution est proche du pKa de l'adsorbat [54]. Il est cependant important de distinguer le pH de la solution et celui à la surface de l'adsorbant, ce dernier étant généralement inférieur d'environ deux unités en raison de la présence de groupements fonctionnels tels que les carboxyles et les phénols [55]. Malgré son importance, le pH constitue une contrainte expérimentale puisqu'il ne peut être ajusté aisément. Certaines études rapportent que la

meilleure adsorption est obtenue pour des valeurs de pH comprises entre 4,0 et 7,1, selon l'adsorbant étudié [56].

### **I.6.3. Influence de la température**

La température constitue un paramètre clé dans le processus d'adsorption. Son impact varie en fonction de la nature du phénomène : lorsqu'il s'agit d'un processus exothermique, une élévation de la température entraîne généralement une réduction de l'efficacité d'adsorption. En revanche, pour un processus endothermique, une augmentation de la température favorise l'adsorption en améliorant la diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant. Afin de mieux appréhender les mécanismes impliqués, il est essentiel de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) aux différentes températures étudiées.

### **I.6.4. Influence de la taille et de la concentration de l'adsorbant**

La performance du processus d'adsorption est étroitement liée à la taille et à la concentration initiale de l'adsorbant. L'organisation des molécules à la surface du matériau adsorbant joue un rôle clé dans ce phénomène. Par exemple, dans des conditions de forte concentration, certains composés tels que les acides et les alcools à longue chaîne carbonée peuvent s'orienter verticalement et se fixer solidement sur le support via leurs groupements fonctionnels, respectivement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) [57]. Par ailleurs, pour qu'une molécule puisse pénétrer efficacement dans les pores de l'adsorbant et atteindre les sites actifs, sa taille doit être inférieure au diamètre des pores afin de permettre une diffusion rapide à travers la structure poreuse.

### **I.6.5. Influence de la concentration de l'adsorbant**

L'augmentation de la quantité d'adsorbant entraîne une diminution progressive de la vitesse, de la capacité et de l'énergie d'adsorption. Une fois l'adsorbant saturé, il devient nécessaire de le régénérer afin de restaurer son efficacité. Contrairement au processus d'adsorption, la désorption est favorisée par des températures élevées et de faibles concentrations en adsorbant.

## C. Couplage : adsorption / électrochimie

### I.1. Intérêt du couplage

Les procédés électrochimiques avancés se sont imposés comme des alternatives efficaces pour la dégradation des polluants organiques persistants, mais leur performance reste limitée lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations, en raison de contraintes diffusives et de coûts énergétiques élevés [122]. Pour pallier à cette contrainte, une stratégie efficace consiste à coupler l'adsorption et l'électrochimie. L'adsorption joue le rôle de préconcentration, en piégeant les polluants dilués sur des matériaux poreux tels que le charbon actif, les zéolithes, les bio-adsorbants ou encore des composites hybrides. L'étape suivante consiste en une oxydation électrochimique, où les polluants concentrés à la surface ou désorbés en solution sont dégradés in situ, souvent jusqu'à une minéralisation partielle [175]. Ce procédé hybride permet ainsi de surmonter les limites de l'électrochimie appliquée directement à des solutions très diluées, tout en réduisant les coûts liés au renouvellement des adsorbants [65].

### I.2. Principe et mécanismes du couplage

Le couplage adsorption/électrochimie repose sur une complémentarité fonctionnelle. D'une part, l'adsorption concentre les polluants à la surface du solide, rendant leur élimination ultérieure plus efficace. D'autre part, l'électrochimie produit à l'anode des oxydants puissants, notamment le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) adsorbé sur les électrodes de type « anodes non actives » comme le diamant dopé au bore (BDD), capables d'oxyder de manière non sélective une grande variété de contaminants [176]. Selon la nature de l'électrode, on distingue une oxydation directe (par transfert d'électrons entre l'anode et le polluant adsorbé) et une oxydation indirecte (via des médiateurs générés, tels que  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) [177].

Un avantage crucial du couplage est la régénération électrochimique in situ des adsorbants. Il a été montré que des bio-adsorbants bon marché, tels que la sciure de bois, peuvent être régénérés électrochimiquement après saturation par du phénol ou du bleu de méthylène, permettant des cycles d'adsorption/dégradation successifs sans perte significative de performance [178]. De plus, des études récentes ont mis en évidence que l'utilisation conjointe du charbon actif granulaire (GAC) et de l'électro-oxydation améliore significativement l'élimination de polluants persistants, tels que certains pesticides, par rapport à une électro-oxydation directe sans préconcentration [179].

### I.3. Défis et verrous technologiques

Malgré son efficacité en laboratoire, l'application à grande échelle du couplage adsorption/électrochimie reste confrontée à plusieurs défis technologiques. La durabilité des matériaux est un verrou majeur : les adsorbants peuvent subir un colmatage ou une perte de surface active, tandis que les électrodes doivent résister à des conditions sévères de potentiel et de génération d'oxydants [180]. Le choix des matériaux est donc déterminant : le diamant dopé au bore (BDD) est considéré comme la référence en raison de sa stabilité et de sa forte capacité de génération de HO<sup>•</sup>, mais son coût reste élevé. D'autres alternatives, comme les sous-oxydes de titane de type Magnéli (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>), offrent un compromis entre coût et performance [181].

Un second verrou concerne l'optimisation des paramètres opératoires (densité de courant, pH, temps de contact, agitation), qui influencent à la fois l'adsorption et la dégradation électrochimique. Des recherches récentes ont exploré le développement de réacteurs électrochimiques innovants, tels que les membranes électrochimiques réactives (REM), qui combinent transfert de masse, séparation membranaire et oxydation avancée [182].

Enfin, une meilleure compréhension des mécanismes interfaciaux entre polluant, adsorbant et électrode reste nécessaire. La question clé est de distinguer la part de désorption suivie de dégradation en solution, et celle d'une oxydation directe des molécules adsorbées à la surface [175]. Ces travaux sont essentiels pour concevoir des systèmes plus efficaces et mieux adaptés à une large gamme de polluants.

### I.4 Perspectives pour l'application industrielle

Pour une mise en œuvre industrielle, plusieurs pistes apparaissent prometteuses. Le développement de nouveaux adsorbants multifonctionnels, capables à la fois d'une forte adsorption et d'une activité électrocatalytique, pourrait réduire les pertes de performance au fil des cycles [183]. Parallèlement, l'intégration du couplage adsorption/électrochimie avec des sources d'énergie renouvelable (solaire, éolien) pourrait réduire les coûts énergétiques et l'empreinte carbone, augmentant ainsi la durabilité du procédé [184].

Ce couplage pourrait également trouver sa place comme étape de polissage dans un train de traitement hybride, combinant par exemple un prétraitement biologique ou physico-chimique, suivi du couplage adsorption/électrochimie, afin d'assurer une dépollution complète et économiquement viable [123]. Dans ce cadre, les perspectives sont particulièrement intéressantes pour le traitement des effluents dilués en composés organiques polaires tels que les pesticides ou les colorants, difficiles à éliminer par d'autres voies [145].

## Références bibliographiques

1. Ayral, C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat Université Paul Sabatier Toulouse, 2009.
2. Crini, G.; Badot, P.M. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*; Presses Univ. Franche-Comté: 2008.
3. Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Science of the total environment* **2004**, *333*, 37-58, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017>.
4. Kankou, M.O.S.A.O. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie: Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de doctorat Université de Limoges, 2004.
5. Arris, S. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat Université de Constantine, 2008.
6. Thomazeau, R. *Stations d'épuration: eaux potables, eaux usées: précis théorique et technologique*; Technique et Documentation: Paris 1981.
7. Al Mardini, F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat Université de Poitiers, France 2008.
8. Bouanimba, N. Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse. Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine, 2009.
9. Baghriche, O. Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine, 2005.
10. Benkhaya, S.; Mrabet, S.; El Harfi, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon* **2020**, *6*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
11. Vikrant, K.; Giri, B.S.; Raza, N.; Roy, K.; Kim, K.-H.; Rai, B.N.; Singh, R.S. Recent advancements in bioremediation of dye: current status and challenges. *Bioresource technology* **2018**, *253*, 355-367, doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>.
12. Alkan, M.; Çelikçapa, S.; Demirbaş, Ö.; Doğan, M. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes Pigments* **2005**, *65*, 251-259, doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.07.018>.
13. Subodh; Mogha, N.K.; Chaudhary, K.; Kumar, G.; Masram, D.T. Fur-imine-functionalized graphene oxide-immobilized copper oxide nanoparticle catalyst for the synthesis of xanthene derivatives. *ACS omega* **2018**, *3*, 16377-16385, doi:<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01781>.

14. Gregory, P. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of porphyrins phthalocyanines* **2012**, doi:[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200006/07\)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N).
15. Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon* **2019**, *5*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
16. Shore, J. *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties*, Second edition, Society of Dyers and Colourists ed.; Bradford, England, 2002; Volume 1.
17. Akhtar, Z.; Ali, S.I.; Farooq, M.; Zubair, S.; Parveen, R.; Khan, K.M. Application of Acid Dyes on Silk Fabric and Fastness Properties Part II. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2018**, *40*.
18. Umukoro, E.H.; Peleyeju, M.G.; Ngila, J.C.; Arotiba, O.A. Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag–Ag<sub>2</sub>O–ZnO nanostructures anchored on graphene oxide. *Solid State Sciences* **2016**, *51*, 66-73, doi:<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.015>.
19. Bentahar, S.; Dbik, A.; El Khomri, M.; El Messaoudi, N.; Lacherai, A. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development* **2018**, *6*, 255-262, doi:<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>.
20. Deghfel, N.; Benyahia, A.; Guerfi, K.; Errachid, A.; Belmokre, K. Étude comparative de l'adsorption d'un colorant de cuve sur différents adsorbants à base d'un matériau inorganique la Bentonite et l'argile de la région de M'sila. *Matériaux Techniques* **2017**, *105*, 405, doi: <https://doi.org/10.1051/mattech/2018023>
21. Zollinger, H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 3rd edition ed.; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, Germany, 2003.
22. Bouyakoub, A.Z.; Kacha, S.; Ouhib, R.; Bellebia, S.; Lartiges, B. Combined treatment of a textile effluent containing reactive dyes by coagulation-flocculation and electroflotation. *J. Water. Sci.* **2010**, *23*, 89-103, doi:<https://doi.org/10.7202/038927ar>.
23. Crine, M. *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement*; Editions CEBEDOC, Liège, Belgique: 1993; Volume 561.
24. Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis. *Organic biomolecular chemistry* **2013**, *11*, 1582-1593, doi:<https://doi.org/10.1039/C3OB27366K>.
25. Hazourli, S.; Boudiba, L.; Ziati, M. Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar, Annaba. *Larhyss Journal* **2007**, 45-55.
26. Mayet, J. *La pratique de l'eau*; Le Moniteur 2ème édition: Paris 1994.

27. Bordjiba, O.; Bekhouche, F.; Hassaine, A.; Djenidi, R. Impact de la pollution par les hydrocarbures sur la qualité des eaux usées dans la région de Skikda (Nord-Est Algérien). *European Journal of Scientific Research* **2009**, *26*, 87-97.
28. Duverneuil, P.; Fenouillet, B.; Chaffot, C. *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents: état de l'art; étude réalisée sous la direction et pour le compte de l'association RE. CO. RD; Technique & Documentation - Lavoisier: France 1997.*
29. Chapman, D.V. *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*; CRC Press: 2021.
30. Johnson, A.W. *Invitation à la chimie organique*; De Boeck Supérieur: 2002.
31. Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat Université Ibn Zohr d'Agadir, Maroc, 2008.
32. De Laat, J. Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains: interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat Université de Poitiers, 1988.
33. Porkodi, M.; Brahmane, M.P.; Pathan, M.A.; Poojary, N.; Singh, S.; Harshavarthini, M.; Nagpure, N. Indigo dyes: Toxicity, teratogenicity, and genotoxicity studies in zebrafish embryos. *Mutation Research-Genetic Toxicology Environmental Mutagenesis* **2024**, *896*, 503752, doi:<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2024.503752>.
34. Bendou, S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de magistère, Université M'hamed Boughara-Boumerdes, 2009.
35. Bera, S.; Sau, S.; Kumar, N.; Samanta, S.K. Structurally locked xanthene dye-stitched nanoporous organic polymers for efficient photooxidative reactions. *ACS Applied Nano Materials* **2023**, *7*, 529-538, doi:<https://doi.org/10.1021/acsnm.3c04715>.
36. Galdino, D.Y.T.; da Rocha Leódido, G.; Pavani, C.; Goncalves, L.M.; Bussadori, S.K.; Paschoal, M.A.B. Photodynamic optimization by combination of xanthene dyes on different forms of *Streptococcus mutans*: An in vitro study. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2021**, *33*, 102191, doi:<https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2021.102191>.
37. Karaman, O.; Alkan, G.A.; Kizilenis, C.; Akgul, C.C.; Gunbas, G. Xanthene dyes for cancer imaging and treatment: A material odyssey. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *475*, 214841, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214841>.
38. Muthuraman, G.; Teng, T.T. Extraction and recovery of rhodamine B, methyl violet and methylene blue from industrial wastewater using D2EHPA as an extractant. *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 841-846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.010>.
39. Bartasun, P.; Cieśliński, H.; Bujacz, A.; Wierzbicka-Woś, A.; Kur, J. A study on the interaction of rhodamine B with methylthioadenosine phosphorylase protein sourced from an Antarctic soil metagenomic library. *PLoS One* **2013**, *8*, e55697, doi:<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055697>.

40. Oplatowska, M.; Elliott, C.T. Development and validation of rapid disequilibrium enzyme-linked immunosorbent assays for the detection of Methyl Yellow and Rhodamine B dyes in foods. *Analyst* **2011**, *136*, 2403-2410, doi:<https://doi.org/10.1039/C0AN00934B>
41. Pratiwi, R.; Auliya As, N.N.; Yusar, R.F.; Shofwan, A.A.A. Analysis of prohibited and restricted ingredients in cosmetics. *J. Cosmetics* **2022**, *9*, 87, doi:<https://doi.org/10.3390/cosmetics9040087>.
42. Sigma-Aldrich Available online: <https://www.sigmaaldrich.com/TN/en/sds/sigma/r6626?userType=anonymous> (accessed on 24 november 2024).
43. Skjolding, L.M.; Dyhr, K.; Köppl, C.; McKnight, U.; Bauer-Gottwein, P.; Mayer, P.; Bjerg, P.; Baun, A. Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT. *J. Water Res.* **2021**, *197*, 117109, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117109>.
44. Yusuf, T.L.; Orimolade, B.O.; Masekela, D.; Mamba, B.; Mabuba, N. The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: A review. *J. RSC. Adv.* **2022**, *12*, 26176-26191, doi:<https://doi.org/10.1039/D2RA04236C>.
45. Martins, M.A.M.; Lima, N.; Silvestre, A.J.; Queiroz, M.J. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere* **2003**, *52*, 967-973, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00286-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00286-8).
46. Beccari, M.; Carucci, G.; Majone, M.; Torrisi, L. Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Environmental Technology* **1999**, *20*, 105-110, doi:<https://doi.org/10.1080/09593332008616799>.
47. Loehr, R. *Pollution control for agriculture*; Academic Press INC, New York 2012.
48. Walker, G.; Weatherley, L. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research* **1997**, *31*, 2093-2101, doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00039-0).
49. Cañizares, P.; Carmona, M.; Baraza, O.; Delgado, A.; Rodrigo, M.A. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *131*, 243-248, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037>.
50. Snyder, S.A.; Adham, S.; Redding, A.M.; Cannon, F.S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E.C.; Yoon, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **2007**, *202*, 156-181, doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>.
51. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology* **2001**, *77*, 247-255, doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).

52. Berenguer, R.; Marco-Lozar, J.; Quijada, C.; Cazorla-Amorós, D.; Morallón, E. Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon. *Energy fuels* **2010**, *24*, 3366-3372, doi:<https://doi.org/10.1021/ef901510c>.
53. Belaid, K.D.; Kacha, S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des Sciences de l'eau* **2011**, *24*, 131-144, doi:<https://doi.org/10.7202/1006107ar>
54. Deegan, A.; Shaik, B.; Nolan, K.; Urell, K.; Oelgemöller, M.; Tobin, J.; Morrissey, A. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science Technology* **2011**, *8*, 649-666, doi:<https://doi.org/10.1007/BF03326250>.
55. Hecini, L.; Achour, S. Élimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation. *Sciences & Technologie. B* **2010**, 35-40.
56. Debellefontaine, H.; Chakchouk, M.; Foussard, J.; Tissot, D.; Striolo, P. Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environmental pollution* **1996**, *92*, 155-164, doi:[https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00100-X).
57. Wang, Z.; Li, L.; Ariss, R.W.; Coburn, K.M.; Behbahani, M.; Xue, Z.; Seo, Y. The role of biofilms on the formation and decay of disinfection by-products in chlor(am)inated water distribution systems. *Science of The Total Environment* **2021**, *753*, 141606, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141606>.
58. Arena, F.; Di Chio, R.; Gumina, B.; Spadaro, L.; Trunfio, G. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *431*, 101-109, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.017>.
59. Nidheesh, P.V.; Gandhimathi, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination* **2012**, *299*, 1-15, doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>.
60. Lim, S.; Shi, J.L.; von Gunten, U.; McCurry, D.L. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research* **2022**, *213*, 118053, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>.
61. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment* **2011**, *409*, 4141-4166, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.
62. Ganiyu, S.O.; Martínez-Huitle, C.A.; Oturan, M.A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *27*, 100678, doi:<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>.
63. Nidheesh, P.V.; Ganiyu, S.O.; Martínez-Huitle, C.A.; Mousset, E.; Olvera-Vargas, H.; Trelu, C.; Zhou, M.; Oturan, M.A. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* **2023**, *53*, 887-913, doi:<https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>.

64. Wang, Q.; Liu, M.; Zhao, H.; Chen, Y.; Xiao, F.; Chu, W.; Zhao, G. Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 378, 122071, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122071>.
65. Martínez-Huitle, C.A.; Panizza, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, 11, 62-71, doi:<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>.
66. He, Y.; Lin, H.; Guo, Z.; Zhang, W.; Li, H.; Huang, W. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation Purification Technology* **2019**, 212, 802-821, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>.
67. da Silva, S.W.; Welter, J.B.; Albornoz, L.L.; Heberle, A.N.A.; Ferreira, J.Z.; Bernardes, A.M. Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: A review. *Current Pollution Reports* **2021**, 7, 146-159, doi:<https://doi.org/10.1007/s40726-021-00176-6>.
68. Priyadarshini, M.; Das, I.; Ghangrekar, M.M.; Blaney, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of environmental management* **2022**, 316, 115295, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
69. Naje, A.S.; Chelliapan, S.; Zakaria, Z.; Ajeel, M.A.; Alaba, P.A. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. *Reviews in Chemical Engineering* **2017**, 33, 263-292, doi:<https://doi.org/10.1515/revce-2016-0019>.
70. Das, P.P.; Sontakke, A.D.; Purkait, M.K. Electrocoagulation process for wastewater treatment: applications, challenges, and prospects. *Development in Wastewater Treatment Research Processes* **2023**, 23-48, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95684-0.00015-4>.
71. Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J.; Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal.B: Environ.* **2004**, 47, 219-256, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.
72. Bandara, J.; Morrison, C.; Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P. Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *Journal of Photochemistry Photobiology A: chemistry* **1996**, 99, 57-66, doi:[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04339-0](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04339-0).
73. Benitez, F.; Acero, J.; Real, F.; Rubio, F.; Leal, A. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research* **2001**, 35, 1338-1343, doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00364-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00364-X).
74. Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environmental Science Technology* **2000**, 34, 2162-2168, doi:<https://doi.org/10.1021/es991406i>.

75. De Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe (III)/UV, Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe (II) or Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* **1999**, *39*, 2693-2706, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00204-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00204-0).
76. Chiou, C.-S. Application of steel waste with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution. *Separation purification technology* **2007**, *55*, 110-116, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.006>.
77. Sørensen, M.; Frimmel, F.H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UVH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate. *Water Research* **1997**, *31*, 2885-2891, doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00143-7).
78. Duguet, J.; Anselme, C.; Mallevalle, J. New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water. *Water Supply* **1990**, *8*, 465-474.
79. Acero, J.L.; Haderlein, S.B.; Schmidt, T.C.; Suter, M.J.-F.; von Gunten, U. MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation. *Environmental science technology* **2001**, *35*, 4252-4259, doi:<https://doi.org/10.1021/es010044n>.
80. Liou, M.-J.; Lu, M.-C.; Chen, J.-N. Oxidation of TNT by photo-Fenton process. *Chemosphere* **2004**, *57*, 1107-1114, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.053>.
81. Machado, F.; Teixeira, A.; Ruotolo, L. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. *International Journal of Environmental Science Technology* **2023**, *20*, 13995-14032, doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-023-05015-3>.
82. Garcia, J.; Oliveira, J.; Silva, A.; Oliveira, C.; Nozaki, J.; De Souza, N. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Journal of hazardous materials* **2007**, *147*, 105-110, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.053>.
83. Lhomme, L.; Brosillon, S.; Wolbert, D. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO<sub>2</sub> coated media. *Chemosphere* **2008**, *70*, 381-386, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.004>.
84. Hoigné, J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Science Technology* **1997**, *35*, 1-8, doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00002-4).
85. Murati, M. Etude d'élimination de trois herbicides: Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012.

86. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today* **1999**, *53*, 51-59, doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
87. Crini, G.; Badot, P.M. *Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées*; Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon 2017.
88. Williams, J.A.; Cooper, W.J.; Mezyk, S.P.; Bartels, D.M. Absolute rate constants for the reaction of the hydrated electron, hydroxyl radical and hydrogen atom with chloroacetones in water. *Radiation Physics Chemistry* **2002**, *65*, 327-334, doi:[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00351-1](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00351-1).
89. Fenton, H.J.H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, *65*, 899-910, doi:<https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
90. Haber, F.; Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical Physical Sciences* **1934**, *147*, 332-351, doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>.
91. De Laat, J.; Legube, B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose' s organiques par Fe II/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Me' canismes re' actionnels et mode' lisation. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 263-268, doi:<https://doi.org/10.1039/A708335A>.
92. De Laat, J.; Le, G.T.; Legube, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* **2004**, *55*, 715-723, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021>.
93. López-Cueto, G.; Ostra, M.; Ubide, C.; Zuriarrain, J. Fenton's reagent for kinetic determinations. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *515*, 109-116, doi:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.012>.
94. Bray, W.C.; Gorin, M. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 2124-2125, doi:<https://doi.org/10.1021/ja01344a505>.
95. Oturan, M.A.; Oturan, N.; Aaron, J.-J. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique* **2004**, 57-64.
96. Sun, J.-H.; Sun, S.-P.; Fan, M.-H.; Guo, H.-Q.; Qiao, L.-P.; Sun, R.-X. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of hazardous materials* **2007**, *148*, 172-177, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.022>.
97. Boye, B.; Dieng, M.M.; Brillas, E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *557*, 135-146, doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00366-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00366-8).
98. Arnold, S.M.; Hickey, W.J.; Harris, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental science technology* **1995**, *29*, 2083-2089, doi:<https://doi.org/10.1021/es00008a030>.

99. Behnajady, M.; Modirshahla, N.; Ghanbary, F. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of hazardous materials* **2007**, *148*, 98-102, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.003>.
100. Krutzler, T.; Bauer, R. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere* **1999**, *38*, 2517-2532, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00460-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00460-3).
101. Santos, A.; Yustos, P.; Rodriguez, S.; Simon, E.; Garcia-Ochoa, F. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *146*, 595-601, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.061>.
102. Bautista, P.; Mohedano, A.; Gilarranz, M.; Casas, J.; Rodriguez, J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *143*, 128-134, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.004>.
103. Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* **1993**, *73*, 75-78, doi:[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80035-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80035-8).
104. Gulkaya, I.; Surucu, G.A.; Dilek, F.B. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *136*, 763-769, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.006>.
105. Rodriguez, M.; Abderrazik, N.B.; Contreras, S.; Chamarro, E.; Gimenez, J.; Esplugas, S. Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *37*, 131-137, doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00333-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00333-2).
106. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews* **1993**, *93*, 671-698, doi:<https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
107. Glaze, W.H.; Lay, Y.; Kang, J.-W. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1, 2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Industrial Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 2314-2323, doi:<https://doi.org/10.1021/ie00046a013>.
108. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today* **2009**, *147*, 1-59, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
109. Herrmann, J.M.; Guillard, C.; Arguello, M.; Agüera, A.; Tejedor, A.; Piedra, L.; Fernandez-Alba, A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today* **1999**, *54*, 353-367, doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00196-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00196-0).
110. Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *42*, 319-335, doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00266-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7).

111. Černigoj, U.; Štangar, U.L.; Trebše, P. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 229-238, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.014>.
112. Wu, J.J.; Wu, C.-C.; Ma, H.-W.; Chang, C.-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere* **2004**, *54*, 997-1003, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.006>.
113. Rosenfeldt, E.J.; Linden, K.G.; Canonica, S.; Von Gunten, U. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water research* **2006**, *40*, 3695-3704, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.008>.
114. Guittonneau, S.; De Laat, J.; Doré, M. Etude cinétique de la photodécomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation UV [Agrave] 253.7 nm. *Environmental technology* **1990**, *11*, 477-490, doi:<https://doi.org/10.1080/09593339009384888>.
115. Claus, H. Ozone generation by ultraviolet lamps. *Photochemistry photobiology* **2021**, *97*, 471-476, doi: <https://doi.org/10.1111/php.13391>.
116. Ragaini, V.; Selli, E.; Bianchi, C.L.; Pirola, C. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochemistry* **2001**, *8*, 251-258, doi:[https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00085-2).
117. Francony, A.; Petrier, C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry* **1996**, *3*, S77-S82, doi:[https://doi.org/10.1016/1350-1477\(96\)00010-1](https://doi.org/10.1016/1350-1477(96)00010-1).
118. Trellu, C.; Péchaud, Y.; Oturan, N.; Mousset, E.; Huguenot, D.; Van Hullebusch, E.D.; Esposito, G.; Oturan, M.A. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: mineralization efficiency and modelling. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *194*, 32-41, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.039>.
119. Oturan, M. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. *Journal of applied electrochemistry* **2000**, *30*, 475-482, doi:<https://doi.org/10.1023/A:1003994428571>.
120. Boye, B.; Dieng, M.M.; Brillas, E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science Technology* **2002**, *36*, 3030-3035, doi:<https://doi.org/10.1021/es0103391>.
121. Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Oturan, N.; Oturan, M. Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process. *Journal-societe chimique de Tunisie* **2006**, *8*, 223.
122. Panizza, M.; Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 6541-6569, doi:<https://doi.org/10.1021/cr9001319>.

123. Chaplin, B.P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes Impacts* **2014**, *16*, 1182-1203, doi:<https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>
124. Zwane, B.N.; Orimolade, B.O.; Koiki, B.A.; Mabuba, N.; Gomri, C.; Petit, E.; Bonniol, V.; Lesage, G.; Rivallin, M.; Cretin, M. Combined electro-Fenton and anodic oxidation processes at a sub-stoichiometric titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) ceramic electrode for the degradation of tetracycline in water. *Water* **2021**, *13*, 2772, doi:<https://doi.org/10.3390/w13192772>.
125. Panizza, M.; Brillas, E.; Comninellis, C. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Manage.* **2008**, *18*, 139-153.
126. Ganiyu, S.O.; Oturan, N.; Raffy, S.; Esposito, G.; Van Hullebusch, E.D.; Cretin, M.; Oturan, M.A. Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-Fenton degradation of the beta-blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. *Electrochim. Acta* **2017**, *242*, 344-354, doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.047>.
127. Yang, Y. Recent advances in the electrochemical oxidation water treatment: Spotlight on byproduct control. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2020**, *14*, 85, doi:<https://doi.org/10.1007/s11783-020-1264-7>.
128. Oturan, M.A.; Oturan, N.; Lahitte, C.; Trevin, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *507*, 96-102, doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00369-2).
129. Oturan, M.A.; Peirotten, J.; Chartrin, P.; Acher, A.J. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Science Technology* **2000**, *34*, 3474-3479, doi:<https://doi.org/10.1021/es990901b>.
130. Oturan, M.A.; Pinson, J.; Deprez, D.; Terlain, B. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals. *New journal of chemistry* **1992**, *16*, 705-710.
131. Oturan, M.A.; Pinson, J. Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomer distribution. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 13948-13954, doi:<https://doi.org/10.1021/j100038a029>.
132. Do, J.; Chen, C. In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *Journal of applied electrochemistry* **1994**, *24*, 936-942, doi:<https://doi.org/10.1007/BF00348785>.
133. Brillas, E.; Boye, B.; Dieng, M.M. Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen-diffusion cathode. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, E148, doi:<http://doi.org/10.1149/1.1543950>.

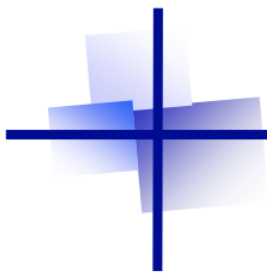
134. Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; Dominguez, J.R.; Peres, J.A. Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. *Chemosphere* **2001**, *42*, 351-359, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00136-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00136-3).
135. Grimm, J.; Bessarabov, D.; Sanderson, R. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* **1998**, *115*, 285-294, doi:[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00047-2).
136. Kesraoui-Abdessalem, A. Degradation of pesticides chlortoluron, carbofuran and bentazone in aqueous medium by advanced oxidation processes. Doctoral thesis, University of Paris-Est-Marne-la-Vallée, France, 2008.
137. De Francesco, M.; Costamagna, P. On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water. *Journal of cleaner production* **2004**, *12*, 159-163, doi:[https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00191-9).
138. Chen, J.; Liu, M.; Zhang, J.; Xian, Y.; Jin, L. Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions. *Chemosphere* **2003**, *53*, 1131-1136, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00581-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00581-2).
139. Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'atrazine par les systèmes Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe (III)/Cu (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Revue des sciences de l'eau* **1999**, *12*, 713-728, doi:<https://doi.org/10.7202/705374ar>
140. Guivarch, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
141. Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Assabbane, A.; Addi, E.H.A.; Hamdani, M. Advanced oxidation of reactive yellow 17 dye: a comparison between Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, anodic oxidation and heterogeneous photocatalysis processes. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2018**, *36*, 163-178, doi:<http://doi.org/10.4152/pea.201803163>.
142. Özcan, A.; Şahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *153*, 718-727, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.015>.
143. Hammami, S.; Oturan, N.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Oturan, M.A. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: application of the experimental design methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *610*, 75-84, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.004>.
144. Brillas, E.; Garcia-Segura, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Separation Purification Technology* **2020**, *237*, 116337, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>.

145. Oturan, M.A.; Aaron, J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *44*, 2577-2641, doi:<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
146. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6570-6631, doi:<https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
147. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 6570-6631, doi:<https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
148. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*; Academic press: 2013.
149. Wang, S.; Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal* **2010**, *156*, 11-24, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
150. Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption*; CRC press: Boca Raton, 2005.
151. Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters* **2019**, *17*, 145-155, doi:<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
152. Marsh, H.; Reinoso, F.R. *Activated carbon*; Elsevier, Amsterdam London 2006.
153. Safarpour, M.; Khataee, A. Graphene-based materials for water purification. *Nanoscale materials in water purification* **2019**, 383-430, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00021-5>.
154. Yakout, S.; El-Deen, G.S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry* **2016**, *9*, S1155-S1162, doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
155. Do, D.D. *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)*; Scientific, W., Ed.; World Scientific: 1998; Volume 2.
156. Sumida, K.; Rogow, D.L.; Mason, J.A.; McDonald, T.M.; Bloch, E.D.; Herm, Z.R.; Bae, T.-H.; Long, J.R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 724-781, doi:<https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
157. Yang, R. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. **2003**.
158. Pellenz, L.; da Silva, L.J.; Mazur, L.P.; de Figueiredo, G.M.; Borba, F.H.; de Souza, A.A.U.; de Souza, S.M.G.U.; da Silva, A. Functionalization of graphene with nitrogen-based groups for water purification via adsorption: A review. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *48*, 102873, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102873>.

159. Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews* **1997**, *97*, 2373-2420, doi:<https://doi.org/10.1021/cr960406n>.
160. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* **1918**, *40*, 1361-1403, doi:<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
161. Liu, Y.; Wang, Z.U.; Zhou, H.C. Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks. *Greenhouse Gases: Science Technology* **2012**, *2*, 239-259, doi:<https://doi.org/10.1002/ghg.1296>.
162. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* **2010**, *156*, 2-10, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
163. Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1907**, *57*, 385-470, doi:<https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
164. Alhogbi, B.G.; Altayeb, S.; Bahaidarah, E.A.; Zawrah, M.F. Removal of anionic and cationic dyes from wastewater using activated carbon from palm tree fiber waste. *Processes* **2021**, *9*, 416, doi:<https://doi.org/10.3390/pr9030416>.
165. Zhang, M.; Cui, J.; Lu, T.; Tang, G.; Wu, S.; Ma, W.; Huang, C. Robust, functionalized reduced graphene-based nanofibrous membrane for contaminated water purification. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 126347, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126347>.
166. Johnson, R.D.; Arnold, F.H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta -Protein Structure Molecular Enzymology* **1995**, *1247*, 293-297, doi:[https://doi.org/10.1016/0167-4838\(95\)00006-G](https://doi.org/10.1016/0167-4838(95)00006-G).
167. Kalam, S.; Abu-Khamsin, S.A.; Kamal, M.S.; Patil, S. Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS omega* **2021**, *6*, 32342-32348, doi:<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>.
168. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **1938**, *60*, 309-319, doi:<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
169. Aharoni, C.; Ungarish, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1977**, *73*, 456-464, doi:<https://doi.org/10.1039/F19777300456>.
170. Dawood, S.; Sen, T.K.; Phan, C. Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, Soil Pollution* **2014**, *225*, 1-16, doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1818-4>.

171. Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S.D.; Cairns, A.J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation. *Nature* **2013**, *495*, 80-84, doi:<https://doi.org/10.1038/nature11893>.
172. Lively, R.P.; Realff, M.J.J.A.J. On thermodynamic separation efficiency: Adsorption processes. **2016**, *62*, 3699-3705.
173. Abdulkareem, A.S.; Hamzat, W.A.; Tijani, J.O.; Egbosiuba, T.C.; Mustapha, S.; Abubakre, O.K.; Okafor, B.O.; Babayemi, A.K. Isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism of metal ions adsorption from electroplating wastewater using treated and functionalized carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11*, 109180, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109180>.
174. Saha, P.; Chowdhury, S. Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics* **2011**, *16*, 349-364.
175. Muñoz-Morales, M.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Rodrigo, M.A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. *Journal of Environmental Management* **2020**, *262*, 110364, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110364>.
176. Brosler, P.; Girão, A.V.; Silva, R.F.; Tedim, J.; Oliveira, F. In-house vs. commercial boron-doped diamond electrodes for electrochemical degradation of water pollutants: A critical review. *Frontiers in Materials* **2023**, *10*, 1020649, doi:<https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1020649>.
177. Fu, R.; Zhang, P.-S.; Jiang, Y.-X.; Sun, L.; Sun, X.-H. Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. *Chemosphere* **2023**, *311*, 136993, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>.
178. Karime, I.B.; Serrano, K.G.; Abdelhedi, R. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat en Génie des procédés et de l'environnement, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 2015.
179. Norra, G.-F.; Radjenovic, J. Removal of persistent organic contaminants from wastewater using a hybrid electrochemical-granular activated carbon (GAC) system. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *415*, 125557, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125557>.
180. Radjenovic, J.; Sedlak, D.L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environmental science technology* **2015**, *49*, 11292-11302, doi:<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>.
181. Wu, X.; Wang, H.; Wang, Y. A review: Synthesis and applications of titanium sub-oxides. *Materials* **2023**, *16*, 6874, doi:<https://doi.org/10.3390/ma16216874>.

182. Trellu, C.; Coetsier, C.; Rouch, J.-C.; Esmilaire, R.; Rivallin, M.; Cretin, M.; Causserand, C. Mineralization of organic pollutants by anodic oxidation using reactive electrochemical membrane synthesized from carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub>. *Water research* **2018**, *131*, 310-319, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.070>.
183. Ali, I.; Mbianda, X.; Burakov, A.; Galunin, E.; Burakova, I.; Mkrtchyan, E.; Tkachev, A.; Grachev, V. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environment international* **2019**, *127*, 160-180, doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029>.
184. Ganiyu, S.O.; Martinez-Huitle, C.A.; Rodrigo, M.A.J.A.C.B.E. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications. **2020**, *270*, 118857.



---

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODES**

Ce chapitre présente les matériels et méthodes utilisés pour étudier l'élimination de la Rhodamine B, un colorant synthétique choisi comme polluant modèle. L'étude s'appuie sur deux matériaux carbonés aux propriétés distinctes, le feutre de carbone et le charbon actif (disque Brita®), dont les caractéristiques physico-chimiques et structurales ont été approfondies par diverses techniques d'analyse. Les protocoles expérimentaux détaillés ici couvrent les processus d'adsorption, de dégradation électrochimique (Oxydation Anodique et Électro-Fenton) ainsi que leur couplage, complétés par un suivi analytique rigoureux de la dégradation, de la minéralisation et de la toxicité des solutions traitées.

## **II.1. Matériaux carbonés utilisés**

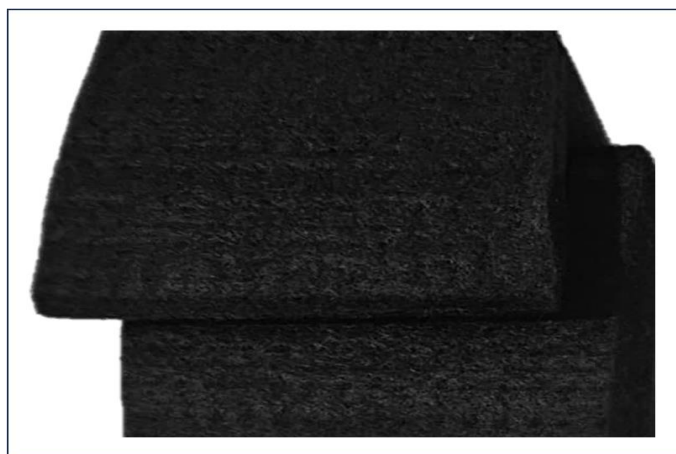
Deux matériaux carbonés ont été employés dans cette étude pour l'adsorption et la dégradation électrochimique du colorant : le feutre de carbone (FC) et le disque Brita® constitué de charbon actif. Leur choix repose sur leurs propriétés physico-chimiques distinctes : le FC est reconnu pour sa conductivité élevée et sa structure tridimensionnelle favorisant les transferts électroniques, tandis que le disque Brita®, à base de charbon actif, présente une surface spécifique importante et une forte capacité d'adsorption. Ces matériaux ont été préalablement nettoyés avant leur utilisation afin d'assurer des conditions expérimentales reproductibles.

### **II.1.1. Feutre de carbone (FC)**

Le feutre de carbone est un matériau constitué de fibres de carbone entrelacées, formant une structure poreuse (**Figure II.1**). Ce type de matériau peut être transformé en fibres de carbone activées (FCA) après une étape d'activation thermique qui développe un réseau microporeux et mésoporeux, conférant ainsi une surface spécifique élevée et de bonnes propriétés adsorbantes [1].

Dans ce travail, le feutre de carbone a été utilisé tel que fourni par le fabricant (Thermo Fisher Scientific, GmbH-Alfa Aesar, Allemagne) sans activation préalable.

Grâce à ses propriétés de conductivité électrique et de stabilité chimique, le feutre de carbone est particulièrement intéressant pour mettre en œuvre le procédé électro-Fenton sans adsorption préalable. Dans le cadre de ce travail, il a donc été employé comme cathode dans les expériences électrochimiques, où son rôle est de servir de substrat conducteur et non d'adsorbant.



**Figure II.1.** Feutre de carbone (FC)

### II.1.2. Charbon actif (Disque Brita®)

Le disque Brita® est un matériau commercial à base de charbon actif élaboré à partir d'écorces naturelles de noix de coco (Brita® SE, Taunusstein, Allemagne), utilisé principalement dans les filtres domestiques pour la purification de l'eau (**Figure II.2**). Il se présente sous la forme de disques compacts de couleur noire, faciles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs expérimentaux.

Contrairement au feutre de carbone utilisé sans activation, le disque Brita® possède une structure poreuse développée qui lui confère une capacité d'adsorption notable. Dans ce travail, il a été retenu comme adsorbant principal pour l'étude de l'élimination du colorant. Sa porosité, issue du processus d'activation appliqué lors de sa fabrication, permet une interaction efficace avec les molécules organiques, favorisant leur rétention dans le réseau carboné.

Outre son rôle d'adsorbant, le disque Brita® présente également une bonne conductivité électrique et une stabilité en solution aqueuse. Ces propriétés en font un matériau adapté non seulement à l'adsorption, mais aussi à une utilisation comme cathode dans les expériences de couplage adsorption/électrochimie. Il occupe ainsi une double fonction dans ce travail : support d'adsorption et électrode (cathode).



**Figure II.2 :** Charbon actif (Disque Brita®)

## II.2. Electrodes et supports conducteurs

Quatre types de matériaux conducteurs ont ainsi été employés dans ce travail : le feutre de carbone (FC), les disques de charbon actif (type Brita®) en tant que cathode, le titane platiné (Ti/Pt) et le dioxyde de titane Magnéli ( $Ti_4O_7$ ) comme anode.

Dans les premières expériences électrochimiques, le FC a été soumis à un protocole de nettoyage rigoureux : immersion dans de l'éthanol absolu (99 %) et passage dans un bain à ultrasons pendant deux heures, suivi de rinçages successifs à l'eau déionisée sous ultrasons. Le séchage a été réalisé à 60 °C pendant 24 h dans une étuve, puis les électrodes ont été conservées à température ambiante jusqu'à leur réutilisation.

Les disques de charbon actif ont été utilisés à la fois comme matériau adsorbant et comme cathode dans les expériences de couplage adsorption/électrochimie. Afin d'assurer une surface propre et réactive, un protocole de nettoyage en plusieurs étapes a été appliqué : immersion dans de l'eau déionisée sous ultrasons pendant une heure, agitation magnétique supplémentaire d'une heure, traitement dans l'éthanol absolu pendant deux heures sous agitation, rinçages répétés à l'eau ultrapure, immersion prolongée (24h) dans l'eau, puis séchage à 30 °C pendant deux heures. Après refroidissement, les disques ont été pesés et stockés dans des conditions propres avant utilisation.

Les anodes en titane platiné (Ti/Pt, METAKEM, Allemagne) et en  $Ti_4O_7$  (Saint-Gobain Coating Solutions, Avignon, France) ont été intégrées dans les procédés électrochimiques. L'anode en titane platiné est constituée d'une grille de titane d'ouverture 5 mm avec un dépôt de platine ( $50 \text{ g.m}^{-2}$ ). L'anode de  $Ti_4O_7$  est constituée de la même grille substrat en titane (ouverture 5 mm) mais sur laquelle la société Saint Gobain Coating Solutions a déposé par

plasma une couche de 300 microns d'épaisseur de l'oxyde de titane sous-stœchiométrique. La caractérisation structurale de cette électrode est détaillée dans la section III de ce chapitre. Afin de garantir une surface active exempte de contaminants, elles ont été nettoyées par ultrasons successivement dans l'eau déionisée (10 min), puis dans l'éthanol absolu (10 min), suivis d'un rinçage intensif à l'eau déionisée.

Ces protocoles de préparation ont permis d'obtenir des électrodes propres, assurant ainsi la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus dans les différentes études (électrochimie, adsorption et couplage adsorption/électrochimie).

### II.3. Polluant modèle

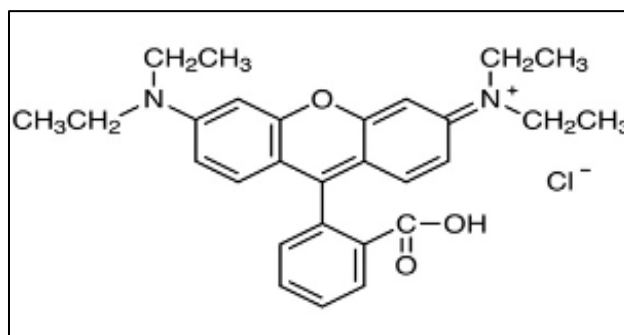
La Rhodamine B (RhB) (Thermo Scientific, USA, > 98 %) est un colorant synthétique de la famille des xanthènes, dont les propriétés physico-chimiques particulières en font un composé d'intérêt tant pour les applications industrielles que pour les études environnementales contemporaines, où elle est fréquemment employée comme polluant modèle. Afin de mieux comprendre son comportement dans différents milieux et son impact, une caractérisation précise de ses propriétés est essentielle. Sa forte hydrosolubilité, sa stabilité chimique élevée et sa structure ionique influencent directement sa mobilité, sa persistance dans l'environnement et sa toxicité. Le **Tableau II.1** ci-dessous résume ces propriétés clés, offrant une vue d'ensemble synthétique des paramètres fondamentaux à considérer dans cette étude.

**Tableau II.1** : Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B [2,3]

Caractéristiques		Description
	Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
	Nom de l'UICPA	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-3,6-bis(diéthylamino)xanthylium
	Masse molaire	479,01 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Physiques</b>	Aspect	Poudre cristalline de couleur verte
	Solubilité	50 g.L <sup>-1</sup> à 20 °C dans l'eau
	Point de fusion	Environ 210 - 211 °C
	Absorption maximale ( $\lambda_{max}$ )	546 - 556 nm

	Structure chimique	Composé organique de la famille des xanthènes
	Groupes fonctionnels	Xanthène, amine III et IV, carboxyle aromatique
	pKa	3,7 – 4,2
<b>Chimiques</b>	Stabilité	Relativement stable à la lumière, mais peut se dégrader sous UV intense
	Toxicité	Toxique, cancérigène, nocif pour les organismes aquatiques
	Utilisations	Colorant textile, marqueur biologique, traceur fluorescent en hydrologie

La structure de la RhB comprend un noyau central xanthène, qui constitue le groupe chromophore responsable de sa couleur et de ses propriétés de fluorescence, ainsi que deux groupes diéthylamino ( $-N(C_2H_5)_2$ ) portant la charge positive (solubilité dans l'eau améliorée), ainsi qu'un groupe carboxyle ( $-COOH$ ) aromatique conférant un caractère amphotère à la molécule. Ce caractère amphotère permet à la RhB d'établir différentes interactions avec les surfaces adsorbantes, qui peuvent être modulées par le pH et la charge de surface de l'adsorbant (Figure II.3).



**Figure II.3** : Structure moléculaire de la Rhodamine B, sous forme de sel de Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-3,6-bis(diéthylamino)xanthylum]

#### II.4. Produits chimiques et souches bactériennes

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique, garantissant une pureté et une fiabilité élevées pour les procédures expérimentales : Sulfate de sodium anhydre ( $Na_2SO_4$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Allemagne), sulfate de fer (II) heptahydraté ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Allemagne) et acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , 95 - 98 %, Sigma-Aldrich, Allemagne).

labkem, Espagne). Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau ultrapure (18 M $\Omega$ .cm) produite avec un système MilliQ.

L'étalon COT de 1 000 mg.L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, Allemagne) et l'hydrogénocarbonate de sodium (99,5 %, ACS) ont été utilisés pour réaliser les courbes d'étalonnage du carbone organique total.

La souche bactérienne de *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 impliquée dans les tests de toxicité provenait de Hach Lange GmbH, Allemagne. Une solution d'ajustement osmotique (eau MilliQ avec 22 % de NaCl) et un diluant (eau MilliQ avec 2 % de NaCl) ont été utilisés pour la préparation des solutions bactériennes. Les principales caractéristiques des produits chimiques employés sont résumées dans le **Tableau II.2** :

**Tableau II.2** : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produits	Formule/Référence	Pureté/Spécifications	Usage dans l'étude
<b>Produits chimiques</b>			
Rhodamine B (RhB)	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 98%	
Sulfate de sodium anhydre	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≥ 99 %	Procédures expérimentales
Sulfate de fer (II) heptahydraté	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 - 98 %	
Étalon COT	/	1 000 mg.L <sup>-1</sup>	
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	99,5 % (ACS)	Étalonnage de l'analyseur COT
<b>Produit biologique</b>			
Souche bactérienne	<i>Vibrio fischeri</i> NRRL B-11177	/	Tests de toxicité (Microtox)

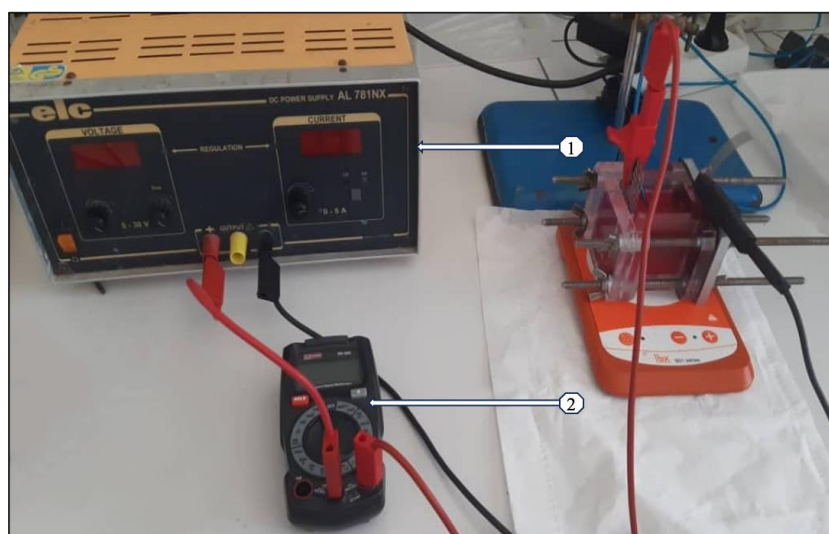
Solvants et solutions			
Eau ultrapure Milli-Q	H <sub>2</sub> O	18 MΩ·cm	Préparation des solutions
Solution ajustement osmotique	Eau Milli-Q + 22% NaCl	/	Tests de toxicité
Diluant	Eau Milli-Q + 2% NaCl	/	

## II.5. Étude de l'élimination de la RhB sur Feutre de Carbone (FC)

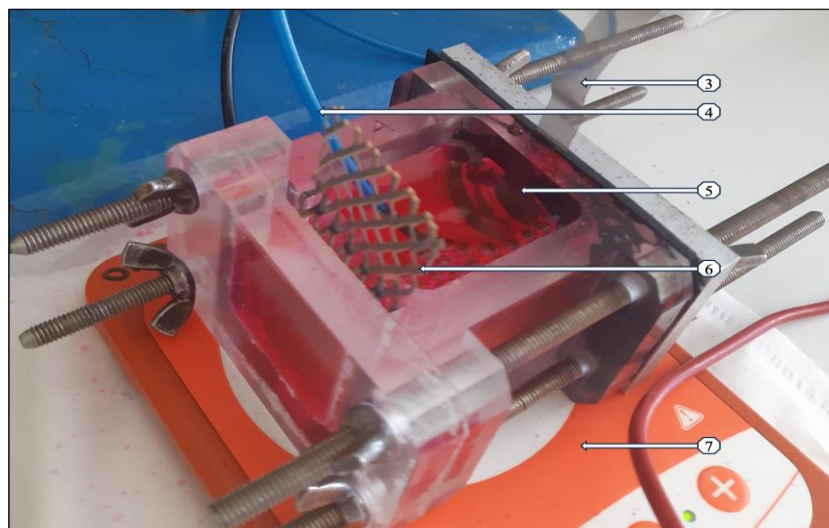
Avant la mise en œuvre des différentes expériences de dégradation du colorant RhB, un soin particulier a été apporté à la préparation des matériaux électrodes. Le FC, servant de cathode, a été préparé selon le protocole décrit en « section II.2 », afin de garantir des conditions expérimentales fiables et reproductibles.

### II.5.1. Dégradation électrochimique de la RhB sur FC

Les expériences ont été réalisées dans un système de cellule électrochimique non divisée à deux électrodes, d'un volume total de 90 mL. La cathode était constituée de FC, tandis que l'anode variait en fonction du procédé : une électrode de Ti/Pt pour l'électro-Fenton (EF) et une anode en Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (électrode céramique à base de Magnéli) pour l'oxydation anodique (OA) et le couplage EF/OA. Les deux électrodes étaient disposées en alignement parallèle afin de garantir une répartition homogène du courant. Le dispositif expérimental est présenté dans la **Figure II.4 (a et b)**.



**Figure II.4.a :** (1) Alimentation électrique ; (2) Multimètre



**Figure II.4.b :** (3) Contacteur en nickel ; (4) Air comprimé/O<sub>2</sub> ; (5) Cathode ; (6) Anode ; (7) Agitateur magnétique

Chaque essai a été conduit avec 80 mL d'une solution aqueuse de RhB à deux concentrations différentes : 0,1 mM (47,901 mg.L<sup>-1</sup>) et 0,01 mM (4,7901 mg.L<sup>-1</sup>), contenant 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support. Pour les procédés EF et EF/OA, du FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O a été ajouté comme catalyseur à une concentration de 0,2 mM [4]. Le pH initial de la solution a été ajusté à la valeur optimale de 3,0 [5] à l'aide d'un pH-mètre (PHM210 MeterLab, Radiometer Analytical) et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En effet, il est largement reconnu que l'électrolyse homogène conventionnelle est favorisée en milieu acide (pH 2,0 – 4,0) [5,6], ce qui permet d'optimiser la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de stabiliser le Fe<sup>2+</sup> et d'accroître l'activité oxydante du couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ HO<sup>•</sup>. Le fonctionnement à pH proche de la neutralité demeure un défi, et fait actuellement l'objet de nombreuses recherches, notamment via la modification des cathodes ou l'utilisation d'agents chélateurs [7,8].

Les électrolyses ont été effectuées sous différentes densités de courant (10, 20, 30, 40 et 50 mA.cm<sup>-2</sup>), appliquées au moyen d'une alimentation électrique continue (ELC DC AL 781NX, ELC, Annecy, France). Afin d'assurer un transfert de masse efficace, la solution était constamment agitée par un barreau magnétique. Par ailleurs, pour améliorer la dissolution de l'oxygène et sa réduction ultérieure en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un flux d'air comprimé/d'oxygène a été injecté dans le réacteur (procédés EF et EF/OA), tandis qu'un flux d'azote (N<sub>2</sub>) était utilisé pour les essais d'OA. L'injection gazeuse débutait 15 minutes avant la mise sous courant afin de garantir la saturation adéquate du milieu.

L'efficacité des procédés électrochimiques mis en œuvre (OA, EF, EF/OA) est gouvernée par plusieurs paramètres opératoires critiques. Parmi ceux-ci figurent le pH initial,

la nature et la concentration de l'électrolyte support, ainsi que la concentration en catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Les performances sont également contrôlées par des facteurs électrochimiques tels que la densité de courant et la nature des électrodes, qui déterminent *in fine* la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la cathode (EF et EF/OA) et l'efficacité de la génération des radicaux hydroxyles [9-11].

### II.5.2. Adsorption de la RhB sur FC

L'adsorption de la RhB sur le FC a été étudiée indépendamment de tout processus électrochimique afin d'évaluer la capacité intrinsèque du feutre de carbone à piéger le colorant. Aucun courant n'a été appliqué et seul le FC a été utilisé comme adsorbant.

Les expériences ont été conduites avec 80 mL de solution de RhB à une concentration initiale de 0,01 mM, préparée dans l'électrolyte support constitué de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le pH de la solution a été ajusté à 3,0 à l'aide d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), conformément aux conditions : - qui favorisent l'interaction entre la surface du FC et les molécules de RhB et - d'utilisation du FC en tant que cathode dans les procédés électrochimiques étudiés.

Cette approche fournit une base de comparaison essentielle pour évaluer l'effet spécifique et complémentaire des procédés électrochimiques (EF, OA et EF/OA) sur l'élimination de la RhB.

### II.5.3. Couplage adsorption/ dégradation électrochimique sur FC

A la fin du processus d'adsorption décrit précédemment au §II.5.2 (sur la solution de RhB de concentration initiale de 0,01 ou 0,1 mM, préparée avec du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) comme électrolyte support, à pH 3 ajusté et contrôlé), du sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a été introduit comme catalyseur à une concentration de 0,2 mM, et le montage électrochimique (type EF) a été mis en place en connectant le feutre de carbone comme cathode et le Ti/Pt comme anode à une alimentation électrique continue (Générateur de courant : Aim-TTi EX752M, Royaume-Uni). Ces expériences ont été menées à température ambiante, sous agitation constante et un bullage d'air comprimé a été appliqué pour optimiser le transfert de masse et la dissolution de l'oxygène, avant et pendant l'application d'une densité de courant constante ( $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

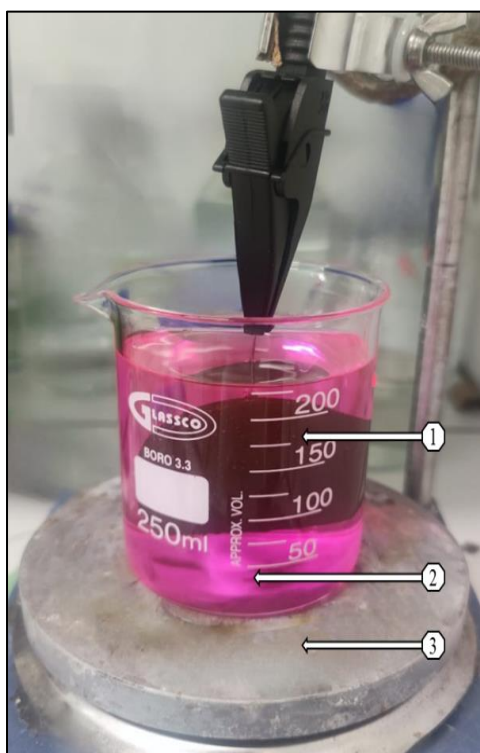
### II.6. Étude de l'élimination de la RhB sur charbon actif (Disque Brita®)

Tout comme pour le FC, le disque Brita® a été soumis à une étape de nettoyage préalable avant chaque utilisation afin d'éliminer d'éventuelles impuretés et d'assurer des

conditions expérimentales reproductibles. Cette préparation a été détaillée dans la « section II.2 ».

### II.6.1. Adsorption sur le charbon actif

L'étude de l'adsorption de la RhB sur le disque Brita® a été réalisée dans des conditions contrôlées afin d'évaluer l'influence de différents paramètres sur le processus. Les expériences ont été conduites avec deux concentrations initiales de RhB : 0,1 mM (47,901 mg.L<sup>-1</sup>) et 0,01 mM (4,7901 mg.L<sup>-1</sup>). Le disque Brita® utilisé comme adsorbant, a été placé au centre du bécher pour garantir une interaction homogène avec la solution. Un barreau magnétique a été utilisé pour maintenir une agitation continue, favorisant un contact optimal entre les molécules de RhB et la surface de l'adsorbant (**Figure II.5**). Cette étude a porté sur plusieurs aspects : l'effet du temps de contact, l'influence du pH de la solution (variant de 3 à 8), ainsi que l'impact de la concentration, la cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption.



**Figure II.5.** Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption : (1) Adsorbant ; (2) Barreau magnétique ; (3) Agitateur magnétique

#### II.6.1.1. Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

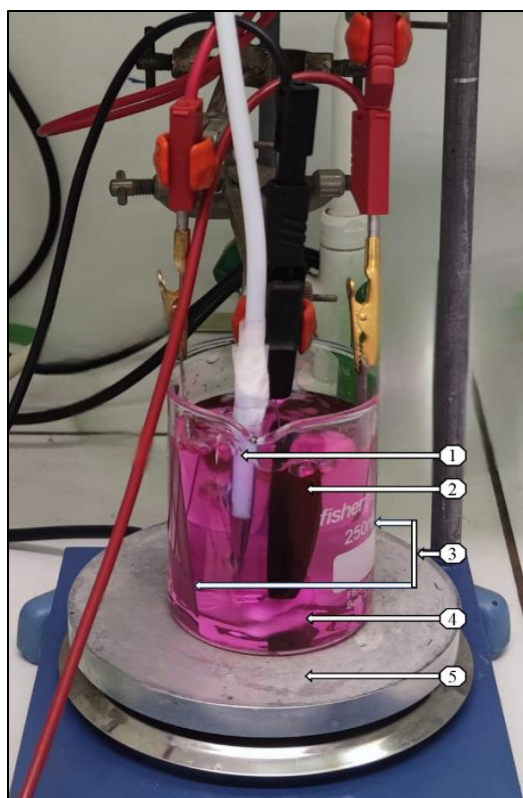
Le pH<sub>pzc</sub> est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau [12,13].

Des solutions aqueuses de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50 mM) sont préparées dans des béchers individuels préalablement nettoyés. Le pH initial de chaque solution est ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 10 par addition progressive de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{NaOH}$ . Un disque Brita®, préalablement pesé, est immergé dans chaque bécher, le volume de solution étant systématiquement vérifié afin d'assurer une submersion complète du matériau. Les béchers sont ensuite recouverts de parafilm pour limiter l'évaporation et prévenir toute contamination externe durant l'étape de contact. Les systèmes sont soumis à une agitation modérée pendant 5 h à température ambiante. Après cette période, le pH final de chaque mélange est mesuré. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est ensuite déterminé comme étant le point d'intersection entre la courbe expérimentale  $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  et la droite fictive d'iso-pH ( $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ ) [14].

### II.6.2. Couplage adsorption/électrochimie sur le charbon actif (Disque Brita®)

Les expériences ont été menées à température ambiante dans un réacteur électrochimique de type bécher (**Figure II.6**). La solution de RhB étudiée à deux concentrations (0,01 et 0,1 mM), préparée avec du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) comme électrolyte support, à pH 3 ajusté et contrôlé, sous agitation constante, a d'abord été soumise à une étude d'adsorption. Le disque de charbon actif, utilisé comme adsorbant, était placé au centre du réacteur et maintenu en contact avec la solution jusqu'à l'équilibre.

Après stabilisation de l'adsorption, un bullage d'air comprimé a été appliqué pour optimiser le transfert de masse et la dissolution de l'oxygène, puis du sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a été introduit comme catalyseur à une concentration de 0,2 mM, et un courant électrique a été appliqué. Le montage électrochimique utilisé (type EF) comprenait deux anodes en titane platiné (Ti/Pt) positionnées parallèlement de part et d'autre du réacteur, le disque de charbon actif servant de cathode. Différentes densités de courant (6, 8, 10 et 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ont été testées à l'aide d'une alimentation électrique continue (Aim-TTi EX752M, Royaume-Uni) afin d'identifier les conditions optimales pour la génération de radicaux hydroxyles et maximiser l'efficacité du procédé.



**Figure II.6 :** Dispositif expérimental pour le couplage adsorption/électrochimie : (1) Air comprimé ; (2) Cathode (Disque Brita®) ; (3) Anode (Ti/Pt) ; (4) Barreau magnétique ; (5) Agitateur magnétique

## II.7. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques employées dans cette étude ont été choisies afin de quantifier la concentration de RhB dans la solution, l'efficacité de l'adsorption et des traitements électrochimiques, et de caractériser les propriétés physico-chimiques des électrodes et du disque de charbon actif. Ces analyses ont permis de suivre l'évolution de la dégradation ou de l'adsorption du colorant, d'évaluer les rendements des processus et d'établir des corrélations avec les paramètres expérimentaux.

### II.7.1. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La dégradation du RhB dans les solutions de colorant en cours de traitement a été suivie par spectrophotométrie UV-visible (Uviline Connect 940 de Secomam, DUTSCHER, Brumath, France). Pour vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert pour la quantification du RhB, cinq solutions étalons de RhB dans 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) ont été préparées et mesurées par rapport à un échantillon vierge de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de même pH à la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ ) du RhB, en utilisant des cuves en quartz (Hellma Analytics, Fisher

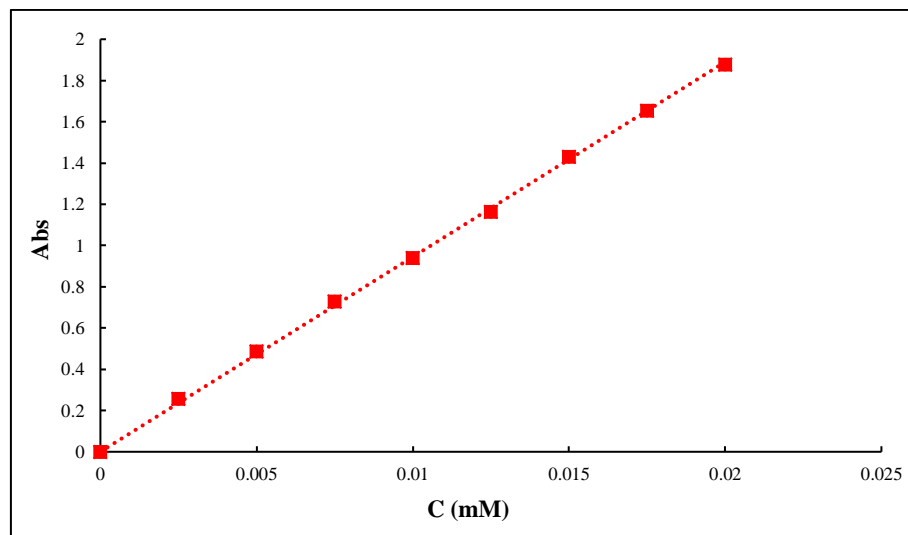
Scientific, Illkirch, France). Une équation d'étalonnage linéaire valide ( $R^2 = 0,9999$ ) a été obtenue (**Figure II.7**).

Le pourcentage d'élimination de la couleur (dégradation) de la solution a été déterminé à l'aide de l'équation (1).

$$\text{Dégradation (\%)} = 100 \times \frac{(\text{Abs}_0 - \text{Abs})}{\text{Abs}_0} \quad (1)$$

Où :

- ❖  $\text{Abs}_0$  et  $\text{Abs}$  sont respectivement l'absorbance initiale et l'absorbance au temps d'électrolyse ( $t$ ), qui sont linéairement proportionnelles à  $C_0$  (concentration initiale de RhB) et  $C$  (concentration de RhB au temps  $t$ ), respectivement.



**Figure II.7** : Courbe d'étalonnage de la RhB réalisée à 556 nm (coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9999$ )

### II.7.2. Analyse du carbone organique total (COT)

Le COT est un paramètre analytique utilisé pour mesurer la quantité totale de carbone organique présent dans un échantillon liquide ou solide (**Figure II.8**). Il est principalement utilisé pour évaluer la charge organique dans les eaux naturelles, les eaux usées, les sols, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire.

La minéralisation du RhB dans les solutions en cours de traitement a été suivie par des mesures de COT à l'aide d'un analyseur CSH/CSN TOC-L (Shimadzu, Marne-La-Vallée, France). L'efficacité d'élimination du COT a été calculée à l'aide de l'équation (2).

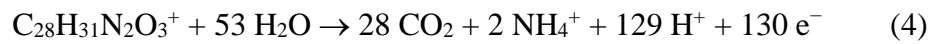
$$\% \text{ Efficacité d'élimination du COT} = \left( \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Où  $\text{COT}_0$  et  $\text{COT}_t$  représentent respectivement la concentration en COT au début de l'expérience et à différents temps de l'électrolyse (t) (mg de carbone.L<sup>-1</sup>).

Les valeurs de COT ont été utilisées pour calculer l'efficacité du courant de minéralisation (ECM) selon l'équation (3) [15].

$$\text{ECM} (\%) = \left( \frac{\Delta(\text{COT})_{\text{exp}} n F V_s}{4,32 \times 10^7 m I t} \right) \times 100 \quad (3)$$

Où  $\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$  est la variation du COT expérimental (mg carbone L<sup>-1</sup>) entre  $t_0$  et t, n est le nombre d'électrons impliqués dans la minéralisation du RhB, F est la constante de Faraday (96 485 C mol<sup>-1</sup>),  $V_s$  est le volume de la solution (L),  $4,32 \times 10^7$  est un facteur de conversion ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg C mol}^{-1}$ ), m est le nombre d'atomes de carbone dans le RhB (28 atomes), I est le courant appliqué (A) et t représente la durée de l'électrolyse (h). Pour la minéralisation du RhB, le nombre d'électrons (n) est de 130, selon l'équation (4), car le RhB se convertit en  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_4^+$  [16].



Les résultats du COT ont également été utilisés pour déterminer l'énergie consommée (EC), exprimée en efficacité de courant (kWh g<sup>-1</sup> COT), avec l'équation (5) [17].

$$\text{EC} = \frac{E_{\text{cell}} I t}{\Delta(\text{COT})_{\text{exp}} V_s} \quad (5)$$

Où  $E_{\text{cell}}$  est la tension moyenne de la cellule (V), I est le courant (A), t est la durée de l'électrolyse (h),  $\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$  est la diminution observée du COT (mg C.L<sup>-1</sup>), et  $V_s$  est le volume de solution traitée (L).



**Figure II.8 :** Analyseur COT CSH/CSN TOC-L (Shimadzu, Marne-La-Vallée, France) du laboratoire

### **II.7.3. Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à une spectrométrie de masse à haute résolution (UHPLC-HRMS)**

L'UHPLC-HRMS est une technique analytique avancée combinant les avantages de la séparation chromatographique avec une détection ultra-sensible et précise (**Figure II.9**). L'UHPLC permet une séparation rapide et efficace des analytes dans un mélange complexe, tandis que la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) fournit une identification précise basée sur la masse exacte des composés détectés. L'UHPLC-HRMS repose sur deux étapes principales :

#### **❖ Séparation chromatographique (UHPLC)**

- L'échantillon est injecté dans une colonne chromatographique contenant une phase stationnaire adaptée.
- La phase mobile, sous haute pression, transporte les analytes à travers la colonne, où ils sont séparés en fonction de leurs interactions avec la phase stationnaire et de leurs propriétés physico-chimiques.
- Grâce à l'utilisation de colonnes à particules de faible diamètre ( $< 2 \mu\text{m}$ ) et à des pressions élevées ( $> 600 \text{ bars}$ ), l'UHPLC offre une meilleure résolution, une vitesse d'analyse accrue et une consommation réduite de solvant par rapport à la HPLC classique.

#### **❖ Détection et Analyse massique (HRMS)**

- Les analytes séparés en sortie de colonne sont ionisés par une source de spectrométrie de masse (source d'ionisation par électrospray ESI).

- Les ions générés sont analysés dans l'analyseur de masse haute résolution (ex. : TOF, Orbitrap), permettant d'obtenir leur masse exacte avec une précision de l'ordre du ppm.
- Cette haute résolution permet de distinguer des composés de masses très proches et de déduire leur formule chimique exacte.

Lors de cette étude, les produits de dégradation du RhB ont été identifiés par UHPLC-HRMS. Le système UHPLC-HRMS était un modèle Vanquish (Thermo Fisher Scientific, Illkirch, France) intégré à un spectromètre de masse SYNAPT G2-S (Waters Corporation, Manchester, Royaume-Uni) doté d'une source d'ionisation par électrospray.

La séparation UHPLC-HRMS a été réalisée à l'aide d'une colonne Waters Atlantis Premier BEH C18 AX ( $1,7 \mu\text{m} \times 2,1 \times 50 \text{ m}$ ) (Waters S.A.S., Saint-Quentin-en-Yveline, France) et des phases mobiles suivantes (A : 0,1 % d'acide formique dans l'eau ; et B : 0,1 % d'acide formique dans l'acétonitrile). Une élution en gradient a été réalisée, en commençant par 100 % de phase A de 0 à 3 min et en passant à 100 % de phase B de 3 à 5 min. Le débit a été fixé à  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , avec un volume d'injection de  $10 \mu\text{L}$  et la température de la colonne a été maintenue à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Une spectrométrie de masse à ionisation par électrospray à haute résolution a été réalisée en mode ions positifs ou négatifs. Les conditions de détection étaient une tension capillaire de 3000 V, une tension conique de 20 V, une température de gaz sec de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , une température de désolvatation de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , un débit de gaz sec de  $1000 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  et de l'azote comme gaz de nébulisation à une pression de 6,5 bars. La leucine enképhaline ( $1 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ) a été utilisée comme étalon interne pour l'étalonnage.



**Figure II.9** : Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à une spectrométrie de masse à haute résolution de la Plateforme d'Analyse et de Caractérisation (PAC) du Pôle Chimie Balard, Montpellier

## II.8. Test de toxicité

L'évaluation de la toxicité bactérienne a été déterminée avec un analyseur Microtox® modèle 500 (Modern Water Inc., York, Royaume-Uni) (**Figure II.10**) conformément à la procédure standard internationale ISO 11348-3 [18]. La toxicité de RhB et de ses sous-produits de dégradation intermédiaires a été évaluée en mesurant l'inhibition de la bioluminescence dans la bactérie marine *Vibrio fischeri*. L'émission de bioluminescence est intrinsèquement liée à la respiration cellulaire, fournissant une corrélation directe avec l'activité cellulaire [4]. L'inhibition de la bioluminescence  $I(t)$  (%) a été calculée après 5 et 15 min d'exposition aux échantillons de solution de colorant, en utilisant l'équation (6). Un test de dépistage de 81,9 % a été utilisé pour caractériser la variabilité de la toxicité inter-échantillons et identifier la toxicité relative de chaque solution d'échantillon. Une solution de NaCl à 22 % a été utilisée pour permettre une activité normale de *Vibrio fischeri* et, par conséquent, une émission de luminescence.

$$I(t) \% = \left( 1 - \frac{LU(t)}{LU(0)} \right) \times 100 \quad (6)$$

Où :

- ❖  $I(t)$  : Inhibition de la bioluminescence
- ❖  $LU(0)$  : Intensité initiale de la bioluminescence bactérienne avant l'ajout de l'échantillon de colorant
- ❖  $LU(t)$  : Intensité de la bioluminescence bactérienne après 5 ou 15 min d'exposition à la solution de colorant

En l'absence de toxicité, la bioluminescence bactérienne diminue naturellement au fil du temps. Par conséquent, les erreurs dues à la variabilité de la luminescence  $R(t)$  dans la solution de contrôle (eau MilliQ et NaCl), qui donne les valeurs  $LU(0)$ , doivent être compensées à l'aide de l'équation (7).

$$R(t) = \frac{LU_0(t)}{LU_0(0)} \quad (7)$$

Où :

- ❖  $R(t)$  : Variabilité de la luminescence
- ❖  $LU_0(0)$  : Intensité de bioluminescence bactérienne initiale avant l'ajout de la solution témoin

- ❖  $LU_0(t)$  : Intensité de bioluminescence après 5 et 15 min de contact avec la solution témoin

L'équation (8) décrit alors le taux d'inhibition corrigé attribué à la toxicité de l'échantillon :

$$I_c(t) \% = \left( 1 - \frac{LU(t)}{R(t) \times LU(0)} \right) \times 100 \quad (8)$$



**Figure II.10** : Analyseur Microtox® du laboratoire

## II.9. Caractéristiques physico-chimiques des matériaux d'électrodes

Afin de mieux comprendre le comportement des matériaux d'électrodes utilisé dans le traitement du colorant, une série de caractérisations physico-chimiques a été réalisée. Ces analyses ont permis d'évaluer la structure du matériau, leur composition élémentaire, leur stabilité thermique ainsi que leur surface spécifique, offrant ainsi des informations essentielles sur leurs propriétés d'adsorption potentielles.

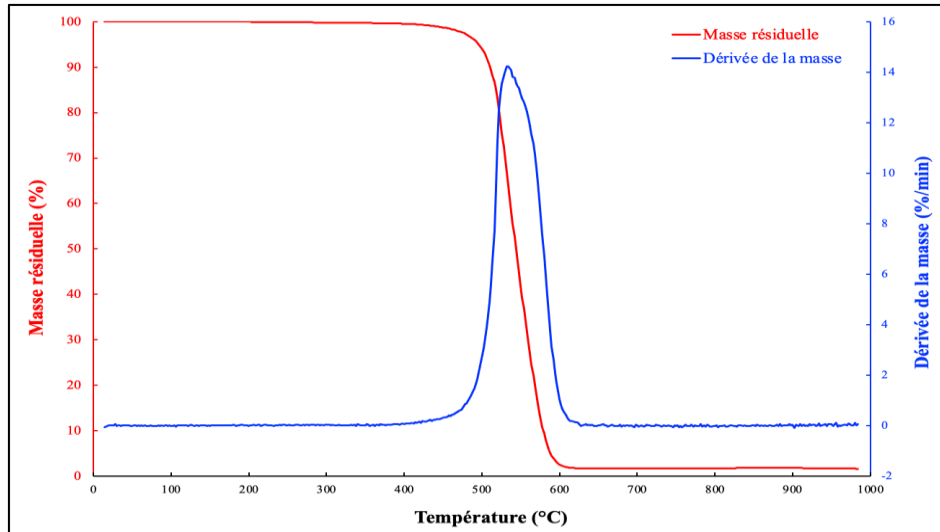
Les matériaux analysés sont le feutre de carbone et le disque Brita® pour les matériaux de cathode et l'oxyde de titane ( $Ti_4O_7$ ) pour le matériau d'anode. Le Ti/Pt utilisé aussi en tant qu'anode pour cette étude est bien connu et n'a pas été analysé dans cette étude.

### II.9.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Elle a été réalisée à l'aide de l'analyseur thermogravimétrique TA Instruments SDT Q600 (version Universal V4.5A, Build 20), dans une atmosphère d'air, avec une rampe de chauffage de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sur une plage de température allant de 25 à 1000  $^\circ\text{C}$ . Cette analyse a été réalisée sur le feutre de carbone et sur le disque Brita® seulement car l'oxyde de titane ( $Ti_4O_7$ ) est stable en température puisqu'il a été traité à très haute température lors de son processus de synthèse.

### II.9.1.1. Feutre de carbone

L'analyse (ATG) et de sa dérivée (DTG) démontre que le feutre de carbone est thermiquement stable jusqu'à environ 450 °C, avant de subir une oxydation rapide sous atmosphère oxydante (**Figure II.11**).



**Figure II.11** : Thermogramme ATG du feutre de carbone (8,1930 mg), chauffé de 25 à 1000 °C sous air avec une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup>

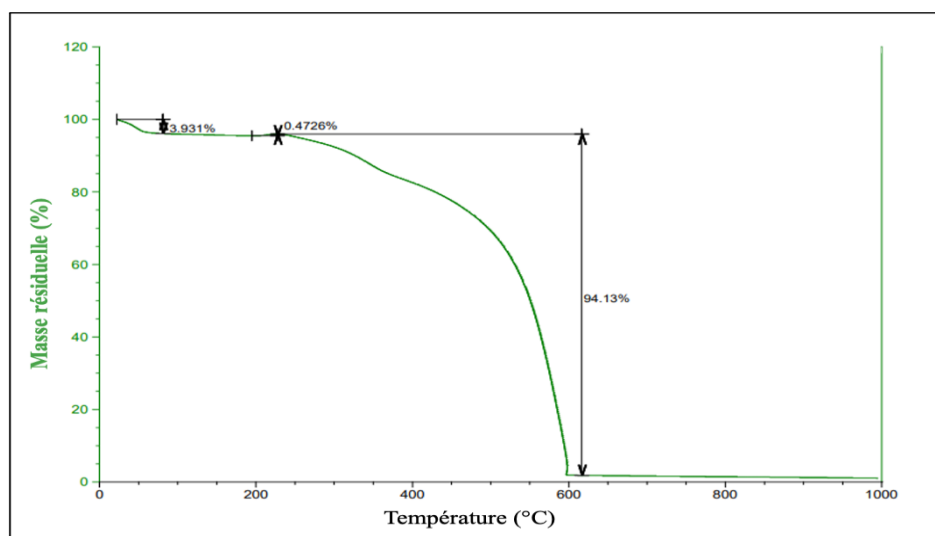
L'examen conjoint des courbes permet une analyse en plusieurs étapes :

1. Phase de stabilité (25 °C - ~450 °C) : La courbe ATG (Masse résiduelle (%)) reste parfaitement horizontale à ~100 %, et la courbe DTG (Dérivée de la masse (%/min)) est nulle. Cela confirme l'absence de perte de masse, indiquant qu'il n'existe ni humidité résiduelle significative ni composés volatils. Le matériau est donc parfaitement stable dans cette gamme de température.
2. Oxydation rapide (~450 °C - ~600 °C) : On observe une chute brutale de la masse sur la courbe ATG, corrélée à un pic étroit et intense sur la courbe DTG, centré autour de 500 – 550 °C. Ce phénomène correspond à la combustion rapide du squelette carboné du feutre, marquant le moment où la réaction d'oxydation est la plus intense.
3. Phase finale (>600 °C - 1000 °C) : La courbe ATG atteint un palier horizontal autour de 2 – 3 % de masse résiduelle, tandis que la courbe DTG revient à zéro. Cette fraction correspond à des résidus minéraux (cendres, oxydes), confirmant que l'essentiel du matériau carboné a été totalement oxydé.

Ainsi, le feutre de carbone présente une excellente stabilité thermique jusqu'à ~450 °C, mais subit ensuite une oxydation complète en présence d'air, ne laissant qu'une faible fraction de résidus inorganiques.

### II.9.1.2. Charbon actif (Disque Brita®)

L'échantillon analysé, d'un disque Brita® réduit en poudre, avait une masse initiale de 10,26 mg. Cette analyse a permis d'évaluer la stabilité thermique du matériau et d'identifier les principales étapes de perte de masse associées à l'évaporation, à la désorption ou à la dégradation thermique de ses constituants (**Figure II.12**).



**Figure II.12** : Thermogramme ATG du disque Brita® réduit en poudre (10,26 mg), chauffé de 25 à 1000 °C sous air avec une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup>

Le thermogramme obtenu montre une première perte de masse d'environ 4 % entre 25 et 80 °C, correspondant à l'évaporation de l'humidité superficielle et de l'eau physiquement adsorbée. Une deuxième perte plus faible, estimée à 0,47 %, est observée jusqu'à environ 220 °C, traduisant la désorption de composés organiques volatils ou faiblement liés. Un plateau est ensuite observé, indiquant une stabilité thermique relative dans cette plage.

Entre 220 et 600 °C, une perte de masse importante d'environ 94 % est enregistrée. Elle est attribuée à la décomposition thermique des constituants organiques majoritaires du matériau, tels que la matrice carbonée ou d'éventuels polymères présents dans le disque. Cette étape marque la limite fonctionnelle du matériau pour les applications à haute température.

Au-delà de 600 °C, le thermogramme montre une stabilité thermique nette, indiquant que la fraction résiduelle – représentant environ 6 % de la masse initiale – est constituée de la part minérale inorganique non combustible. Ces résultats confirment la nature fortement

organique du matériau, ainsi que sa stabilité thermique jusqu'à environ 220 °C. Cela en fait un support adapté aux conditions modérées de température et d'agitation impliquées dans les procédés d'adsorption ou d'électrocatalyse hétérogène.

### **II.9.2. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé qui balaie la surface d'un échantillon solide. Les électrons incidents interagissent avec les atomes du matériau, produisant des signaux (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X caractéristiques) qui permettent d'obtenir des informations sur la morphologie, la topographie et la composition chimique de la surface. Appliquée au disque Brita® utilisé dans nos expériences d'adsorption, cette technique permet d'observer avec précision la structure poreuse, la rugosité et l'hétérogénéité de surface, des caractéristiques essentielles pour interpréter son comportement adsorbant.

L'appareil utilisé pour cette analyse est un microscope électronique Hitachi S4800, configuré avec un voltage d'accélération de 5 kV, garantissant une résolution optimale pour les échantillons organiques et composites comme le charbon actif du Brita®. Cette analyse est couplée à une spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), qui permet une caractérisation élémentaire précise et locale de l'échantillon.

#### **II.9.2.1. Feutre de carbone**

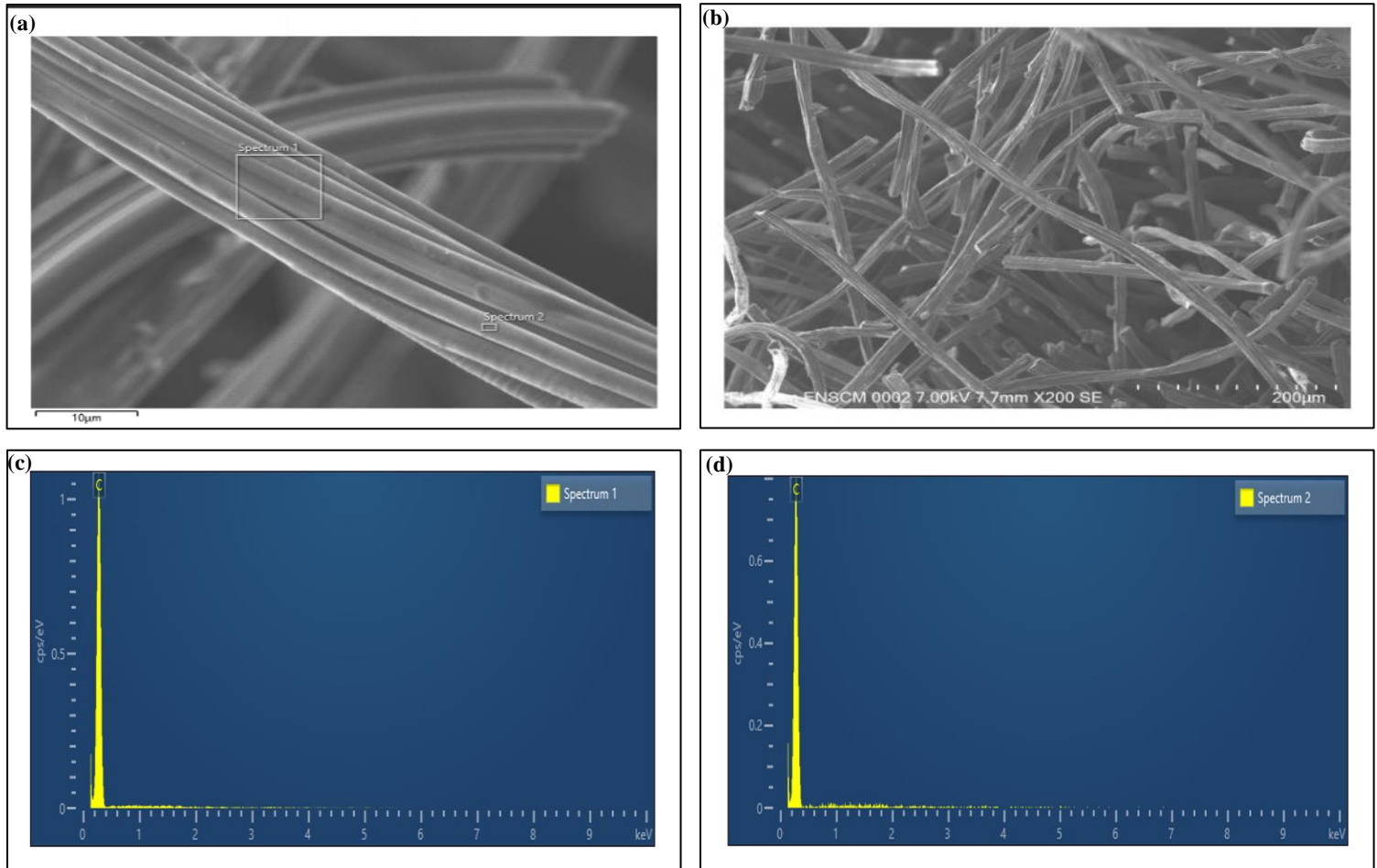
L'analyse par MEB-EDX a été réalisée sur un échantillon de feutre de carbone. Les spectres et données élémentaires collectés permettent de caractériser sa composition chimique (**Figure II.13**).

L'examen de ces données révèle une composition extrêmement simple et pure. Le carbone (C) est le seul élément détecté. Aucun autre pic élémentaire n'est apparu de manière significative au-dessus du bruit de fond instrumental.

Cette signature EDX indique que le matériau analysé est un feutre de carbone de haute pureté. L'absence totale d'oxygène, d'azote, ou de tout autre élément métallique suggère l'absence de liants organiques, de revêtements de surface ou d'imprégnations qui sont parfois utilisés pour modifier les propriétés du feutre. De plus, cela indique un très faible niveau de contamination environnementale ou de préparation de l'échantillon.

Il est important de noter que la technique EDX est moins sensible aux éléments légers comme le carbone. La détection claire et exclusive de ce dernier confirme donc qu'il s'agit bien

du constituant majoritaire écrasant du matériau. Cette pureté est typique des feutres de carbone utilisés dans des applications hautes performances, où la maîtrise de la composition est critique, comme dans les fours industriels, les boucliers thermiques ou comme couches de support dans diverses applications.



**Figure II.13** : Caractérisation MEB-EDX du feutre de carbone : **(a)** Vue détaillée des fibres (échelle 10 µm) ; **(b)** Micrographie à faible grossissement (échelle 200 µm) ; **(c)** et **(d)** Spectres EDX associés aux zones 1 et 2 montrant la composition élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires pour les deux spectres acquis sont résumés dans le **Tableau II.3**.

**Tableau II.3** : Composition élémentaire du feutre de carbone

<b>Spectre 1</b>		
Espèce chimique identifiée	% massique	% atomique
C	100,00	100,00
Total	100,00	100,00

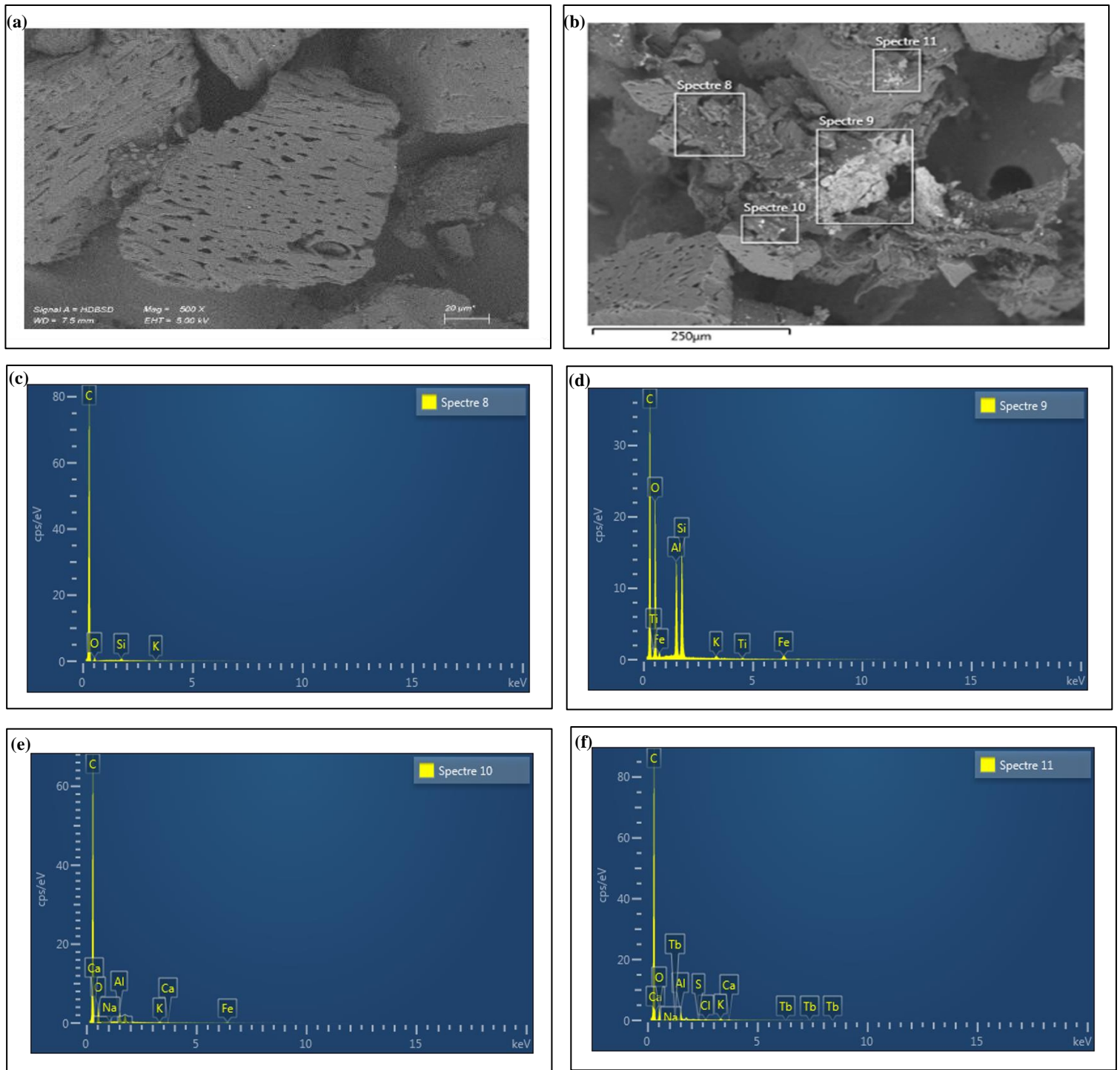
<b>Spectre 2</b>		
Espèce chimique identifiée	% massique	% atomique
C	100,00	100,00
Total	100,00	100,00

### II.9.2.2. Charbon actif (Disque Brita®)

L'examen au MEB du filtre Brita®, réduit en poudre fine pour homogénéiser l'échantillon, a mis en évidence une composition majoritairement carbonée et une structure en feuillet caractéristique des charbons actifs (**Figure II.14**).

Les résultats de la spectroscopie EDX montrent que le filtre est constitué d'environ 68 à 97 % de carbone en pourcentage atomique, accompagné de 3 à 26 % d'oxygène, avec la présence en traces d'éléments tels que le silicium (Si), l'aluminium (Al), le titane (Ti) et le fer (Fe). Il est à noter que la teneur en oxygène est hétérogène selon les parties du filtre analysées.

Il est important de souligner que la teneur en oxygène est hétérogène selon les zones analysées du filtre, ce qui pourrait indiquer une variation locale de l'oxydation de la surface ou de la composition chimique des particules. En pourcentage massique, cette composition correspond approximativement à une teneur de 58 à 96 % en carbone et de 3 à 29 % en oxygène, les autres éléments restant présents en quantités très faibles.



**Figure II.14 :** Caractérisation MEB-EDX de la poudre de filtre Brita® : **(a)** Détail de la morphologie de surface (échelle 20  $\mu\text{m}$ ) ; **(b)** Vue d'ensemble (échelle 250  $\mu\text{m}$ ) ; **(c)**, **(d)**, **(e)** et **(f)** Spectres EDX (8, 9, 10 et 11) illustrant la composition élémentaire des différentes zones analysées

La richesse élevée en carbone, couplée à une présence modérée d'oxygène et à la faible quantité d'impuretés, est un facteur clé qui explique la forte capacité d'adsorption du filtre Brita® vis-à-vis du colorant Rhodamine B. Cette aptitude résulte de la multiplicité des interactions physico-chimiques susceptibles de se produire entre la surface carbonée du filtre et les molécules de colorant, notamment :

- ❖ Interactions de type dipôle-dipôle ou forces de Van der Waals, favorisées par la structure poreuse et la grande surface spécifique du carbone ;
- ❖ Interactions hydrophobes, dues à la nature partiellement hydrophobe de la surface carbonée, attirant les molécules organiques ;
- ❖ Interactions électrostatiques, de type ion-ion ou ion-dipôle, qui peuvent être présentes si des groupes fonctionnels ionisables sont présents à la surface ;
- ❖ Liaisons hydrogène, pouvant se former entre groupes fonctionnels oxygénés (comme des hydroxyles ou des carbonyles) sur la surface et les molécules de Rhodamine B.

Ces différents mécanismes d'interaction confèrent au filtre Brita® un potentiel adsorbant efficace, essentiel pour le traitement des effluents chargés en colorants organiques dans les procédés de dépollution étudiés

Les compositions élémentaires obtenues sont résumées dans le **Tableau II.4** (en pourcentage atomique) et le **Tableau II.5** (en pourcentage massique).

**Tableau II.4** : Composition élémentaire du filtre Brita® (% atomique)

Descriptif de spectre	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11
C	97,12	68,16	90,05	92,04
O	2,71	25,67	8,60	6,99
Na			0,04	0,05
Al		2,59	0,61	0,53
Si	0,13	2,96	0,48	0,12
S				0,03
Cl				0,04
K	0,05	0,10	0,09	0,14
Ca			0,04	0,05
Ti		0,05		
Fe		0,48	0,10	
Tb				0,00
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00

**Tableau II.5** : Composition élémentaire du filtre Brita® (% massique)

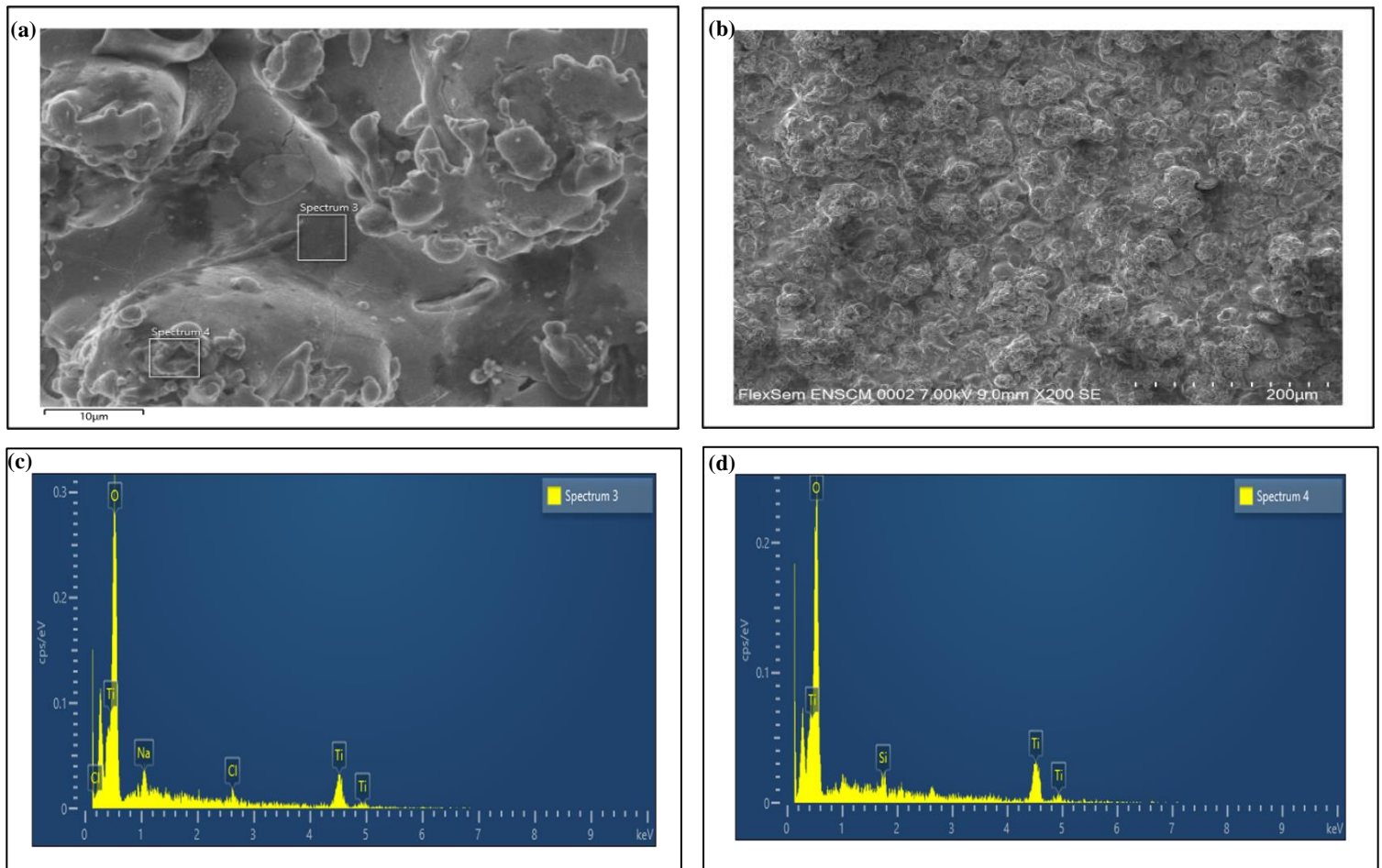
Descriptif de spectre	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11
C	95,98	57,85	85,83	88,70
O	3,56	29,03	10,91	8,97
Na			0,07	0,09
Al		4,93	1,31	1,14
Si	0,30	5,87	1,07	0,27
S				0,08
Cl				0,13
K	0,15	0,27	0,27	0,43
Ca			0,11	0,17
Ti		0,17		
Fe		1,89	0,43	
Tb				0,00
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00

### II.9.2.3. Oxyde de titane sous-stœchiométrique $Ti_4O_7$

L'analyse par MEB-EDX de l'anode en oxyde de titane sous-stœchiométrique ( $Ti_4O_7$ ) a été réalisée pour confirmer sa composition élémentaire et identifier d'éventuelles impuretés. Les spectres EDX collectés en différents points de l'échantillon fournissent une image représentative de la composition de surface du matériau (**Figure II.15**).

La composition élémentaire majoritaire est confirmée par la détection des éléments Titane (Ti) et Oxygène (O) sur tous les spectres, ce qui est en corrélation avec la formule chimique  $Ti_4O_7$  attendue pour ce matériau anodique.

Cependant, l'analyse met en évidence une certaine hétérogénéité de surface ainsi que la présence d'impuretés, comme l'illustrent les deux spectres représentatifs (**Figure II.15.c et d**).



**Figure II.15 :** Caractérisation MEB-EDX de la grille de  $Ti_4O_7$  : **(a)** Détail de la morphologie de surface (échelle 10  $\mu m$ ) ; **(b)** Vue d'ensemble de la structure (échelle 200  $\mu m$ ) ; **(c)** et **(d)** Spectres EDX 3 et 4 confirmant la composition élémentaire en titane et oxygène

Le Spectre 3 indique la présence d'impuretés significatives, notamment du Sodium (Na) et du Chlore (Cl). La coexistence de ces deux éléments suggère fortement la présence de résidus de chlorure de sodium (NaCl), qui pourraient provenir des réactifs utilisés lors de la synthèse du matériau, d'un électrolyte résiduel si l'anode a été testée électrochimiquement, ou d'un contaminant environnemental.

Le spectre 4 présente une signature différente, avec la présence de Silicium (Si) et une absence des éléments Na et Cl détectés ailleurs. Cela met en évidence une hétérogénéité de composition à la surface de l'électrode. La présence de silicium est souvent attribuable à une contamination exogène, telle que de la poussière, des résidus de polissage, ou une contamination croisée lors de la manipulation de l'échantillon.

En conclusion, l'analyse MEB-EDX confirme que le matériau analysé est bien basé sur un oxyde de titane de type Magnéli ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ). La détection d'impuretés (Na, Cl, Si) indique que la surface de l'anode n'est pas parfaitement pure et présente une certaine hétérogénéité. Ces contaminants de surface, même en faible quantité, peuvent potentiellement influencer les propriétés électrochimiques de l'anode, notamment sa cinétique réactionnelle, sa mouillabilité ou sa stabilité à long terme. Il est donc recommandé de procéder à un nettoyage approfondi de l'échantillon (par exemple par rinçage ultrasonique dans des solvants purs suivis d'un séchage).

Les compositions élémentaires obtenues sont résumées dans le **Tableau II.6**.

**Tableau II.6** : Composition élémentaire de la grille de  $\text{Ti}_4\text{O}_7$

<b>Spectre 3</b>		
Espèce chimique identifiée	% massique	% atomique
Ti	52,02	27,22
O	44,38	69,51
Na	1,89	2,06
Cl	1,71	1,21
Total	100,00	100,00

<b>Spectre 4</b>		
Espèce chimique identifiée	% massique	% atomique
O	50,47	74,79
Ti	47,56	23,55
Si	1,97	1,66
Total	100,00	100,00

### II.9.3. Analyse de la surface spécifique

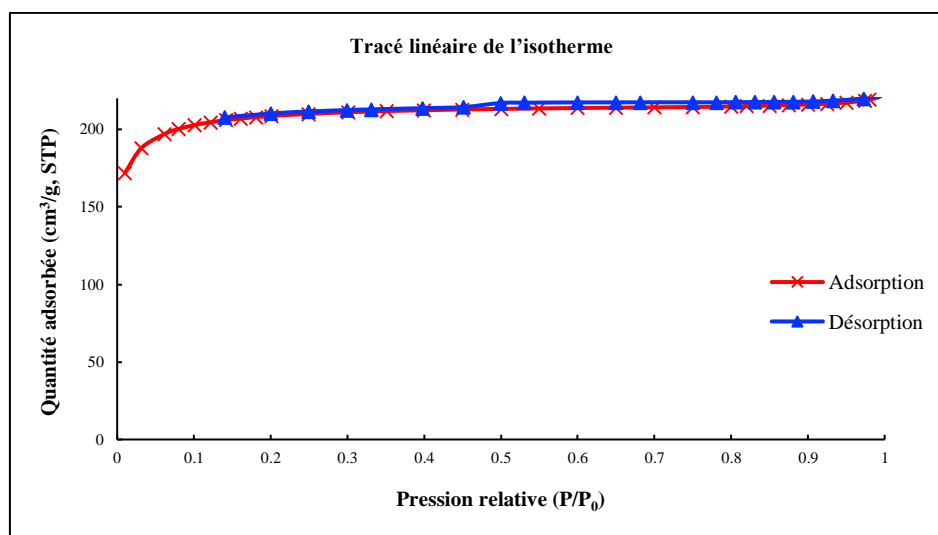
Les méthodes BET (Brunauer–Emmett–Teller) et BJH (Barrett–Joyner–Halenda) reposent sur l'adsorption physique de l'azote ( $\text{N}_2$ ) sur la surface d'un matériau solide. La méthode BET permet de calculer la surface spécifique en mesurant la quantité de gaz adsorbée

à différentes pressions relatives, tandis que la méthode BJH est utilisée pour déterminer la distribution de la taille des pores à partir de l'isotherme d'adsorption. Cette surface spécifique est un paramètre clé pour évaluer les performances adsorbantes d'un matériau. Elle a été évaluée sur les matériaux de cathode (Feutre de carbone et disque Brita®) mais pas sur le matériau d'anode compte tenu de sa texture dense.

### II.9.3.1. Charbon actif (Disque Brita®)

Avant l'analyse, l'échantillon de filtre Brita® a été dégazéifié pendant 12h à 373 K, afin d'éliminer toute trace d'humidité ou de contaminants susceptibles d'interférer avec l'adsorption. Les mesures ont ensuite été réalisées à une température de  $-195,7\text{ °C}$  ( $77,5\text{ K}$ ), correspondant au point d'ébullition de l'azote liquide, à l'aide d'un analyseur de surface spécifique Micromeritics ASAP 2020.

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote obtenue pour le disque Brita® est donnée par la **Figure II.16**.



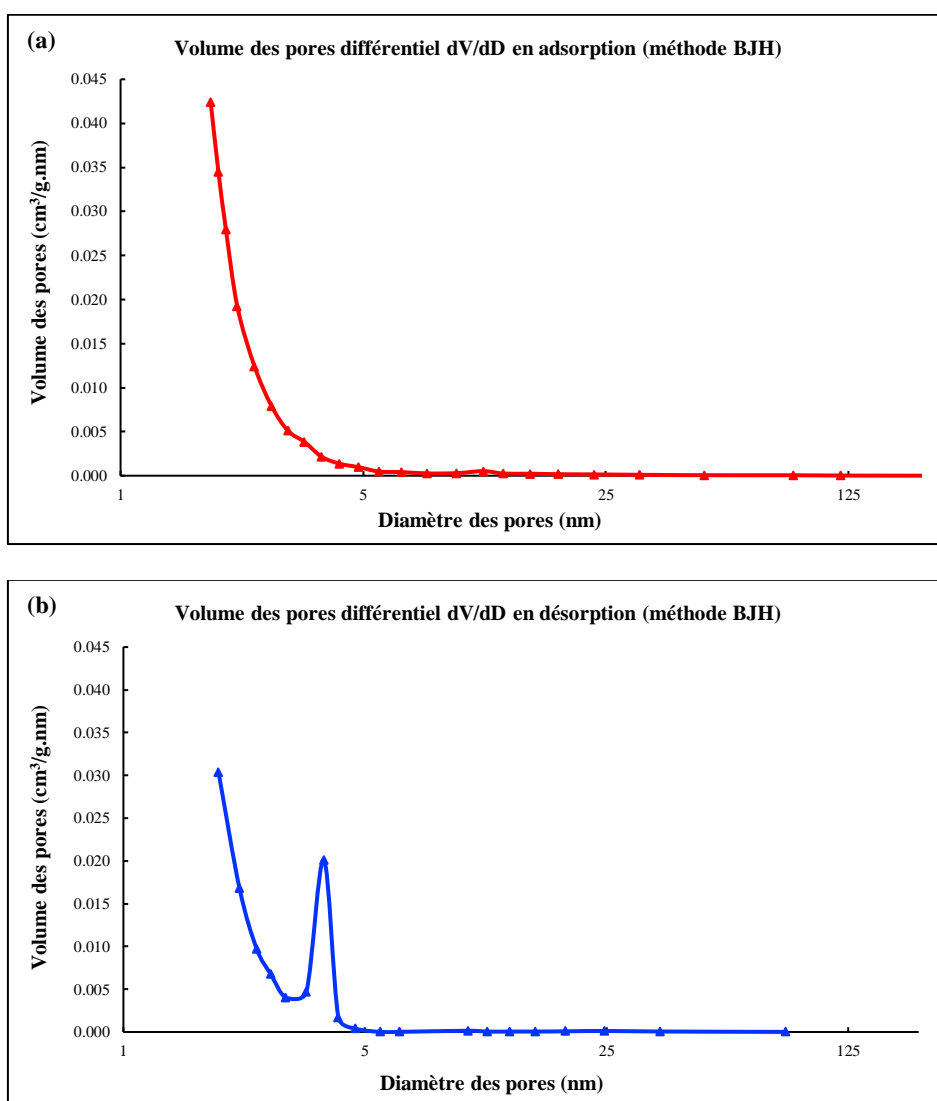
**Figure II.16** : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote du filtre Brita® (méthode BET)

Elle correspond à un profil de type I selon la classification UICPA, caractéristique des matériaux microporeux, avec une adsorption rapide à basse pression relative suivie d'un plateau [19].

La surface spécifique calculée par BET est de  $705\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , une valeur élevée qui atteste d'une grande capacité d'adsorption. Bien que cette valeur soit inférieure à celle d'un charbon actif en poudre commercial ( $1694,64\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) [20], elle demeure largement suffisante pour favoriser l'adsorption de molécules organiques telles que la Rhodamine B.

Le diamètre moyen des pores a été estimé à 1,92 nm à partir de la relation  $D = 4V/A$ , où  $V$  est le volume total des pores et  $A$  la surface spécifique BET, ce qui permet de classer ce matériau dans la catégorie des microporeux (diamètre < 2 nm) [19,21].

L'analyse BJH (Figure II.17) a révélé la présence de mésopores de taille moyenne comprise entre 3 et 4 nm, mais leur contribution reste faible comparée à celle des micropores. La surface spécifique cumulée attribuée aux mésopores par BJH est de seulement  $\approx 48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , soit moins de 7 % de la surface totale BET ( $705 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), ce qui confirme la prédominance microporeuse du matériau.



**Figure II.17 :** Distribution différentielle du volume des pores du filtre Brita® obtenue par la méthode BJH en : (a) Adsorption ; (b) Désorption

En termes de volume poreux, la méthode BET donne un volume total de  $0,338 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , tandis que l'analyse BJH indique que la contribution des mésopores est limitée ( $\approx 0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ces résultats corroborent l'idée que le filtre Brita® est essentiellement microporeux, avec quelques mésopores résiduels.

Ainsi, le disque Brita® peut être considéré comme un matériau à forte surface spécifique, présentant une microporosité dominante associée à une fraction limitée de mésopores. Cette structure poreuse est particulièrement adaptée à l'adsorption de petites molécules organiques, telles que la Rhodamine B, dont les dimensions sont de l'ordre de  $1,5 \text{ nm} \times 0,6 \text{ nm}$  [22].

### II.9.3.2. Feutre de carbone

Le feutre de carbone a été analysé dans les mêmes conditions que le disque Brita®. Cependant, les isothermes d'adsorption/désorption ne peuvent pas être présentés, ce qui est normal compte tenu de sa très faible surface spécifique ( $\approx 1,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ce matériau est essentiellement constitué de fibres non poreuses, présentant uniquement une macroporosité, sans micropores ni mésopores. Cette faible porosité est conforme aux observations MEB des fibres, qui confirment l'absence de structure poreuse significative. En conséquence, le feutre de carbone ne contribue pas de manière notable à l'adsorption de petites molécules organiques, contrairement au disque Brita®.

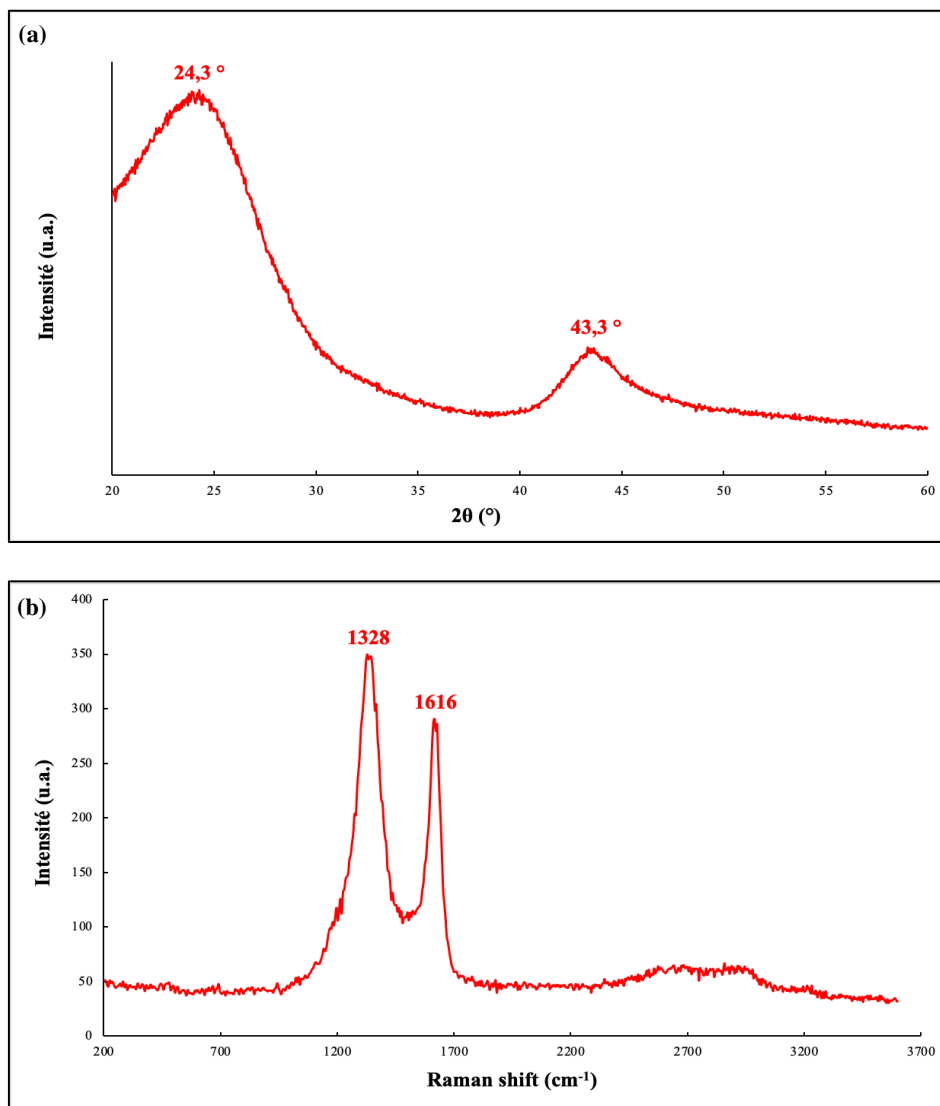
### II.9.4. Analyse structurale

L'analyse structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie Raman. Les données spectrales Raman ont été obtenues à l'aide d'un spectroscope Raman dispersif (HORIBA LABRAM) équipé d'un laser à longueur d'onde de 659 nm fonctionnant à une puissance constante de 20 W. L'identification des phases a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD) sur un diffractomètre PANalytical avec rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ), et les diagrammes de diffraction ont été enregistrés dans la plage  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $60^\circ$  ou  $5^\circ$  à  $80^\circ$ .

#### II.9.4.1. Feutre de carbone

L'analyse DRX du feutre de carbone (**Figure II.18.a**) montre qu'il s'agit d'un matériau carboné peu organisé, caractéristique des feutres non graphitisés [23]. Le spectre révèle un pic principal large à  $24,3^\circ$ , correspondant à une structure désordonnée avec des couches de carbone mal alignées. L'écartement entre ces couches est d'environ  $0,366 \text{ nm}$ , légèrement plus grand que celui du graphite pur ( $0,335 \text{ nm}$ ) [24]. Cela confirme le caractère amorphe et non cristallin du matériau [25]. Un second pic, également large, apparaît à environ  $43,3^\circ$ , traduisant une

organisation limitée, typique des carbones désordonnés comme les feutres ou les fibres de carbone [26]. Ces pics larges confirment la nature amorphe du matériau, attendue pour un feutre de carbone n'ayant pas subi de traitement thermique élevé [27]. Cette structure désordonnée confère au matériau des propriétés intéressantes, notamment une bonne porosité et une flexibilité qui le rendent adapté à des applications variées, telles que les électrodes ou les isolants thermiques. En résumé, le feutre de carbone étudié est un matériau peu cristallin, dont la structure poreuse se révèle particulièrement avantageuse pour des usages nécessitant plus de désordre que d'organisation parfaite, contrairement au graphite.



**Figure II.18** : Analyses structurales du feutre de carbone : (a) Diffractogramme ; (b) Spectre Raman

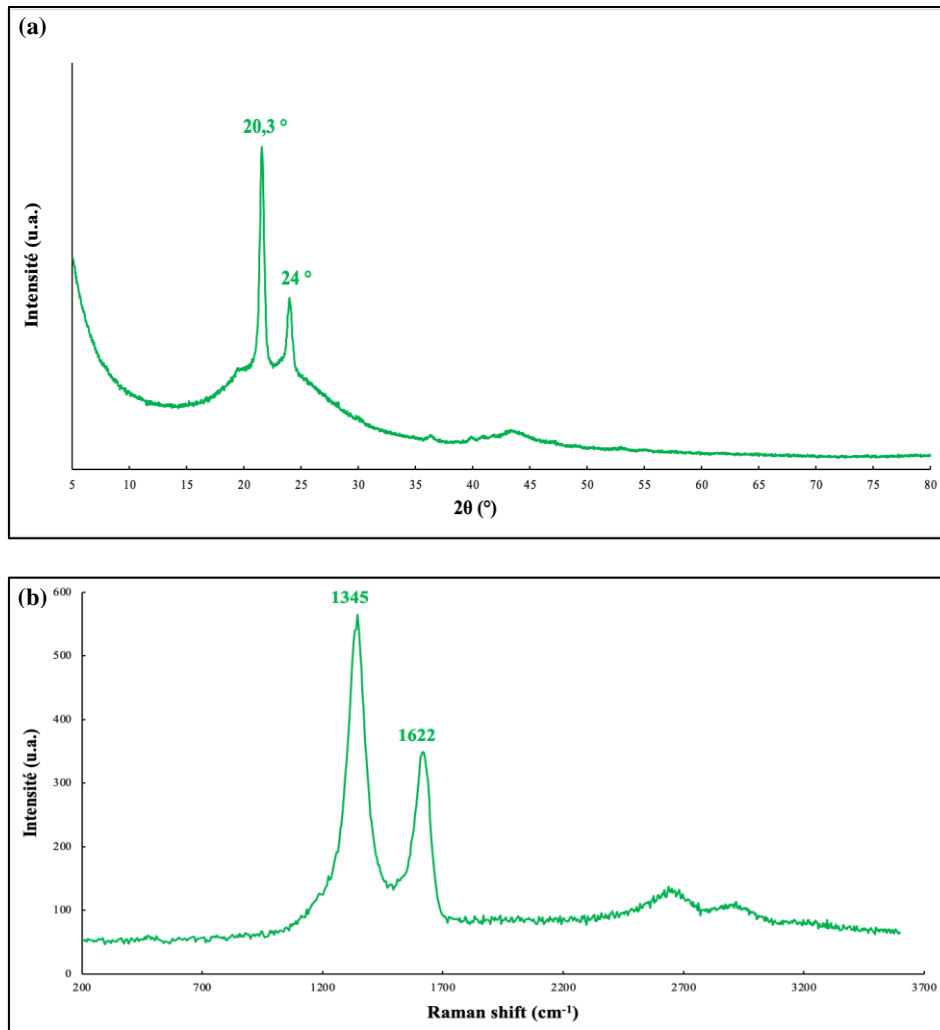
L'interprétation du spectre Raman confirme ces observations (**Figure II.18.b**). Le pic principal, correspondant à la bande D, apparaît à  $1328\text{ cm}^{-1}$  et traduit la présence de défauts et de désordre dans la structure carbonée, liés à des bords ou à des imperfections dans les couches de carbone [28]. Cette bande D, qui se manifeste généralement autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des matériaux carbonés amorphes [29]. Le second pic, correspondant à la bande G, est observé à  $1616\text{ cm}^{-1}$  et associé aux liaisons C=C dans les plans graphitiques. Son décalage vers des valeurs plus élevées par rapport à la position standard ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) témoigne d'un certain désordre [30]. Le rapport d'intensité élevé entre les bandes D et G (environ 1,2) confirme la nature hautement désordonnée du feutre de carbone, une caractéristique favorable aux matériaux poreux [31]. Aucun autre pic net n'a été détecté, ce qui exclut la présence de phases cristallines supplémentaires [32]. Ainsi, le spectre Raman confirme que le feutre de carbone présente une structure amorphe, riche en défauts et sites actifs, ce qui le distingue du graphite pur et le rend particulièrement adapté aux applications nécessitant une forte réactivité de surface et une structure poreuse.

#### II.9.4.2. Charbon actif (Disque Brita®)

L'analyse des données de diffraction des rayons X (DRX) révèle une large bande diffuse entre  $15^\circ$  et  $30^\circ$ , caractéristique d'une structure majoritairement amorphe. Sur ce profil se superposent deux réflexions nettes à  $20,3^\circ$  et  $24^\circ$ , témoignant d'une faible fraction cristalline de type graphitique (**Figure II.19.a**) [33]. L'absence de signaux marqués au-delà de  $30^\circ$  confirme la prédominance de ce désordre structural.

Cette nature désordonnée est corroborée par la spectroscopie Raman (**Figure II.19.b**), qui présente les deux bandes caractéristiques des matériaux carbonés : la bande D ( $1345\text{ cm}^{-1}$ ), associée aux défauts et au désordre de la matrice carbonée [28], et la bande G ( $1622\text{ cm}^{-1}$ ) liée aux vibrations des structures graphitiques ordonnées. La dominance de la bande D sur la bande G confirme un désordre structural prédominant [34], typique d'un charbon activé ayant subi une graphitisation très partielle.

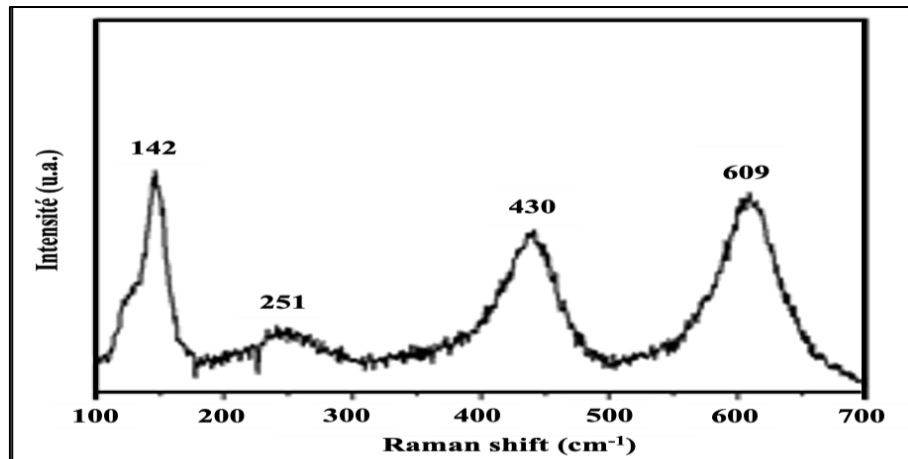
La convergence des résultats DRX et Raman démontre que le disque est constitué d'un carbone poreux à haute surface spécifique ( $705\text{ m}^2/\text{g}$ ). C'est précisément cette matrice amorphe et riche en défauts structuraux qui génère la porosité nécessaire à l'efficacité des processus d'adsorption. Les pics à  $20,3^\circ$  et  $24^\circ$  (DRX) ainsi que la bande G (Raman) ne représentent qu'une fraction limitée de zones organisées au sein d'une architecture carbonée optimisée pour le piégeage des solutés.



**Figure II.19** : Analyses structurales du disque Brita® : (a) Diffractogramme ; (b) Spectre Raman

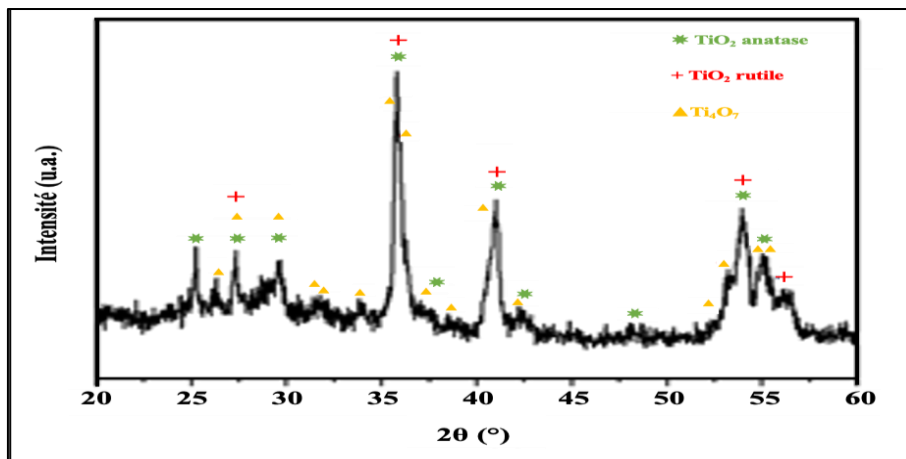
#### II.9.4.3. Oxyde de titane sous-stœchiométrique $\text{Ti}_4\text{O}_7$

D'après les résultats de la **Figure II.20**, le spectre Raman du matériau d'anode présente des bandes caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  rutile à  $251 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{B}_{1g}$ ),  $430 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_g$ ) et  $609 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}_{1g}$ ). De plus, un pic distinctif à  $142 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , est également observé.



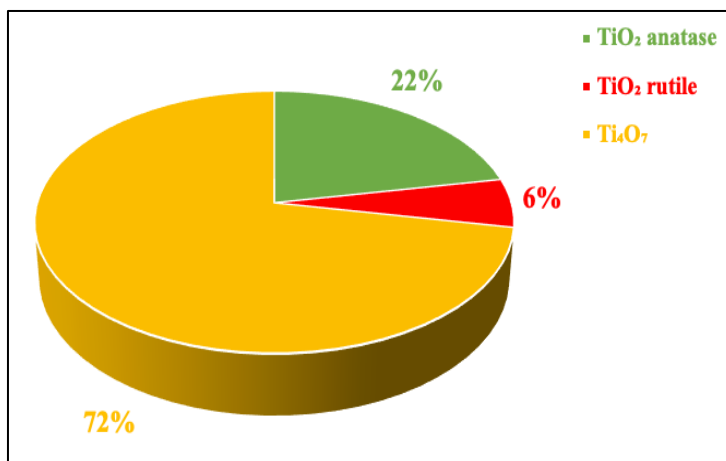
**Figure II.20** : Spectre Raman du matériau d'anode ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) révélant les modes de vibration des phases rutile et Magnéli

La **Figure II.21** montre le diffractogramme du matériau d'anode. Les résultats indiquent la présence de différents états d'oxydation de l'oxyde de titane :  $\text{TiO}_2$  anatase (carte JCPDS n° 21-1272),  $\text{TiO}_2$  rutile (carte JCPDS n° 21-1276) et  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  (carte JCPDS n° 50-0787) [35]. Afin de déterminer le pourcentage de chaque phase, les fractions pondérales ont été calculées à l'aide d'une déconvolution gaussienne. La phase dominante dans l'anode est le  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  ( $72,1 \pm 2,3$  % en poids), accompagnée des phases d'oxydation  $\text{TiO}_2$  anatase ( $22,3 \pm 1,5$  % en poids) et  $\text{TiO}_2$  rutile ( $6,4 \pm 1,1$  % en poids). La présence des oxydes de titane  $\text{TiO}_2$  Anatase et Rutile s'explique par le fait que la synthèse du matériau est réalisée à partir de la poudre  $\text{TiO}_2$  Rutile mélangée à de la coke de charbon utilisé comme agent réducteur. Le processus de synthèse implique plusieurs cycles de traitements thermiques, suivis de broyage avant une projection sur le substrat de titane par une torche plasma. Les températures atteintes dans la plume de la torche sont extrêmement élevées ( $>10\,000$  K) ce qui explique le difficile contrôle des phases cristallines en présence [35].



**Figure II.21** : Diffractogramme de rayons X de l'anode montrant la coexistence des phases anatase, rutile et Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Néanmoins, l'échantillon obtenu (**Figure II.22**) est de bonne qualité puisqu'il est constitué à 72% en masse de la phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, phase Magnéli la plus active en électrochimie [35].



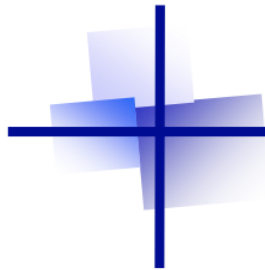
**Figure II.22** : Distribution massique des phases cristallines de l'anode obtenue par déconvolution gaussienne

## Références bibliographiques

1. Osmond, N.M.J.A.S.; Technology. Activated carbon fibre adsorbent materials. **2000**, *18*, 529-539.
2. Boubegra, D. Traitement par EC des eaux de mer polluées à la Rhodamine B. Thèse : Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement, École Nationale Polytechnique, El Harrach - ALGER, 2015.
3. Şenol, Z.M.; Messaoudi, N.E.; Fernine, Y.; Keskin, Z.S. Bioremoval of rhodamine B dye from aqueous solution by using agricultural solid waste (almond shell): experimental and DFT modeling studies. *Biomass Conversion Biorefinery* **2024**, *14*, 17927-17940, doi:<https://doi.org/10.1007/s13399-023-03781-1>.
4. Zwane, B.N.; Orimolade, B.O.; Koiki, B.A.; Mabuba, N.; Gomri, C.; Petit, E.; Bonniol, V.; Lesage, G.; Rivallin, M.; Cretin, M. Combined electro-Fenton and anodic oxidation processes at a sub-stoichiometric titanium oxide (Ti4O7) ceramic electrode for the degradation of tetracycline in water. *Water* **2021**, *13*, 2772, doi:<https://doi.org/10.3390/w13192772>.
5. Natarajan, T.S.; Thomas, M.; Natarajan, K.; Bajaj, H.C.; Tayade, R.J. Study on UV-LED/TiO2 process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169*, 126-134, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>.
6. Oturan, M.A.; Aaron, J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *44*, 2577-2641, doi:<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
7. Yang, W.; Zhou, M.; Oturan, N.; Bechelany, M.; Cretin, M.; Oturan, M.A. Highly efficient and stable FeII/FeIII LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122513, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122513>.
8. Heidari, Z.; Pelalak, R.; Zhou, M. A critical review on the recent progress in application of electro-Fenton process for decontamination of wastewater at near-neutral pH. *Chem. Eng. J.* **2023**, 145741, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145741>.
9. Zaviska, F.; Drogui, P.; Mercier, G.; Blais, J.-F. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants. *J. Water Sci.* **2009**, *22*, 535-564.
10. Mousset, E.; Diamand, A. Water treatment by advanced oxidation processes - Anodic oxidation. *Tech. Inge.* **2019**, 3952.
11. Zazou, H.; Afanga, H.; Akhouairi, S.; Ouchtak, H.; Addi, A.A.; Akbour, R.A.; Assabbane, A.; Douch, J.; Elmchaouri, A.; Duplay, J. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *J. Water Process Eng.* **2019**, *28*, 214-221, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>.

12. Crini, G.; Montiel, A.J.; Badot, P.-M. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*; Presses Univ. Franche-Comté: 2007.
13. Faria, P.; Orfao, J.; Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water research* **2004**, *38*, 2043-2052, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034>.
14. Lopez-Ramon, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* **1999**, *37*, 1215-1221, doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00317-0).
15. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6570-6631, doi:<https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
16. Tian, J.; Olajuyin, A.M.; Mu, T.; Yang, M.; Xing, J. Efficient degradation of rhodamine B using modified graphite felt gas diffusion electrode by electro-Fenton process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 11574-11583, doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6360-7>.
17. Saxena, P.; Ruparelia, J. Influence of supporting electrolytes on electrochemical treatability of Reactive Black 5 using dimensionally stable anode. *J. Inst. Eng.* **2019**, *100*, 299-310, doi:<https://doi.org/10.1007/s40030-019-00360-4>.
18. Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodríguez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 268-273, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079>.
19. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure applied chemistry* **2015**, *87*, 1051-1069, doi:<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
20. Amini, A.-U.W. *Etude de l'adsorption et de la désorption des polluants PFAS sur des matériaux de types COF fluorés et d'adsorbants conventionnels*; Rapport de stage, BUT2-CHIMIE IUT Montpellier-Sète 2024.
21. Sing, K.S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure applied chemistry* **1985**, *57*, 603-619, doi:<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
22. Parodia, A.; Schwanke, A.J.; Rigoti, E.; Prasniski, J.A.; Pergher, S. Argilas modificadas para adsorção do corante Rodamina B (Modified Clays For Rhodamine B Dye Adsorption). *Revista Perspectiva* **2022**, *46*, 35-40, doi:<https://doi.org/10.31512/persp.v.46.n.175.2022.227.p.35-40>
23. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature* **1991**, *354*, 56-58, doi:<https://doi.org/10.1038/354056a0>.

24. Franklin, R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical Physical Sciences* **1951**, 209, 196-218, doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>.
25. Warren, B. X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical review B* **1941**, 59, 693, doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.59.693>.
26. Johnson, D. Structure and properties of carbon fibres. In *Carbon fibers filaments and composites*; Springer: Dordrecht, 1990; Volume 177, pp. 119-146.
27. Kercher, A.K.; Nagle, D.C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon* **2003**, 41, 15-27, doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00261-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00261-0).
28. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B* **2000**, 61, 14095, doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
29. Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics* **1970**, 53, 1126-1130, doi:<https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
30. Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Cancado, L.; Jorio, A.; Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics* **2007**, 9, 1276-1290, doi:<https://doi.org/10.1039/B613962K>.
31. Cançado, L.G.; Jorio, A.; Ferreira, E.M.; Stavale, F.; Achete, C.A.; Capaz, R.B.; Moutinho, M.d.O.; Lombardo, A.; Kulmala, T.; Ferrari, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters* **2011**, 11, 3190-3196, doi:<https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
32. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports* **2005**, 409, 47-99, doi:<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>.
33. Bakti, A.I.; Gareso, P.L.; Rauf, N. Characterization of active carbon from coconut shell using X-ray diffraction (X-RD) and SEM-EDX techniques. *Jurnal Penelitian Fisika dan Aplikasinya* **2018**, 8, 115-122, doi:<https://doi.org/10.26740/jpfa.v8n2.p115-122>
34. Lipinski, G.; Jeong, K.; Moritz, K.; Petermann, M.; May, E.F.; Stanwix, P.L.; Richter, M. Application of Raman Spectroscopy for Sorption Analysis of Functionalized Porous Materials. *Advanced Science* **2022**, 9, 2105477, doi:<https://doi.org/10.1002/advs.202105477>.
35. Gomri, C.; Makhoul, E.; Koundia, F.N.; Petit, E.; Raffy, S.; Bechelany, M.; Semsarilar, M.; Cretin, M. Electrochemical advanced oxidation combined to electro-Fenton for effective treatment of perfluoroalkyl substances "PFAS" in water using a Magnéli phase-based anode. *Nanoscale Advances* **2025**, 7, 261-268, doi:<https://doi.org/10.1039/D4NA00626G>



# CHAPITRE III

---

## RESULTATS ET DISCUSSION

- ➔ **PARTIE 1 : APPLICATION DU FEUTRE DE CARBONE POUR L'EVALUATION DE LA DEGRADATION DE POLLUANTS PAR DIVERS PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**
  
- ➔ **PARTIE 2 : APPLICATION DU CHARBON ACTIF POUR LA DEGRADATION DE POLLUANT PAR ADSORPTION ET PROCEDE ELECTRO-FENTON**

**PARTIE 1 : Application du feutre de carbone pour  
l'évaluation de la dégradation de polluants par  
divers procédés d'oxydation avancée**

### A. Dégradation électrochimique par les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) occupent une place importante dans le développement de nouvelles approches de traitement grâce à leur capacité à générer des espèces fortement réactives. Dans ce cadre, le feutre de carbone (FC) constitue un matériau de référence, apprécié pour sa conductivité, sa stabilité et sa surface spécifique. Ces propriétés en font un support pertinent pour l'évaluation et la comparaison de l'efficacité de différents procédés d'oxydation avancée.

#### III.1. Influence air comprimé / O<sub>2</sub>

La dégradation de la RhB par le procédé EF, utilisant une cathode en FC et une anode en Ti/Pt, a d'abord été étudiée en fonction de la nature du gaz bullé (O<sub>2</sub> ou air comprimé). Les résultats expérimentaux ont été modélisés selon une cinétique de pseudo-premier ordre (décrite au Chapitre.I), permettant le calcul des constantes cinétiques apparentes ( $k_{app}$ ) présentées dans le **Tableau III.1**.

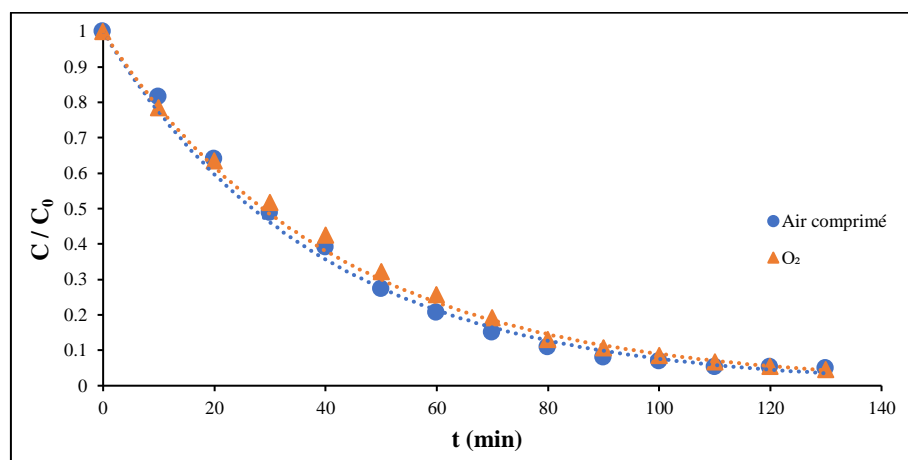
**Tableau III.1** : Constantes cinétiques apparentes ( $k_{app}$ ) pour la dégradation de la RhB par le procédé EF sous air comprimé et O<sub>2</sub>. Conditions expérimentales : [RhB] = 0,01 mM dans 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [Fe<sup>2+</sup>] = 0,2 mM, pH = 3,0 et densité de courant I = 30 mA.cm<sup>-2</sup>

Barbotage	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Air comprimé	$2,52 \times 10^{-2} \pm 0,18 \times 10^{-2}$	0,9970
O <sub>2</sub>	$2,24 \times 10^{-2} \pm 0,16 \times 10^{-2}$	0,9994

Le **Tableau III.1** montre que les cinétiques apparentes sous barbotage d'air comprimé et d'oxygène sont comparables, même en tenant compte des incertitudes expérimentales. L'air comprimé présente cependant un avantage économique significatif, avec des coûts réduits et une maintenance simplifiée.

Ainsi, les expériences d'électro-Fenton ci-après seront réalisées en privilégiant le barbotage d'air comprimé. Ce choix vise non seulement à améliorer la faisabilité du procédé à une échelle pilote, mais aussi à s'aligner sur les tendances actuelles de la recherche dans le domaine [1,2]. L'adoption de l'air comprimé favorise une transition plus réaliste vers des applications industrielles en électro-Fenton, en accord avec les pratiques durables de traitement des eaux usées et les avancées récentes en oxydation électrochimique [3].

En optimisant ce paramètre, nous renforçons à la fois l'efficacité opérationnelle et l'intégration du procédé dans une approche plus écologique et économiquement viable pour la dépollution des effluents. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.1**.

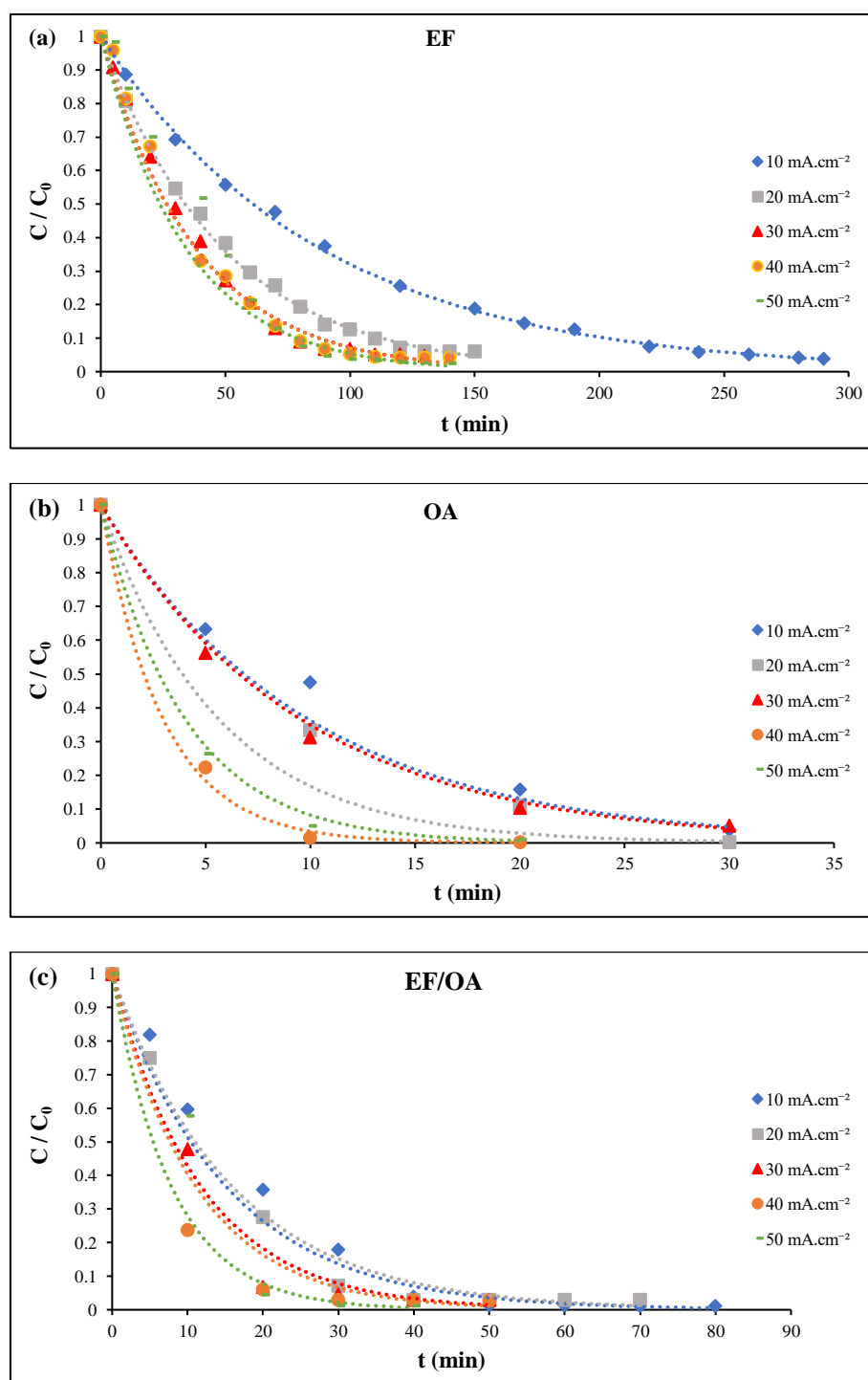


**Figure.III.1** : Évolution cinétique de la dégradation du RhB par le procédé EF sous barbotage d'air comprimé et d'O<sub>2</sub>. Les expériences ont été réalisées avec [RhB] = 0,01 mM dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 mM, en présence de Fe<sup>2+</sup> à 0,2 mM, à pH 3,0 et sous une densité de courant de 30 mA.cm<sup>-2</sup>

Dans la **Figure III.1** on remarque la dégradation de la RhB par EF sous barbotage d'air comprimé et d'O<sub>2</sub> en fonction du temps, montre une évolution décroissante ce qui implique l'influence du barbotage sur la dégradation.

### III.2. Effet de la densité de courant

L'électrodégradation de RhB a été étudiée en utilisant une concentration initiale de 0,01 mM de RhB (4,79 mg.L<sup>-1</sup>) et 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte de support à pH 3,0. Pour les expériences EF, une anode Ti/Pt et une cathode en feutre de carbone ont été utilisées en présence de 0,2 mM de Fe<sup>2+</sup> comme catalyseur avec barbotage d'air. Pour les expériences OA, une anode Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> et une cathode en feutre de carbone ont été utilisées sous barbotage d'azote sans catalyseur ajouté. Pour les expériences EF/OA, une anode Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> et une cathode en feutre de carbone ont été utilisées avec 0,2 mM de Fe<sup>2+</sup> et barbotage d'air. La densité de courant étant un paramètre critique qui influence à la fois le coût opérationnel et l'efficacité des procédés électrochimiques [4], son effet sur la cinétique de dégradation du RhB par EF, OA et EF/OA a été évalué à l'aide d'une gamme de densités de courant (10, 20, 30, 40 et 50 mA.cm<sup>-2</sup>). Les résultats (à  $\lambda_{\max} = 556$  nm) sont présentés dans la **Figure III.2**.



**Figure III.2 :** Influence de la densité de courant sur la dégradation de RhB, mesurée à  $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ , en utilisant une cathode en FC et une anode Ti/Pt ou  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Les conditions expérimentales étaient les suivantes :  $[\text{RhB}] = 0,01 \text{ mM}$  dans  $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  à pH 3,0 ;  
**(a)** EF seul (électrodes FC + Ti/Pt) avec  $0,2 \text{ mM Fe}^{2+}$  et barbotage d'air ; **(b)** OA seul (électrodes FC + Ti/Pt) avec barbotage de  $\text{N}_2$  en l'absence du catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  ; **(c)** EF/OA (électrodes FC +  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) avec  $0,2 \text{ mM Fe}^{2+}$  et barbotage d'air

Globalement, le taux de dégradation de RhB a augmenté avec l'augmentation des densités de courant (de 10 à 50 mA.cm<sup>-2</sup>). Pour une densité de courant de 30 mA.cm<sup>-2</sup>, une décoloration supérieure à 90 % est atteinte en seulement 30 min pour les procédés OA et EF/OA, contre 90 min pour l'EF seul. Le temps de dégradation plus lent avec EF seul peut être attribué à la formation de différents sous-produits intermédiaires qui nécessitent une oxydation prolongée pour une décoloration complète.

Pour quantifier la cinétique de dégradation de RhB par EF, OA et EF/OA, des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre ont été déterminées à toutes les densités de courant appliquées (10, 20, 30, 40 et 50 mA.cm<sup>-2</sup>) (**Tableau III.2**).

**Tableau III.2 :** Constantes de vitesse apparentes ( $K_{app}$ ) pour la dégradation de RhB par EF, OA et EF/OA en présence de 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 3,0 et diverses densités de courant (de 10 à 50 mA.cm<sup>-2</sup>)

Procédé	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
EF	10	0,0111 ± 0,0011	0,9994
	20	0,0206 ± 0,0021	0,9986
	30	0,0277 ± 0,0028	0,9921
	40	0,0284 ± 0,0028	0,9946
	50	0,0293 ± 0,0059	0,9675
OA	10	0,0703 ± 0,0070	0,9975
	20	0,1100 ± 0,0110	1,0000
	30	0,1340 ± 0,0134	0,9945
	40	0,2152 ± 0,0430	0,9862
	50	0,2501 ± 0,0500	0,9980
EF/OA	10	0,0448 ± 0,0090	0,9940
	20	0,0872 ± 0,0087	0,9975
	30	0,1127 ± 0,0225	0,9616
	40	0,1409 ± 0,0282	0,9999
	50	0,1519 ± 0,0304	0,9988

Toutes les constantes cinétiques apparentes ont tendance à augmenter avec la densité de courant. Cela indique que l'augmentation de la densité de courant améliore directement le taux de dégradation du RhB, probablement en raison d'une augmentation de la production de ROS avec tous les processus. La cinétique de décoloration était significativement plus élevée avec OA et EF/OA qu'avec EF, quelle que soit la densité de courant appliquée. Cependant, à des densités de courant plus élevées, des facteurs supplémentaires peuvent commencer à limiter l'augmentation du taux de dégradation, notamment des limitations de l'efficacité de la génération de  $H_2O_2$  ou la prévalence de réactions secondaires concurrentes qui consomment des espèces réactives en solution.

La différence de cinétique de décoloration pourrait s'expliquer en partie par les mécanismes de dégradation, qui sont fondamentalement différents entre les processus EF, OA et EF/OA. En effet, dans le procédé EF, la génération des radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) s'effectue majoritairement en phase homogène, dans la solution, par la réaction de Fenton entre le  $Fe^{2+}$  régénéré à la cathode et le  $H_2O_2$  électrogénéré. Ces radicaux diffusent librement dans le milieu et assurent une attaque non sélective des molécules organiques dissoutes. En revanche, dans le procédé OA, les radicaux hydroxyles sont formés directement à la surface de l'anode par l'oxydation de l'eau ou des ions hydroxyles adsorbés. Dans ce cas, les  $HO^\bullet$  sont qualifiés de radicaux adsorbés ( $HO^\bullet_{ads}$ ) et réagissent de manière très localisée, au voisinage immédiat de la surface électrode-solution. Le couplage EF/OA combine ces deux voies : une production homogène de radicaux dans le volume de la solution (comme en EF) et une génération hétérogène de radicaux à la surface de l'anode (comme en OA). Ce couplage implique donc des réactions supplémentaires et une consommation compétitive d'espèces réactives, en particulier au cours de la première période (0 à 20 min) du traitement, ce qui peut expliquer une cinétique plus complexe. Néanmoins, à partir de 30 min de traitement, les procédés OA et EF/OA ont affiché des performances similaires en termes de décoloration.

Il est important de noter que les constantes cinétiques ont été estimées à partir des changements d'absorption de la solution de RhB pendant le traitement. Cependant, ce paramètre ne doit pas être le seul à prendre en compte. L'étude de la formation de sous-produits et des changements de toxicité de la solution au cours du temps est également cruciale pour déterminer les performances du procédé.

En ce qui concerne la consommation d'énergie, la densité de courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  s'est avérée optimale pour les trois procédés, offrant un équilibre favorable entre un taux de dégradation élevé et une faible consommation d'énergie. Des densités de courant plus élevées

pourraient augmenter les taux de dégradation mais aussi conduire à une augmentation de la consommation d'énergie et peuvent également favoriser des réactions secondaires concurrentes, telles que la formation d'eau (Equation III.1) [5], l'évolution d'hydrogène (Equation III.2) [6] et la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equation III.3) [7] à la cathode en raison du potentiel de cellule plus élevé.



### III.3. Effet de la concentration en RhB

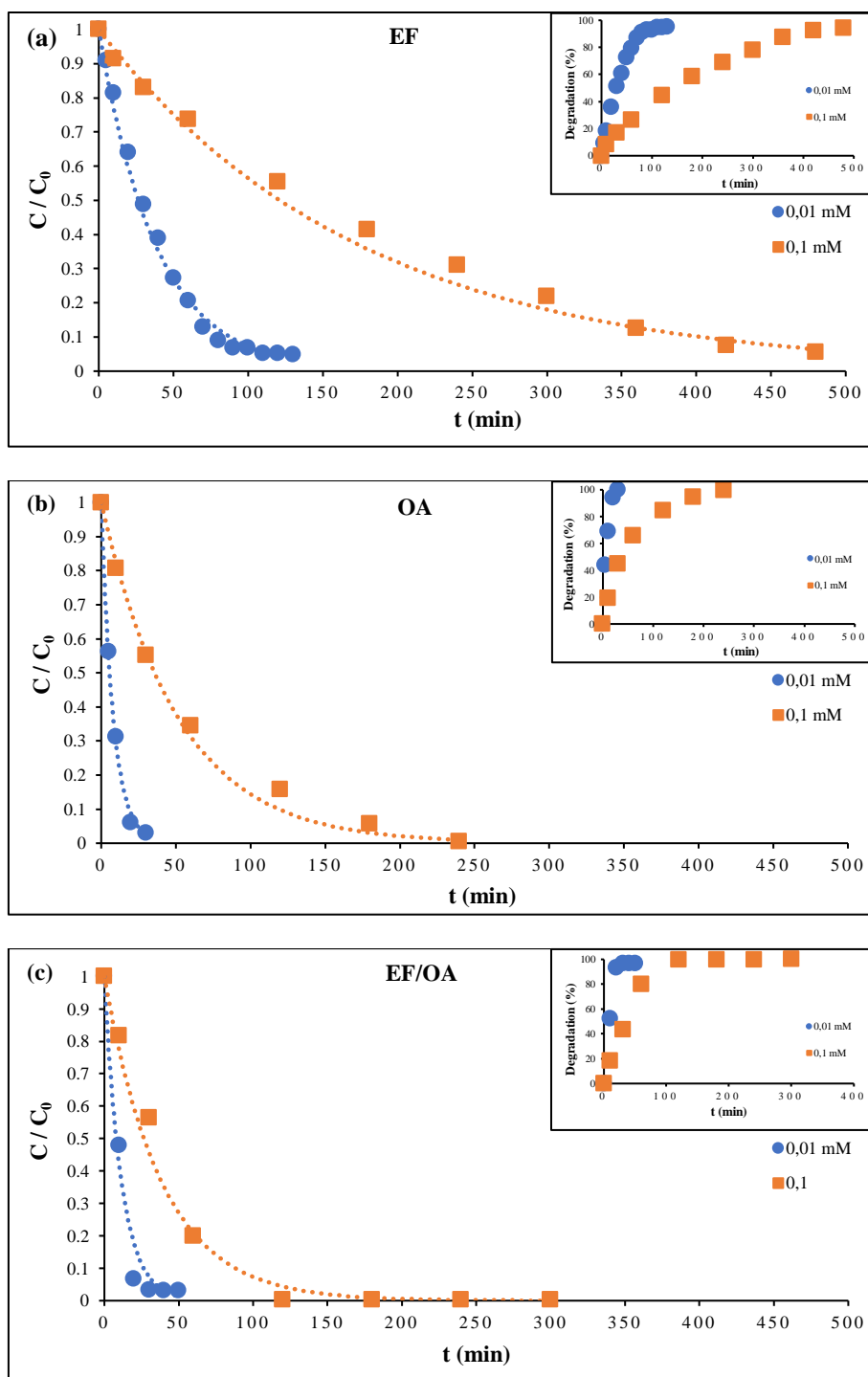
Pour étudier l'influence de la concentration initiale en RhB sur la cinétique de dégradation pour les trois procédés, des expériences ont été réalisées à une densité de courant constante de 30 mA cm<sup>-2</sup> en utilisant deux concentrations différentes en RhB pouvant induire une toxicité d'intensité variable : 0,01 mM (4,79 mg.L<sup>-1</sup>) et 0,1 mM (47,9 mg.L<sup>-1</sup>). Ces concentrations sont dans la même gamme que la EC50 et la DL50 trouvées dans la littérature, respectivement [8].

L'analyse de ces résultats (**Figure III.3**) a révélé une influence significative de la concentration initiale en RhB sur la cinétique de dégradation avec les trois méthodes de traitement électrochimique puisque dans tous les cas, la constante apparente augmente lorsque la concentration initiale en réactif diminue. Ainsi, lorsqu'on multiplie la concentration initiale par un facteur 10, les constantes chutent respectivement de 79 % en EF, 84 % en OA et 78 % en EF/OA, ce qui confirme la forte dépendance de la cinétique vis-à-vis de la concentration et suggère que le taux de radicaux libres produits est un paramètre important à prendre en compte au regard de la quantité de matière à dégrader et du procédé appliqué et/ou que des phénomènes d'adsorption mis en jeu peuvent varier selon le procédé et la concentration en polluant. En effet, cette évolution peut être reliée à différents phénomènes qui peuvent être plus ou moins significatifs si la dégradation se fait de façon homogène en solution (cas de EF), de façon hétérogène à l'électrode (cas de OA) ou encore par couplage EF/OA. En effet, dans le cas de OA par exemple, des effets de saturation de la surface de l'électrode (à l'anode dans ce cas) à forte concentration peuvent avoir lieu et inhiber la formation des radicaux physisorbés par exemple. Cet effet peut également être marqué en EF puisqu'il peut engendrer une baisse de la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (à la cathode) qui diminuera *in fine* la concentration de radicaux disponible en solution. Ces expériences ont été conduites à pH 3. Le colorant et le matériau d'électrode

ayant des groupements aux propriétés acido-basiques ont alors leurs charges qui évoluent selon le pH de la solution. Des expériences à des valeurs de pH différentes pourront être envisagées à l'avenir pour identifier si le phénomène d'adsorption est influencé ou non par ce paramètre. De même, il sera intéressant de réaliser des expériences à de nouvelles concentrations initiales en colorant de manière à définir éventuellement différents mécanismes : lent et multi-étape à forte concentration et plus rapide à faible concentration.

Quoi qu'il en soit, cette dépendance à la concentration est un facteur clé pour optimiser ces procédés pour des applications pratiques de traitement des eaux usées. Un temps d'électrolyse plus long pour atteindre le même niveau de dégradation était nécessaire avec 0,1 mM de RhB qu'avec 0,01 mM de RhB. Avec les mêmes conditions d'approvisionnement en énergie, la charge polluante initiale plus élevée augmente la demande de génération d'espèces réactives (radicaux hydroxyles pour EF, ROS pour OA, HO<sup>•</sup> et ROS pour EF/OA), ce qui peut être obtenu soit par un allongement du temps d'électrolyse, soit par une augmentation de la surface des électrodes [9], soit en augmentant la densité de courant, mais au risque d'avoir des réactions électrochimiques compétitives, diminuant l'efficacité du procédé.

Néanmoins, même avec une concentration de 0,1 mM de RhB, la cinétique de dégradation pour tous les procédés suivait toujours un modèle de pseudo-premier ordre (**Tableau III.3**), avec des performances de dégradation toujours plus élevées avec OA et EF/OA qu'avec EF [10]. Les constantes de vitesse nettement plus élevées observées pour l'OA et l'EF/OA démontrent l'efficacité de l'anode Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> à accélérer le procédé de dégradation par rapport à l'EF seul. Cela est attribué à la capacité supérieure de l'anode Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> à générer des ROS par rapport à l'anode Ti/Pt utilisée dans le procédé EF. D'autre part, la bonne conductivité de la cathode en feutre de carbone contribue aux performances globales des trois procédés en facilitant le transfert d'électrons efficace pour la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à partir de l'oxygène, nécessaire à la mise en œuvre du procédé EF.



**Figure III.3 :** Cinétiques de dégradation de RhB aux concentrations initiales de 0,01 et 0,1 mM dans les conditions suivantes : 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3,0 et  $I = 30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , en utilisant (a) EF avec 0,2 mM  $\text{Fe}^{2+}$  et barbotage d'air ; (b) OA avec barbotage de  $\text{N}_2$  ; (c) EF/OA avec 0,2 mM  $\text{Fe}^{2+}$  et barbotage d'air

**Tableau III.3 :** Constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre ( $K_{app}$ ) pour la dégradation de RhB (0,01 et 0,1 mM) par EF, OA et EF/OA : 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ; pH 3,0 ;  
 $I = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$  (+  $\text{Fe}^{2+} = 0,2 \text{ mM}$  dans EF et EF/OA)

Colorant	Procédé	Anode	Cathode	Concentration initiale de RhB (mM)			
				0,01		0,1	
				$K_{app} (\text{min}^{-1})$	$R^2$	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	$R^2$
RhB	EF	Ti/Pt	FC	0,0277	0,9804	0,0057	0,9846
	OA	$\text{Ti}_4\text{O}_7$	FC	0,1340	0,9880	0,0210	0,9647
	EF/OA	$\text{Ti}_4\text{O}_7$	FC	0,1127	0,9500	0,0252	0,9701

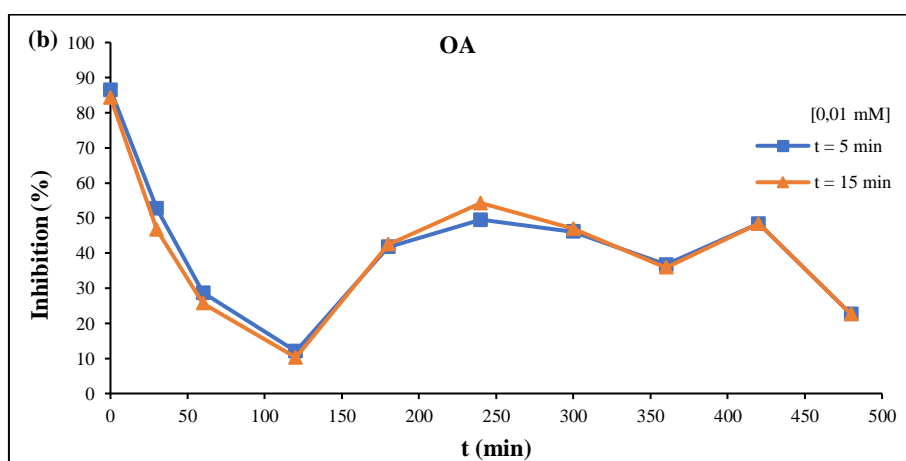
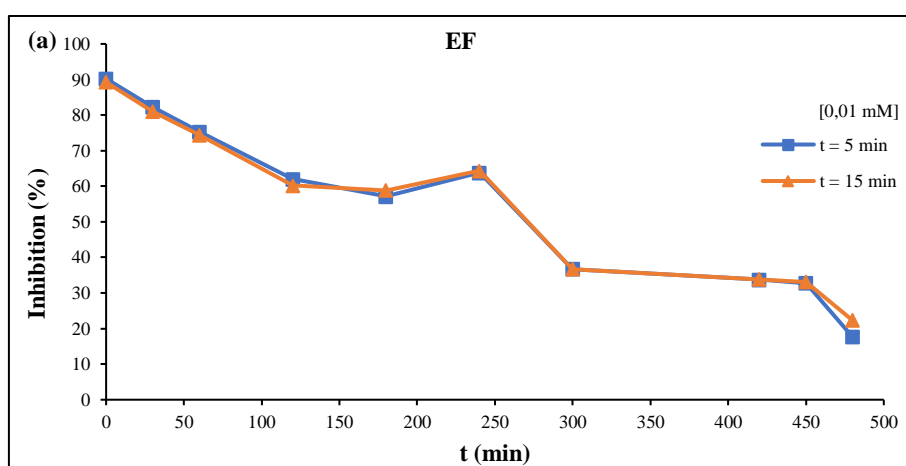
#### III.4. Suivi de la toxicité pendant la dégradation du RhB

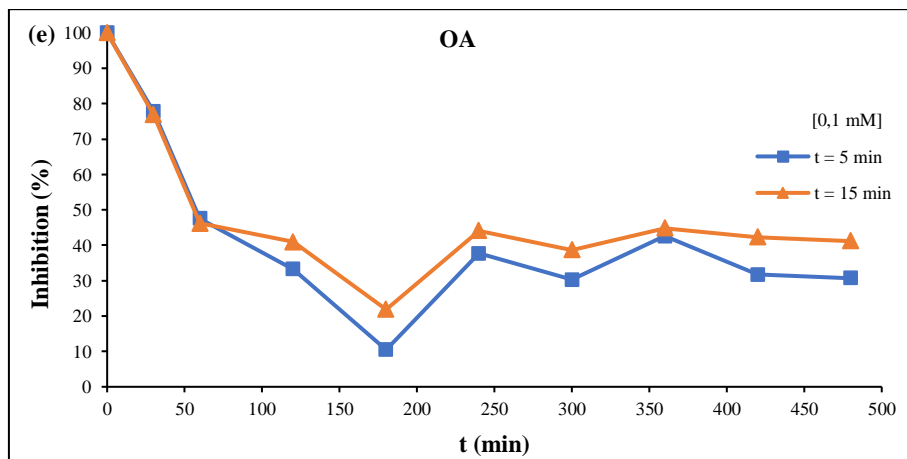
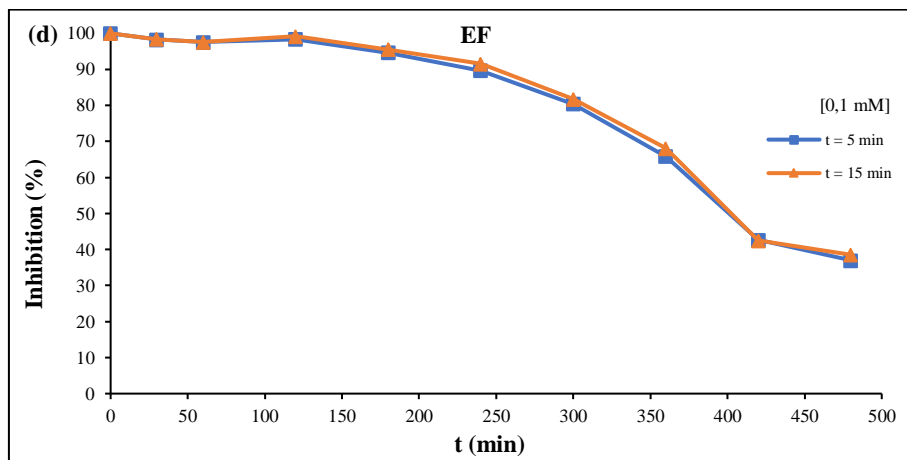
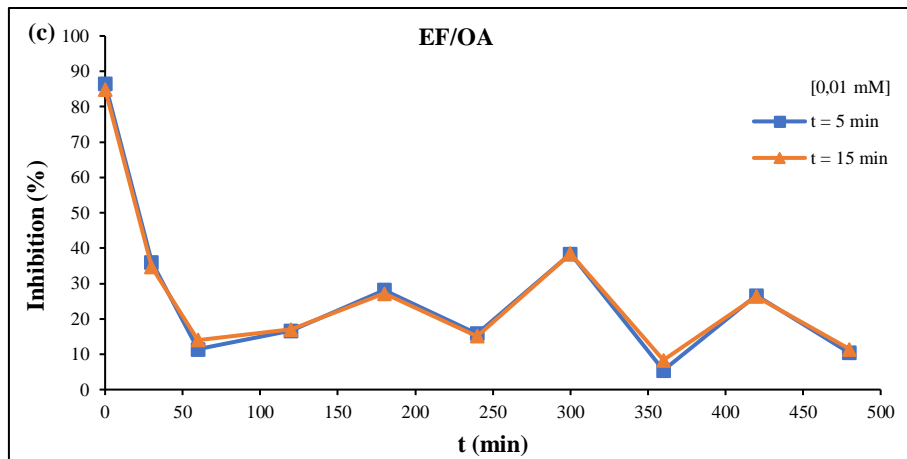
L'évaluation de la toxicité de la solution de colorant pendant la dégradation du RhB fournit des informations importantes sur les effets toxicologiques des effluents de colorant dans diverses conditions de traitement. Dans cette étude, l'inhibition de la luminescence de la bactérie marine *Vibrio fischeri*, un bioindicateur reconnu pour les évaluations écotoxicologiques, a été utilisée pour surveiller la toxicité de la solution de RhB au fil du temps de traitement [11-13]. Les expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales de colorant de 0,01 et 0,1 mM et à une densité de courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

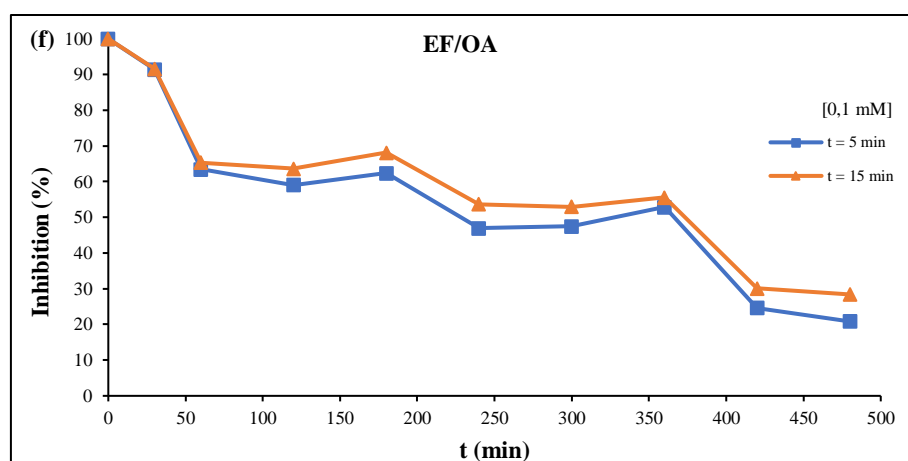
Pour tous les procédés et concentrations de RhB testés, la toxicité de la solution de colorant a diminué pendant le traitement, indiquant que les produits de dégradation sont tous moins toxiques que la RhB (**Figure III.4**). Les mesures de bioluminescence après 5 et 15 min d'exposition aux échantillons de solution de colorant prélevés à différents moments au cours des procédés ont fourni des informations sur les effets toxiques immédiats de la RhB et de ses sous-produits. L'analyse d'incertitude, quantifiée par le coefficient de variation (CV%), souligne la fiabilité des résultats de toxicité. Les valeurs CV% ( $n = 5$ ) obtenues étaient de 12% pour les niveaux d'inhibition inférieurs à 20%, 5% pour les niveaux d'inhibition compris entre 20% et 70% et 0% pour les niveaux d'inhibition supérieurs à 70%, reflétant une approche statistique rigoureuse [14]. Les changements d'inhibition de la bioluminescence différaient en fonction des processus de dégradation expérimentés et de la concentration initiale de colorant, suggérant des variations dans les sous-produits (nature, concentration) formés pendant

l'électrodégradation. À la concentration la plus faible de RhB, l'EF/OA était plus efficace pour réduire la toxicité de la solution de colorant pendant toute la durée de l'expérience. À la concentration la plus élevée de RhB, l'OA a conduit à la formation d'intermédiaires moins toxiques entre 60 et 360 min. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.4**.

La corrélation entre la toxicité de la solution de colorant lors du processus de dégradation et la nature exacte des molécules présentes (colorant et sous-produits) est essentielle pour une évaluation environnementale complète des procédés de traitement. Les sous-produits formés sont décrits dans les sections III.7 et III.8, consacrées à l'identification des voies de dégradation.







**Figure III.4 :** Changements dans l'inhibition de la bioluminescence de *Vibrio fischeri* pendant la dégradation de 0,01 mM RhB en utilisant les procédés : (a) EF ; (b) OA ; (c) EF/OA et de 0,1 mM RhB en utilisant les procédés (d) EF ; (e) OA ; (f) EF/OA

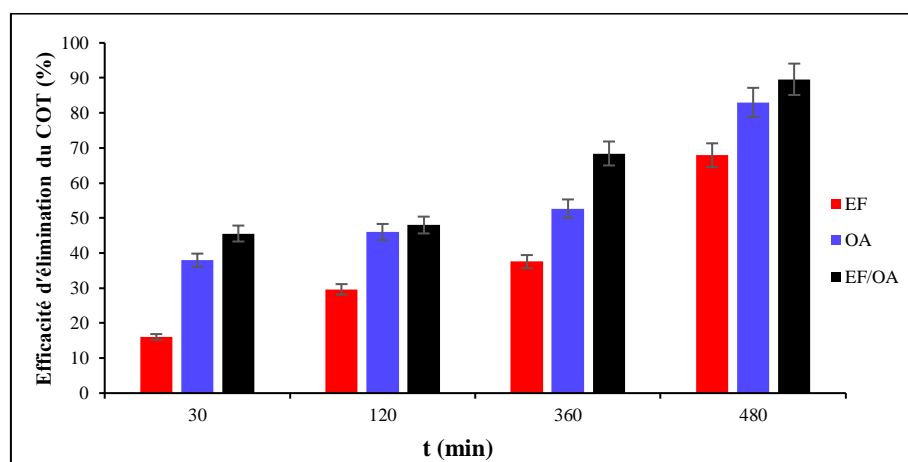
**Tableau III.4 :** Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries marines au contact après 5 et 15 min de solutions traitées par différents procédés durant 480 min

Colorant	Procédé	Inhibition%					
		0,01 mM			0,1 mM		
		t = 0 min	t = 5 min	t = 15 min	t = 0 min	t = 5 min	t = 15 min
	EF	90	17	22	100	37	38
RhB	OA	85	22	22	100	30	41
	EF/OA	86	10	11	100	20	28

### III.5. Efficacité d'élimination du carbone organique total (COT)

L'élimination du COT de la solution de colorant a été évaluée en surveillant ses changements temporels tout au long de chaque traitement de 480 min, effectué à une densité de courant constante ( $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) et avec une concentration initiale de RhB de 0,1 mM (**Figure III.5**). Dans l'ensemble, les pourcentages d'élimination du COT étaient plus élevés pendant l'EF/OA et l'OA que pendant l'EF seul ( $\text{CV} = 5\%$  du COT). La meilleure minéralisation a été obtenue en combinant l'EF et l'OA. Cela indique que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) et divers autres ROS physisorbés sur la surface de l'anode  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , jouent un rôle majeur dans la

dégradation oxydative des polluants organiques [15-17]. De plus, l'interaction coopérative entre les procédés OA et Fenton facilitée par la cathode en feutre de carbone a amélioré la dynamique globale de minéralisation. Cela est conforme à la littérature existante sur l'efficacité des espèces radicalaires dans les POA pour dégrader les composés organiques récalcitrants [18]. Par conséquent, le couplage de ces procédés optimise les taux de minéralisation et améliore l'efficacité globale de la dégradation électrochimique des contaminants organiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.5**.



**Figure III.5 :** Minéralisation de 0,1 mM de RhB par les procédés EF, OA et EF/OA (480 min de traitement à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ )

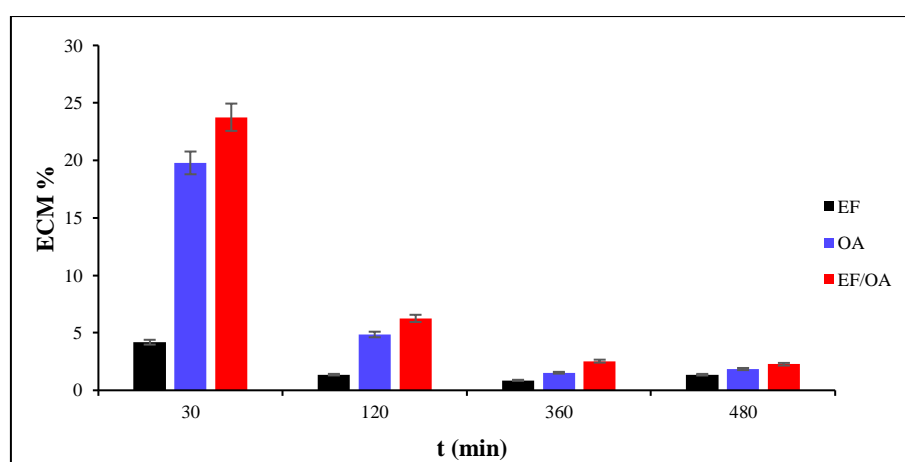
**Tableau III.5 :** Minéralisation de 0,1mM de RhB après 480 min de traitement à une densité de courant d'électrolyse de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , selon le procédé appliqué (EF, OA, EF/OA)

Colorant	Procédé	Anode	Cathode	Efficacité d'élimination du COT (%)
RhB	EF	Ti/Pt	FC	$68 \pm 3 \%$
	OA	Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	FC	$83 \pm 4 \%$
	EF/OA	Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	FC	$90 \pm 4 \%$

### III.6. Efficacité du courant de minéralisation (ECM) et l'énergie consommée (EC)

L'efficacité du courant de minéralisation a été évaluée en utilisant 0,1 mM de RhB et une densité de courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  (**Figure III.6**). L'ECM la plus élevée au début des procédés d'électro-oxydation a été observée avec EF/OA en raison de la production accrue d'espèces radicalaires sur les deux électrodes, favorisant une oxydation efficace du RhB. Quel que soit le procédé ou les matériaux d'anode, l'ECM a progressivement diminué au fil du temps.

Cela peut être attribué à plusieurs facteurs : réduction de la concentration en RhB qui diminue la dynamique du transport de masse, réactions secondaires concurrentes, formation de sous-produits résistants à la dégradation et diminution des espèces réactives, telles que  $\text{HO}^*/\text{M}(\text{HO}^*)$ , en raison de la formation de piègeurs (par exemple : ion sulfate «  $\text{SO}_4^{2-}$  », ion chlorure «  $\text{Cl}^-$  », ion carbonate «  $\text{CO}_3^{2-}$  », ion hydrogénocarbonate «  $\text{HCO}_3^-$  ») qui réagissent compétitivement avec les  $\text{HO}^*$  et réduisent leur disponibilité pour l'oxydation du polluant. Les valeurs de ECM observées et leur déclin sont en accord avec des études précédentes montrant qu'initialement, les valeurs de ECM sont souvent élevées en raison de la génération rapide de radicaux, mais diminuent à mesure que le traitement progresse en raison de défis similaires dans l'oxydation et la formation de sous-produits. À titre d'exemple, Tian et al. [19,20] ont rapporté une ECM initiale d'environ 12 %, chutant à 3 % dans leurs conditions expérimentales (5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pH 3, 0,1 mM RhB). De même, Tan et al. [19,20] travaillant avec des conditions plus proches de celles de cette étude (30  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ont observé une ECM initiale d'environ 23 %, diminuant jusqu'à 10 % après 240 min.



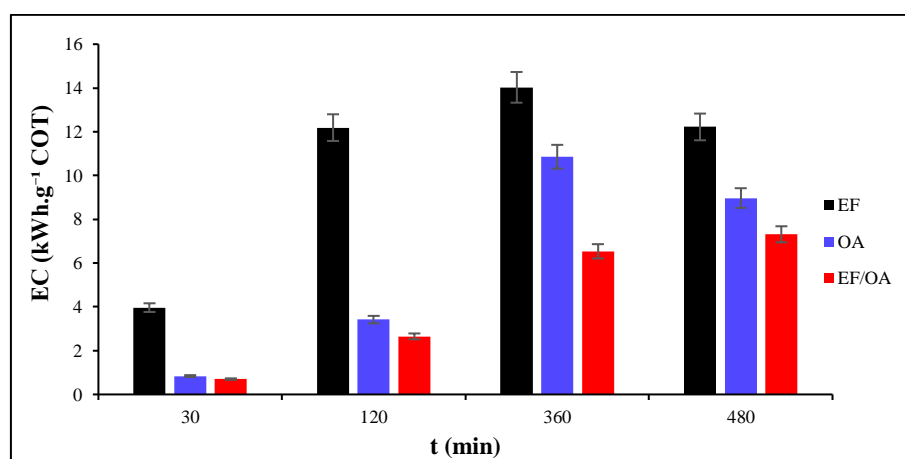
**Figure III.6 :** Efficacité du courant de minéralisation (ECM) de 0,1 mM RhB en fonction du temps d'électrolyse à une densité de courant de 30  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Les résultats présentés démontrent la grande efficacité de ces PEOA pour la dégradation du RhB dans des conditions contrôlées. La complexité des eaux usées réelles, avec leur charge organique variable et leurs polluants divers, influencera sans aucun doute les performances de dégradation. Des études antérieures ont confirmé l'efficacité de ces procédés pour traiter des matrices complexes d'effluents, soulignant leur potentiel pour des applications industrielles réalistes [21,22].

Ces résultats sont particulièrement pertinents pour l'industrie textile, une cause majeure d'effluents contaminés par des colorants, en particulier dans les pays en développement où le

problème du traitement des effluents à la source est crucial en raison de l'absence possible de systèmes d'assainissement. De plus, ces technologies électrochimiques sont également applicables au traitement tertiaire des eaux usées domestiques après traitement par bioréacteur à membrane [23].

Les variations de l'énergie consommée (EC) par gramme de COT abattu au cours des procédés EF, OA et EF/OA de 0,1 mM RhB à une densité de courant constante de 30 mA.cm<sup>-2</sup> sont présentées dans la **Figure III.7**. L'EC a augmenté de manière significative au cours du traitement jusqu'à 360 min. Ceci est corrélé à l'augmentation de l'élimination du COT (**Figure III.5**) et à la diminution de l'efficacité du courant de minéralisation ECM (Figure III.6) (avec moins de matière organique, le transport de masse est réduit). Les valeurs de l'EC à 360 et 480 min étaient similaires pour les procédés EF et OA, tandis que le besoin en énergie était plus faible pour EF/OA. Cela s'explique par l'efficacité de minéralisation améliorée dans le même laps de temps alors que tous les procédés maintiennent une tension de cellule stable de 16 V.



**Figure III.7 :** Energie consommée (EC) pour l'élimination de 0,1 mM de RhB en fonction de la durée d'électrolyse avec une densité de courant de 30 mA.cm<sup>-2</sup> pour les procédés EF, OA et EF/OA

Globalement, l'EC a diminué progressivement d'EF à OA puis EF/OA. L'EF nécessitait ~12 kWh.g<sup>-1</sup> de COT pour une élimination de 68 % du COT ; L'OA a utilisé 9 kWh.g<sup>-1</sup> de COT pour éliminer 83 % du COT, et l'EF/OA n'a eu besoin que de 7 kWh.g<sup>-1</sup> de COT pour éliminer 90 % du COT (**Tableau III.6**). Ces valeurs d'EC sont parmi les plus basses rapportées [24], ce qui met en évidence les rendements élevés du procédé. Cette étude souligne l'application stratégique des anodes à haute surtension de dégagement d'oxygène et donc leur intérêt pour produire des radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau (cas de Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) dans les PEOA pour

une élimination efficace mais non sélective des polluants organiques tout en minimisant les besoins énergétiques.

**Tableau III.6 :** Energie consommée (EC) pour l'élimination de RhB à 0,1 mM après 480 min d'électrolyse

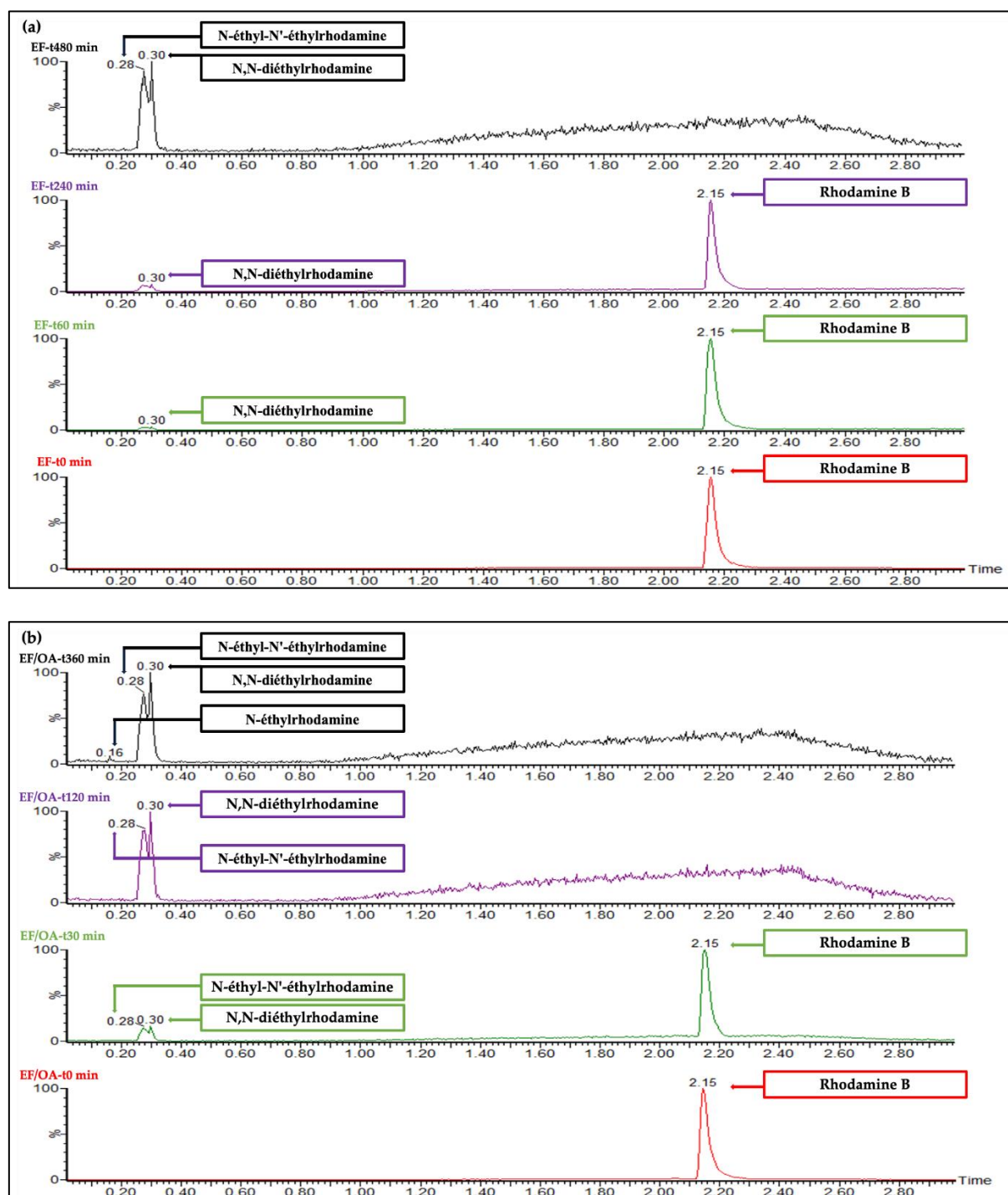
Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	Procédé	EC (kWh.g <sup>-1</sup> COT)
30	EF	12
	OA	9
	EF/OA	7

### III.7. Identification de la RhB et des sous-produits par UHPLC-HRMS

La RhB et ses sous-produits de dégradation ont été identifiés dans des échantillons de solution de colorant prélevés à des intervalles de temps spécifiques (0, 60, 240 et 480 min pour EF et 0, 30, 120 et 360 min pour EF/OA) (concentration initiale de 0,1 mM de RhB), en utilisant UHPLC-HRMS. Les paramètres d'identification sont résumés dans le **Tableau III.7**. L'analyse des chromatogrammes a révélé l'apparition d'intermédiaires N-déséthylés pendant le traitement électrochimique, ce qui est cohérent avec la littérature qui reconnaît ces intermédiaires spécifiques comme des produits courants de la dégradation du RhB [25]. L'intensité du pic du RhB a progressivement diminué, accompagnée d'une augmentation de l'intensité des pics intermédiaires, suivie de leur réduction ultérieure au fil du temps. Des sous-produits similaires se sont formés pendant EF et EF/OA mais significativement plus tard pour EF. En effet, le pic RhB n'était plus détectable après 480 min de EF et seulement après 120 min de EF/OA (**Figure III.8**), en accord avec la décoloration progressive de la solution de RhB.

**Tableau III.7 :** Paramètres d'identification UHPLC-HRMS ( $t_R$  et  $m/z$ ) de la RhB et des sous-produits aromatiques générés au cours des procédés EF et EF/OA

Paramètres d'identification		
$m/z$	$t_R$ (min)	Molécule
443,47	2,15	Ion Rhodamine B
415,47	0,30	<i>N,N</i> -diéthylrhodamine
387,47	0,28	<i>N</i> -éthyl- <i>N'</i> -éthylrhodamine
359,47	0,16	<i>N</i> -éthylrhodamine



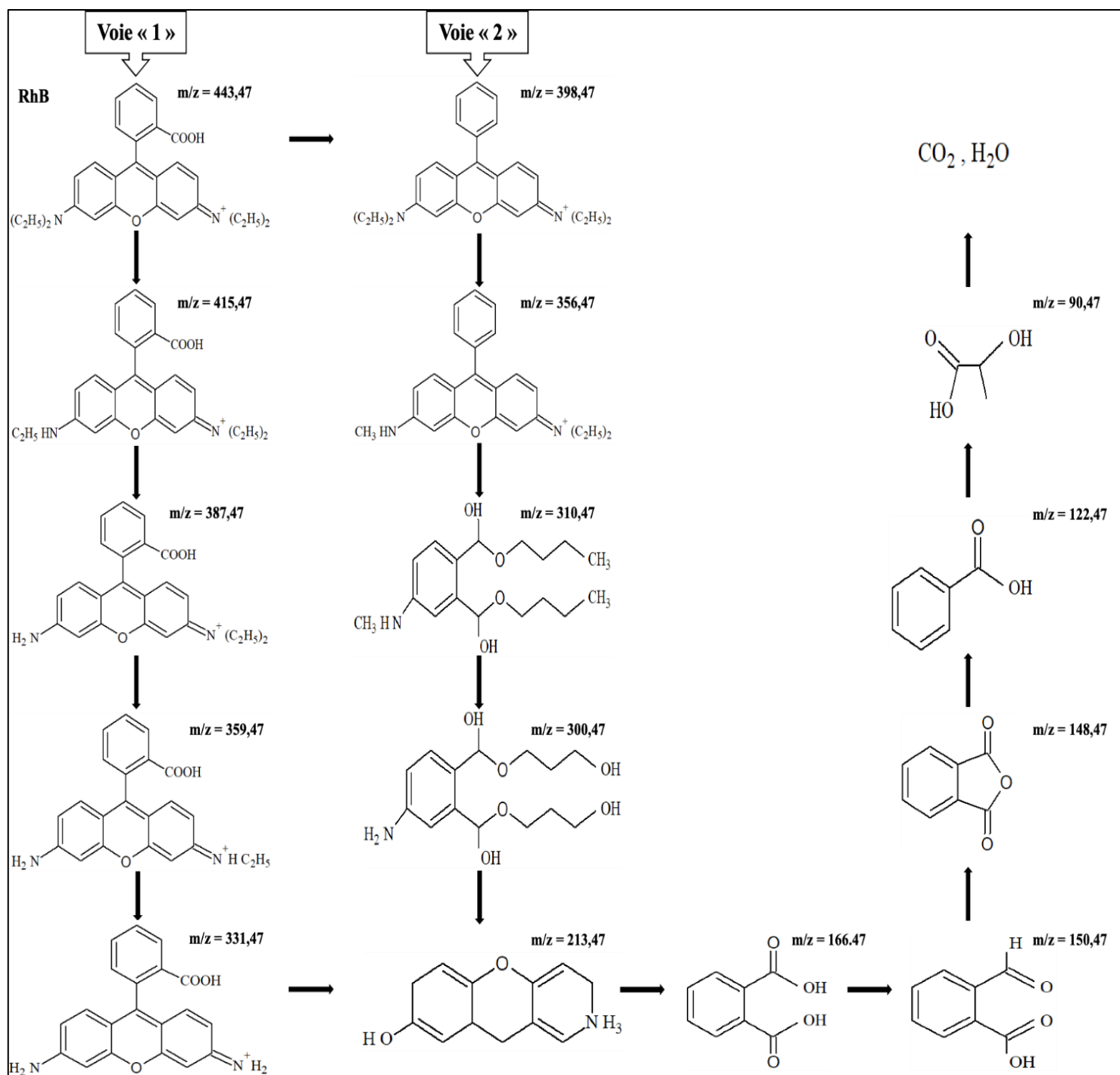
**Figure III.8 :** Chromatogrammes UHPLC-HRMS de 0,1 mM RhB obtenus aux moments indiqués pendant les processus (a) EF et (b) EF/OA

De plus, les variations des composés présents dans la solution de colorant (par l'analyse de l'intensité maximale des pics de RhB et de ses dérivés) ont été comparées à la diminution de la toxicité de la solution (voir section III.5). Ceci met en évidence une corrélation directe entre la dégradation de RhB et l'atténuation de la toxicité, confirmant ainsi l'efficacité du traitement.

### III.8. Voies possibles de dégradation de la RhB

Les ROS jouent un rôle essentiel dans la dégradation des molécules organiques, telles que les colorants, en induisant le clivage de liaisons spécifiques, ce qui conduit à leur rupture [26]. Ce clivage se produit par plusieurs mécanismes : (i) l'abstraction d'hydrogène, où les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) éliminent l'hydrogène des liaisons contenant du carbone (C-H) pour former des radicaux centrés sur le carbone qui déstabilisent la molécule [27]; (ii) les réactions d'addition où les ROS se combinent avec des doubles liaisons (C=C), ce qui entraîne la formation de nouveaux radicaux qui provoquent une dégradation supplémentaire [28]; et (iii) la peroxydation, dans laquelle les composés réagissent avec les peroxydes (c'est-à-dire  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour créer des radicaux peroxy ( $\text{R-O-O}^\bullet$ ) qui peuvent répéter le processus de clivage des liaisons [29,30]. Les colorants (par exemple, les xanthènes) peuvent également subir une dégradation oxydative car leurs structures contiennent des doubles liaisons et des groupes fonctionnels qui peuvent être oxydés par les ROS [31]. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent attaquer les doubles liaisons dans la structure du xanthène, provoquant une décoloration et une décomposition en produits moins toxiques. Après le clivage de la liaison, les radicaux résultants peuvent subir des réactions supplémentaires, aboutissant finalement à la minéralisation complète des composés organiques en dioxyde de carbone, eau et autres molécules simples.

Sur la base de la littérature, deux principales voies de dégradation du RhB peuvent être proposées (**Figure III.9**). Les espèces radicalaires actives, telles que l'hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), peuvent attaquer les molécules de RhB par N-déséthylation immédiate (Voie 1), conduisant à la formation de radicaux centrés sur l'azote qui facilitent la dégradation de la structure chromophore du RhB [32-34]. Alternativement ou simultanément, la RhB peut d'abord subir une décarboxylation suivie d'une N-déséthylation (Voie 2).



**Figure III.9 :** Étude des voies de dégradation possibles pour 0,1 mM RhB par EF/OA à une densité de courant de 30 mA.cm<sup>-2</sup>

L'interprétation spectrale de masse de nos données UHPLC-HRMS (**Figure III.8** et **Tableau III.7**) a permis d'identifier les sous-produits intermédiaires suivants : *N,N*-diéthyl-*N'*-éthylrhodamine, *N,N*-diéthylrhodamine, *N*-éthyl-*N'*-éthylrhodamine et *N*-éthylrhodamine, avec des valeurs  $m/z$  de 443,47, 415,47, 387,47 et 359,47, respectivement. Ces résultats indiquent que la « Voie 1 » est le mécanisme prédominant de la dégradation de RhB pendant l'EF et

l'EF/OA, avec une formation de sous-produits (et donc une décomposition de RhB) plus rapide pendant l'EF/OA. Les intermédiaires *N*-déséthylés pourraient ensuite se décomposer en d'autres intermédiaires avec un  $m/z$  de 331,47. L'instabilité inhérente des fragments générés conduit probablement à la formation d'intermédiaires supplémentaires avec des valeurs  $m/z$  plus faibles. Ces intermédiaires pourraient être oxydés pour former de l'acide phtalique, de l'anhydride phtalique, de l'acide benzoïque et de l'acide lactique, avec des valeurs  $m/z$  de 166,47, 148,47, 122,47 et 90,47 respectivement. À terme, ces intermédiaires peuvent se décomposer en produits finaux, notamment du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>O.

L'identification des sous-produits par UHPLC-HRMS permet d'établir un lien direct avec les profils de toxicité observés. La diminution progressive de la toxicité pour tous les procédés, évaluée par le test de bioluminescence sur *Vibrio fischeri*, s'accorde avec la formation d'intermédiaires *N*-déséthylés moins toxiques que la molécule mère de RhB. Pour le procédé EF/OA, la détoxification est plus rapide et marquée, correspondant à une formation précoce de ces sous-produits, tandis que pour EF seul, la réduction de la toxicité est moins rapide mais suit le même comportement global. Le procédé OA présente également une diminution progressive de la toxicité, reflétant l'évolution des sous-produits entre 60 et 360 min. Dans l'ensemble, l'apparition et l'évolution des sous-produits identifiés offrent une explication cohérente aux observations écotoxicologiques, sans présumer des voies ou de la cinétique exacte de dégradation.

En ce qui concerne la « Voie 1 » proposée, des intermédiaires plus petits avec  $m/z \leq 331,47$  n'ont pas pu être identifiés au cours de la période de traitement de 6 h. L'identification de sous-produits à faible concentration et/ou à faible sensibilité nécessite des étapes de préconcentration et une optimisation des techniques analytiques.

## B. Adsorption sur feutre de carbone et couplage adsorption/dégradation électrochimique

Après l'étude de la dégradation électrochimique par les procédés d'oxydation avancée sur le feutre de carbone, l'adsorption sur ce support peut constituer une étape complémentaire permettant de retenir directement les molécules de Rhodamine B à sa surface. Ce mécanisme repose principalement sur des interactions physico-chimiques entre le colorant et le feutre, offrant un moyen simple et efficace de réduire la concentration en polluant avant tout traitement supplémentaire. Dans un deuxième temps, nous avons exploré la faisabilité du couplage adsorption / dégradation électrochimique en utilisant le FC en tant que cathode électrochimique et matériau adsorbant.

### III.1. Etape d'adsorption préliminaire de la RhB sur FC (feutre de carbone)

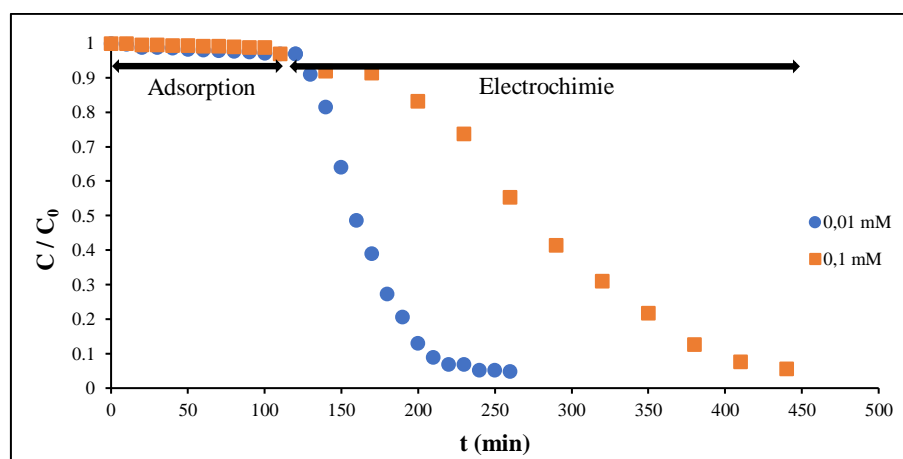
L'expérimentation a été menée à deux concentrations de RhB (0,01 et 0,1 mM) dans un électrolyte support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM) à pH 3, en maintenant une agitation constante pour favoriser l'interaction entre le colorant et le matériau adsorbant. Cependant, les résultats ont révélé une absence totale d'adsorption de la RhB sur le FC, indépendamment de la concentration testée. La **Figure III.10** illustre clairement ce phénomène : après 120 min d'agitation, la concentration de RhB est restée stable, indiquant qu'aucune adsorption significative n'a eu lieu. L'absence d'adsorption a été observée aussi bien pour 0,01 mM que pour 0,1 mM de RhB, suggérant que la concentration initiale du colorant ne joue pas un rôle déterminant dans ce phénomène.

Cette absence d'adsorption peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- ❖ Nature chimique de la surface du feutre de carbone : Le FC a peu de fonctions réactives de surface contrairement au charbon actif (i.e. le disque Brita®) ce qui explique la capacité d'adsorption nulle observée. Une étape d'activation du feutre pourrait être envisagée si le processus de traitement choisi *in fine* nécessite une étape d'adsorption ;
- ❖ Mouillabilité et propriétés hydrophobes/hydrophiles : La surface du matériau possède peu de fonctions hydrophiles du type oxygénées ce qui limite ici la rétention du colorant.
- ❖ Propriétés texturales : Comme montré au chapitre II, la surface développée est faible ce qui explique la très faible voire l'absence totale d'adsorption de la molécule de colorant.

### III.2. Couplage adsorption / dégradation électrochimique sur FC (feutre de carbone)

La **Figure III.10** présente les résultats du couplage de l'étape d'adsorption de la RhB à deux concentrations différentes (0,01 et 0,1 mM), à sa dégradation électrochimique par procédé (EF), sous une densité de courant appliquée de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



**Figure III.10 :** Evaluation du couplage adsorption préliminaire / électrodégradation de la RhB (0,01 et 0,1 mM) sur FC dans 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 3,0 par le procédé EF à une densité de courant  $I = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$

A l'issue de l'étape préliminaire d'adsorption, l'application du courant électrique (**Figure III.10**) a provoqué une dégradation rapide de la RhB, confirmant l'efficacité du FC en tant que matériau d'électrode. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans la partie 1, où l'électrochimie seule a été testée avec succès en utilisant les procédés EF, OA et EF/OA. Le FC a démontré de très bonnes performances électrochimiques dans ces conditions, validant son efficacité pour la dégradation du colorant par voie électrochimique.

Ainsi, bien que le FC soit un excellent matériau pour les procédés électrochimiques, son efficacité comme adsorbant seul pour la RhB est inopérante. Pour un couplage adsorption/électrochimie efficace, il serait préférable d'associer un matériau adsorbant plus performant, comme un carbone méso ou microporeux ou un charbon actif, tout en exploitant ses propriétés électrochimiques pour la dégradation du colorant. C'est ce que nous proposons d'étudier dans la deuxième partie de ce chapitre en mettant en œuvre l'utilisation des disques Brita® comme phase adsorbante et réactive électrochimiquement (mise en œuvre du procédé électro-Fenton).

**Partie 2 : Application du charbon actif pour la  
dégradation de polluants par adsorption et procédé  
électro-Fenton**

### A. Etape d'adsorption préliminaire sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif repose sur des interactions physico-chimiques entre les molécules de colorant et la surface du charbon, permettant de concentrer les polluants sur le matériau avant un traitement complémentaire. Ce procédé constitue ainsi une étape préliminaire efficace pour diminuer la charge polluante en solution avant l'application de procédés d'oxydation avancés tels que l'électro-Fenton.

#### III.1. Détermination du pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du charbon actif

L'analyse des variations de pH avant et après mise en contact de l'adsorbant avec une solution de pH ajusté (micro-ajouts de NaOH ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM, (cf §6.1.1 du chapitre Matériels et Méthodes) permet de déterminer le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du matériau adsorbant, paramètre fondamental pour comprendre les propriétés de surface de celui-ci [35]. Les données expérimentales montrent une évolution caractéristique du pH mesuré à l'équilibre ( $\text{pH}_{\text{final}}$ ), en fonction des conditions initiales de pH imposé à la solution (**Figure III.11**). Pour les pH initiaux inférieurs à 3, on observe une légère augmentation du pH final, indiquant une interaction entre les protons  $\text{H}^+$  en solution et la surface de l'adsorbant, qui est caractéristique d'une protonation du matériau à ces pH acides [36,37].

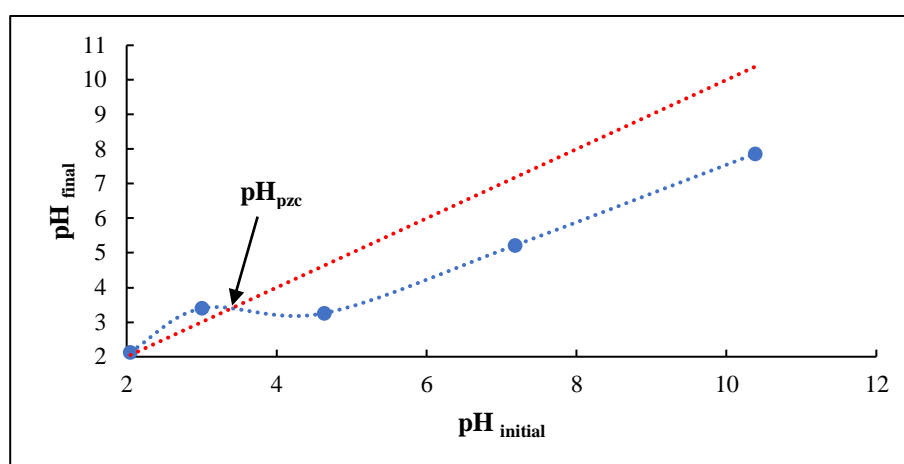
Au-dessus de pH 3 imposé, l'évolution du pH d'équilibre s'inverse : il devient systématiquement inférieur au pH initialement imposé ce qui reflète une déprotonation des groupes acides de surface du matériau. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , correspondant au point d'intersection où  $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ , se situe approximativement autour de  $\text{pH} = 3,4$  dans notre étude. Cette valeur relativement basse suggère que l'adsorbant possède une surface acide, en raison de la présence de groupes fonctionnels carboxyliques ( $-\text{COOH}$ ) principalement.

Cette étude met ainsi en évidence les résultats suivants :

- ❖ En milieu fortement acide ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la surface du matériau est globalement positive, favorisant potentiellement l'adsorption d'anions par interaction électrostatique, en plus des autres processus d'adsorption (liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaisons de Van Der Waals, interactions hydrophobes ...).
- ❖ A proximité du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface est électriquement neutre.
- ❖ Pour des pH supérieurs ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la surface devient négative, ce qui est plus favorable à l'adsorption électrostatique de cations [38] au détriment des espèces anioniques (répulsions électrostatiques dans ce cas)

Les conséquences dans les processus d'adsorption peuvent être significatives, dans le cas où le phénomène d'adsorption par interaction électrostatique est prédominant : pour l'adsorption de cations métalliques ou de colorants cationiques, les conditions optimales se situeraient typiquement dans la plage  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , où la surface est négativement chargée. À l'inverse, l'adsorption d'anions serait favorisée en milieu acide.

Cette caractérisation approfondie de l'acidité de surface constitue une étape essentielle dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et pourrait permettre d'expliquer les performances d'adsorption du charbon actif Brita® observées dans nos essais afin de fournir une base solide pour l'optimisation des conditions opératoires [39].



**Figure III.11** : Détermination du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du charbon actif (Brita®)

### III.2. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH de la solution peut influencer à la fois l'état d'ionisation du polluant organique et la charge de surface de l'adsorbant. L'étude de l'effet du pH lors de l'étape d'adsorption permet donc de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre la RhB et le disque Brita®, et d'identifier les conditions favorables à une adsorption optimale. Cette analyse est essentielle dans le cadre du traitement des eaux colorées, où le pH des effluents peut fortement varier selon leur origine.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de la RhB est donnée sur la **Figure III.12**. Elle révèle une capacité d'adsorption ( $q_e$ ) qui semble dépendre du pH de la solution, comme en attestent les valeurs expérimentales obtenues entre pH 3 et 8 : une capacité maximale d'adsorption de  $0,150 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  est obtenue à pH 3, qui diminue ensuite progressivement mais de façon significative quand le pH augmente jusqu'à 8 ( $q_e = 0,050 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La RhB a un pKa (relatif à la fonction carboxylique) situé aux alentours de 4,2 [40-42]. Par exemple, à pH = 3,2 (pH = pKa - 1), elle serait de charge positive avec une charge nette  $z = +0,45$  (fonctions  $\text{COO}^-$  (5 %) ;  $\text{COOH}$  (45 %) ; et  $\text{N}^+$  (50 %) calculés à pH = pka - 1), de même que la surface du charbon actif, légèrement positive à ce pH acide (car  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,4$  donc  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

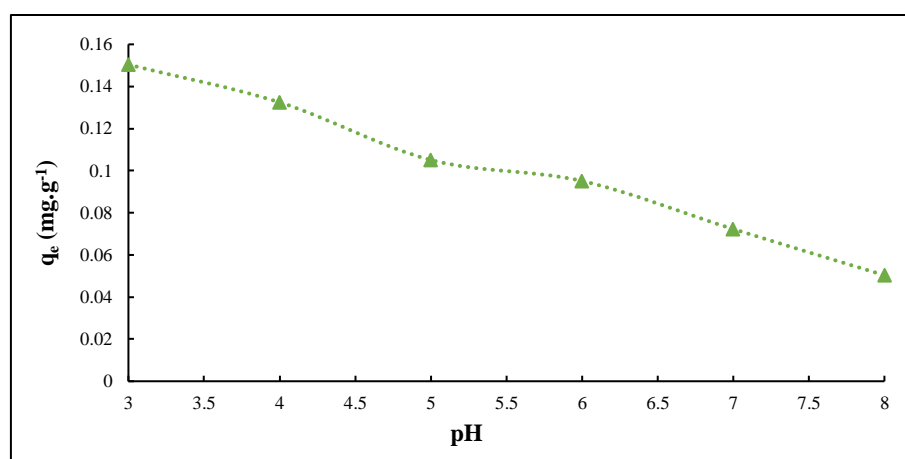
A pH > 4,2 (pH > pKa + 1 et >  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  également), la RhB est majoritairement sous forme de zwitterion (fonctions  $\text{COO}^-$  (50%) et  $\text{N}^+$ (50%)) et le charbon actif est lui chargé globalement négativement.

Puisque l'adsorption de la RhB sur le charbon actif apparaît maximale à pH 3, on en déduit donc que la contribution des interactions électrostatiques n'est pas dominante dans le processus d'adsorption, et que d'autres interactions de types  $\pi$ - $\pi$ , forces hydrophobes, de Van der Waals, liaison hydrogène, gouverneraient le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenus sur la **Figure III.12** qui ont montré que l'efficacité d'adsorption diminue quand le pH augmente, suggèrent alors que ces interactions sont toutefois influencées par le pH de la solution, modifiant la diffusion dans la méso et microporosité du charbon.

La formation possible d'agrégats (dimères) qui limiterait l'accès aux micropores par encombrement stérique a été reportée dans la littérature [43] et pourrait expliquer la diminution de l'efficacité d'adsorption quand le pH augmente (par modification de la charge portée par la RhB à pH > 4).

Pour des pH supérieurs à 6, la diminution d'adsorption peut être attribuée à une triple action : i) des formes anioniques dominantes (générant une répulsion électrostatique) [44], ii) du blocage stérique par des agrégats macromoléculaires formés (> 3 nm), et iii) de la compétition accrue des ions  $\text{OH}^-$  pour les sites actifs [45].

Ainsi, le profil global reflète un compromis dynamique entre l'état de charge moléculaire (cationique  $\rightarrow$  zwitterionique  $\rightarrow$  anionique) du colorant, sa taille (monomère  $\leftrightarrow$  agrégats), la charge de surface et la texture de l'adsorbant, ainsi que les phénomènes compétitifs tels que la compétition avec les  $\text{H}^+$  pour les sites actifs [46] et l'effet concurrent des ions hydroxyles  $\text{HO}^-$  [45].



**Figure III.12 :** Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre de la RhB en fonction du pH initial de la solution

### III.3. Influence du temps de contact

L'évolution de la capacité d'adsorption de la RhB en fonction du temps de contact a été suivie pendant 600 min, pour une concentration initiale de 0,01 mM de RhB, à pH 3 et pour un volume de solution de 250 mL, révélant une cinétique en trois phases distinctes, caractéristique des matériaux microporeux (**Figure III.13**).

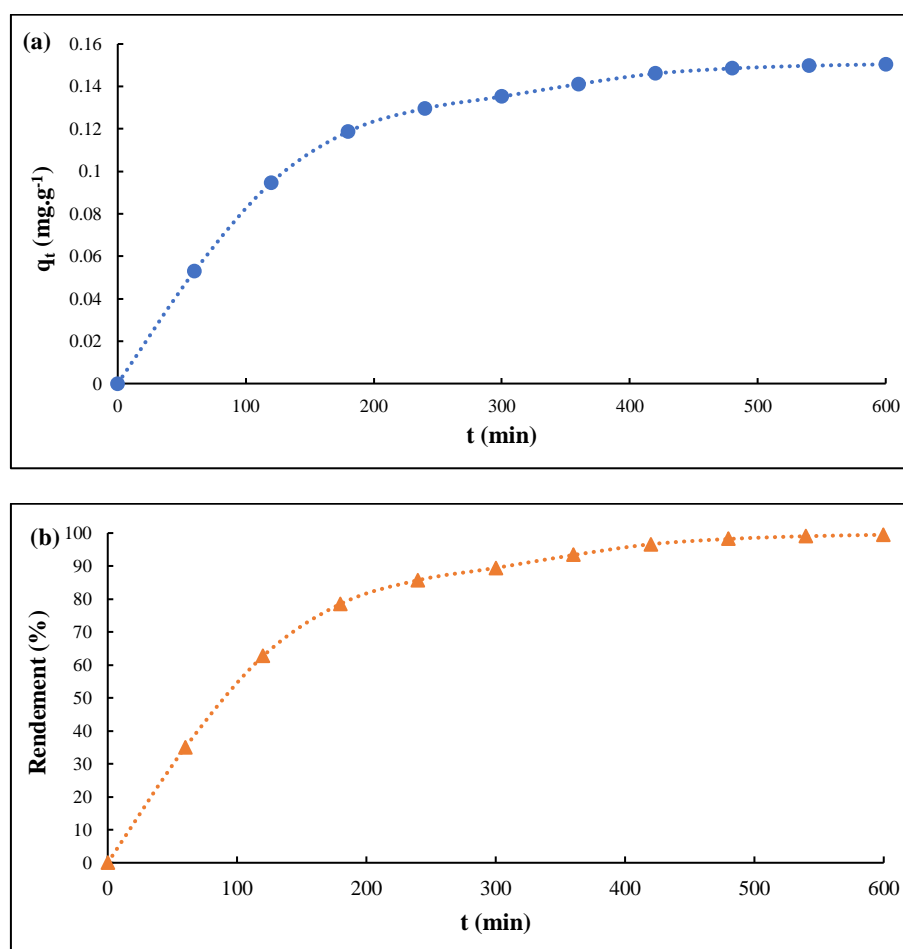
Au cours des 120 premières minutes, l'adsorption est rapide : environ 63 % de la capacité maximale est atteinte, avec une valeur de 0,095 mg.g<sup>-1</sup>. Ce comportement s'explique par la disponibilité immédiate d'un grand nombre de sites actifs, y compris les pores situés à la surface du charbon actif, qui sont facilement accessibles aux molécules de la RhB.

Entre 120 et 420 min, la cinétique ralentit nettement. La capacité d'adsorption progresse de manière plus modérée, passant de 0,095 à 0,146 mg.g<sup>-1</sup>. Ce ralentissement s'explique à la fois par la diminution du nombre de sites actifs disponibles en surface et par la diffusion progressive des molécules de colorant vers les micropores du matériau.

À partir de 420 min, la capacité d'adsorption tend vers une valeur maximale stable, indiquant l'approche de l'équilibre thermodynamique. Ce dernier est considéré atteint à 480 min, lorsque la variation de la capacité devient inférieure à 2 %, pour une valeur finale de 0,150 mg.g<sup>-1</sup>. Au-delà de ce point, l'adsorption n'évolue plus, puisqu'il ne reste plus de RhB en solution (99,5% de la RhB adsorbée à 600 minutes). Ces résultats corroborent les observations rapportées dans des travaux antérieurs consacrés à l'adsorption de la RhB [39,47].

En résumé, bien que 90 % de l'adsorption se produise dans les 300 premières minutes, un temps de contact de 480 min est nécessaire pour exploiter pleinement la capacité du

matériau. Cette cinétique relativement lente met en évidence un compromis essentiel entre rapidité du traitement et efficacité maximale, aspect fondamental pour la mise en œuvre de ce type de matériau dans des applications réelles de dépollution des eaux.



**Figure III.13 :** (a) Cinétique d'adsorption de la RhB ( $q_t$  en fonction du temps de contact) ; (b) Évolution du rendement d'élimination de la RhB au cours du temps, réalisées avec  $C_0 = 0,01$  mM, pH = 3, V = 250 mL et m (disque Brita®) = 7,653 g

#### III.4. Influence de la concentration sur la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée pour une gamme de concentrations initiales en RhB allant de 5 à 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (soit environ 0,01 à 0,1 mM) Ces essais ont été menés en introduisant précisément 7,920 g de disque Brita® dans 250 mL de solution pour des teneurs respectives de 5, 15, 30 et 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en colorant, révèle des comportements distincts (**Figure III.14**). Les suivis cinétiques ont été réalisés sur 24 h avec des prélèvements espacés de 2 h. En raison des contraintes liées aux horaires du laboratoire, l'expérience a été interrompue durant la nuit puis relancée le lendemain matin dans les mêmes conditions expérimentales, après avoir conservé la solution à l'abri de la lumière et retiré le disque de charbon actif afin de stopper

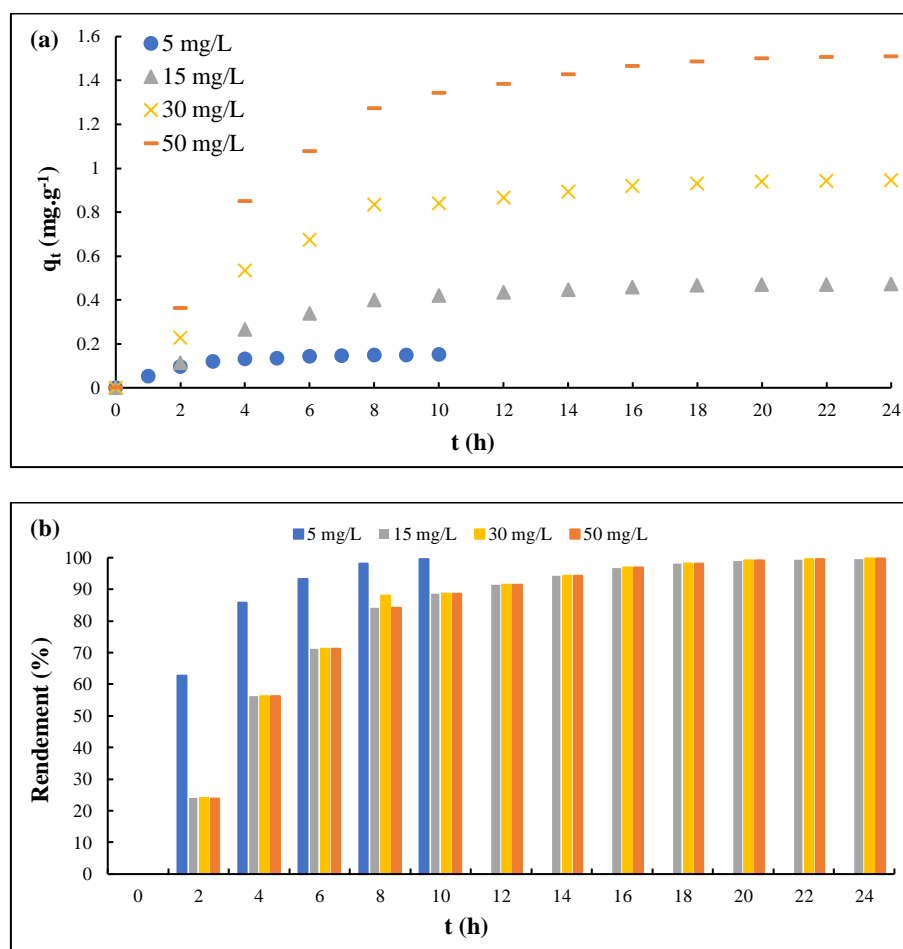
toute interaction électrochimique pendant cette pause. Cette procédure n'a pas altéré les résultats obtenus, comme confirmé par un essai comparatif préliminaire montrant des évolutions similaires entre une expérience continue et une autre interrompue.

Pour la concentration la plus faible testée (5 mg.L<sup>-1</sup> soit 0,01 mM), le système atteint un rendement d'élimination extrêmement élevé (99,47 % en 10 h), avec une cinétique rapide en phase initiale (62,64 % d'élimination dès 2 h) suivie d'une approche progressive vers l'équilibre. Logiquement, cette faible concentration initiale se traduit par une capacité d'adsorption quantitative faible ( $q_e = 0,150 \text{ mg.g}^{-1}$ ), indiquant que le matériau est alors largement sous-utilisé et que sa capacité totale n'est pas exploitée.

À des concentrations plus élevées (15 et 30 mg.L<sup>-1</sup>), Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a augmenté mais les capacité d'adsorption obtenues à l'équilibre sont d'autant plus importantes que la concentration initiale est grande : pour 15 mg.L<sup>-1</sup>, on atteint 23,97 % d'élimination après 2 h et 99,59 % après 24 h avec une capacité d'adsorption finale de 0,472 mg.g<sup>-1</sup>. Pour 30 mg.L<sup>-1</sup>, le comportement est similaire avec 23,97 % d'élimination en 2 h et 99,70 % en 24 h, mais une capacité double (0,944 mg.L<sup>-1</sup>). Pour 50 mg.L<sup>-1</sup>, on obtient 23,81 % d'élimination après 2 h et 99,68 % au bout de 24h) et une capacité d'adsorption finale nettement supérieure aux autres (1,507 mg.g<sup>-1</sup>, soit environ 10 fois plus élevée qu'à 5 mg.L<sup>-1</sup>).

L'évolution de la cinétique d'adsorption avec la concentration initiale de RhB s'explique par plusieurs mécanismes compétitifs interdépendants. À faible concentration, la limitation en molécules disponibles induit une interaction libre et rapide des sites actifs superficiels. Plus la concentration augmente, plus le gradient de concentration est important ce qui favorise théoriquement l'occupation des sites, mais déclenche simultanément une compétition moléculaire accrue et une diffusion ralentie vers les sites internes de l'adsorbant. Cette dynamique se manifeste clairement dans les profils cinétiques biphasiques : une adsorption rapide initiale sur les sites accessibles, suivie d'un régime limité par la diffusion intraparticulaire vers les micropores [48]. Les concentrations intermédiaires étudiées (15-30 mg.L<sup>-1</sup>) en regard de la masse d'adsorbant utilisée, représentent des conditions optimales d'adsorption où s'équilibrent l'exploitation efficace des sites actifs et le maintien d'une cinétique satisfaisante, sans les contraintes de compétition excessive ni de limitation moléculaire. Ainsi, l'efficacité globale du procédé dépend de deux paramètres antagonistes - la vitesse d'adsorption initiale (rapide à faible concentration) et la capacité maximale d'adsorption à atteindre (favorisée à haute concentration mais limitant la cinétique) - nécessitant une optimisation contextuelle selon les objectifs opérationnels. Cette complémentarité explique pourquoi les concentrations

modérées émergent comme solution de compromis lorsque les deux critères présentent une importance égale dans la conception du traitement.



**Figure III.14 :** Cinétique d'adsorption de la RhB à 5, 15, 30 et 50 mg.L<sup>-1</sup> sur disque Brita® (m = 7,920 g et V = 250 mL) : (a) Capacité d'adsorption ( $q_t$ ) en fonction du temps ; (b) Rendement d'élimination (%) au cours de l'adsorption

### III.5. Les paramètres de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption de la RhB sur le disque Brita® a révélé des mécanismes complexes gouvernés à la fois par la chimie de surface et la microstructure du matériau. Les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide de trois approches : le modèle du pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et celui de la diffusion intraparticulaire (**Figure III.15**). Les paramètres cinétiques extraits sont présentés dans le **Tableau III.8** pour des concentrations initiales respectives de 5, 15, 30 et 50 mg.L<sup>-1</sup>.

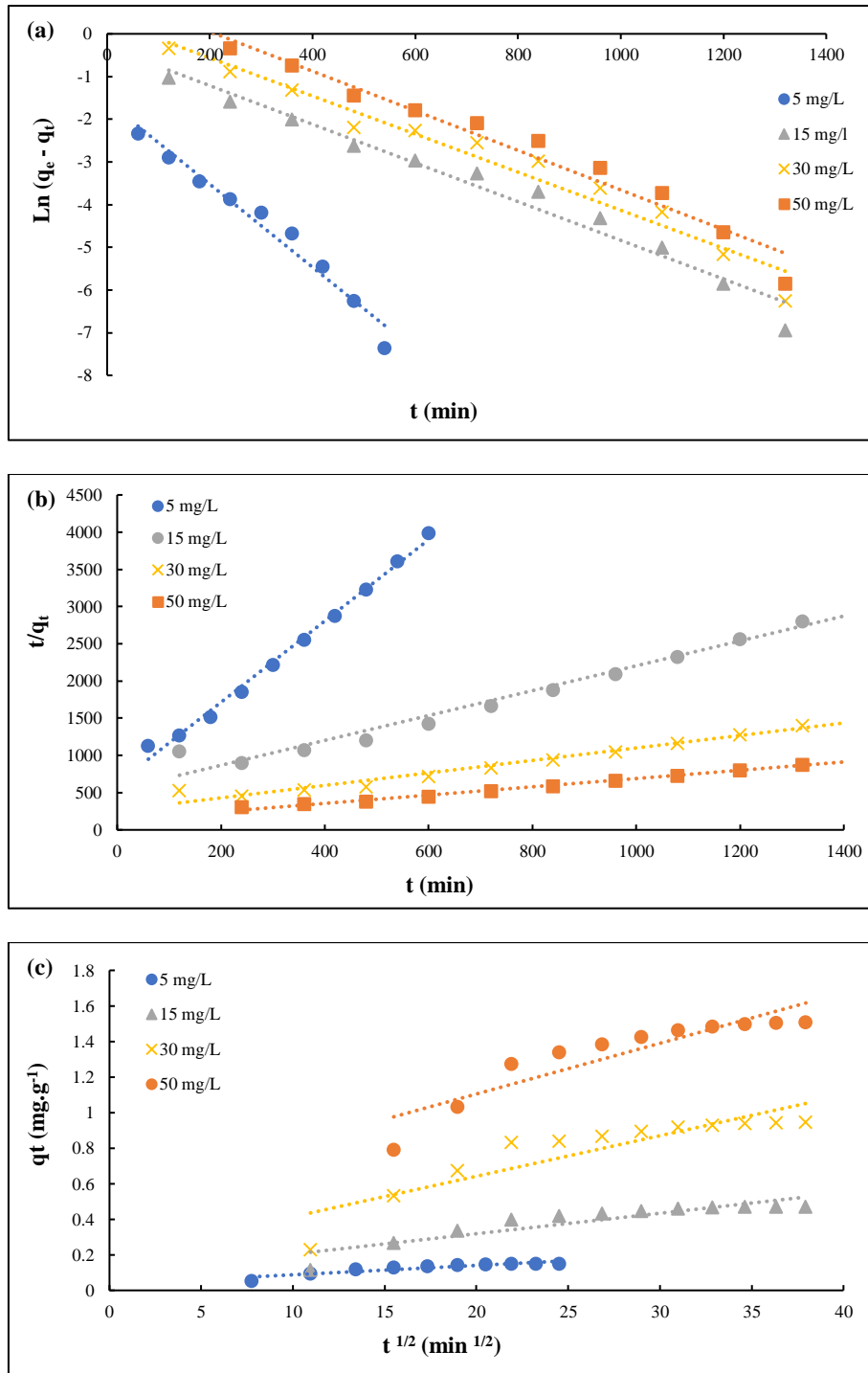
Le modèle pseudo-second ordre montre systématiquement la meilleure adéquation ( $R^2 \geq 0,993$ ), suggérant que l'étape limitante du processus implique des interactions électrostatiques de type chimisorption. Cette observation s'explique par les caractéristiques du

matériau : sa surface spécifique élevée ( $705 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et ses groupes fonctionnels oxygénés qui favorisent des interactions fortes avec les groupements carboxyle (-COOH) et amine quaternaire de la RhB. On note une décroissance marquée de la constante  $k_2$  lorsque la concentration augmente, passant de  $0,048 \text{ g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à  $5 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$  → à seulement  $0,0023 \text{ g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à  $50 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$ , traduisant une compétition accrue pour les sites actifs en milieu plus concentré. Les capacités d'adsorption calculées ( $q_{e, \text{cal}}$ ) par le modèle pseudo-second ordre présentent une bonne cohérence avec les valeurs expérimentales, avec des écarts relatifs compris entre 3 et 22 %. Cette légère surestimation pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité de surface révélée par les analyses MEB-EDX, où la distribution inégale des groupes oxygénés (3 – 26 % atomique) et la présence d'impuretés métalliques (Fe, Al) créent des sites d'affinités variables.

Le modèle pseudo-premier ordre, bien que montrant des coefficients de détermination acceptables ( $R^2 \sim 0,95 - 0,97$ ), surestime systématiquement les capacités d'adsorption (écarts de 19 à 76 %), confirmant son inadéquation à décrire complètement le système.

L'analyse de la diffusion intraparticulaire met en évidence deux phénomènes intéressants. D'une part, la constante de diffusion ( $k_{\text{int}}$ ) augmente avec la concentration ( $0,0053 \rightarrow 0,0285 \text{ mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ), suggérant un gradient de concentration plus favorable. D'autre part, le terme C, représentant l'adsorption instantanée en surface, présente un maximum pour la concentration initiale de  $15 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$  ( $1,127 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ ) avant de décroître, probablement en raison d'une saturation rapide des sites superficiels aux plus hautes concentrations. Ces observations sont cohérentes avec la microstructure majoritairement microporeuse ( $< 2 \text{ nm}$ ) du matériau, qui limite la diffusion des molécules vers les sites internes.

Cette étude démontre que le disque Brita® agit comme un adsorbant hybride efficace, combinant trois atouts principaux : une surface spécifique élevée permettant une bonne capacité d'adsorption, des groupes fonctionnels variés favorisant des interactions spécifiques, et des impuretés métalliques pouvant catalyser certaines réactions. Cependant, les limitations observées aux hautes concentrations, notamment le ralentissement cinétique et les restrictions diffusionnelles, suggèrent que l'ajout de mésopores pourrait encore améliorer les performances du matériau en facilitant l'accès aux sites internes.



**Figure III.15 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption de la RhB sur le charbon actif à différentes concentrations : **(a)** Modèle du pseudo-premier ordre ; **(b)** Modèle du pseudo-second ordre ; **(c)** Modèle de diffusion intraparticulaire

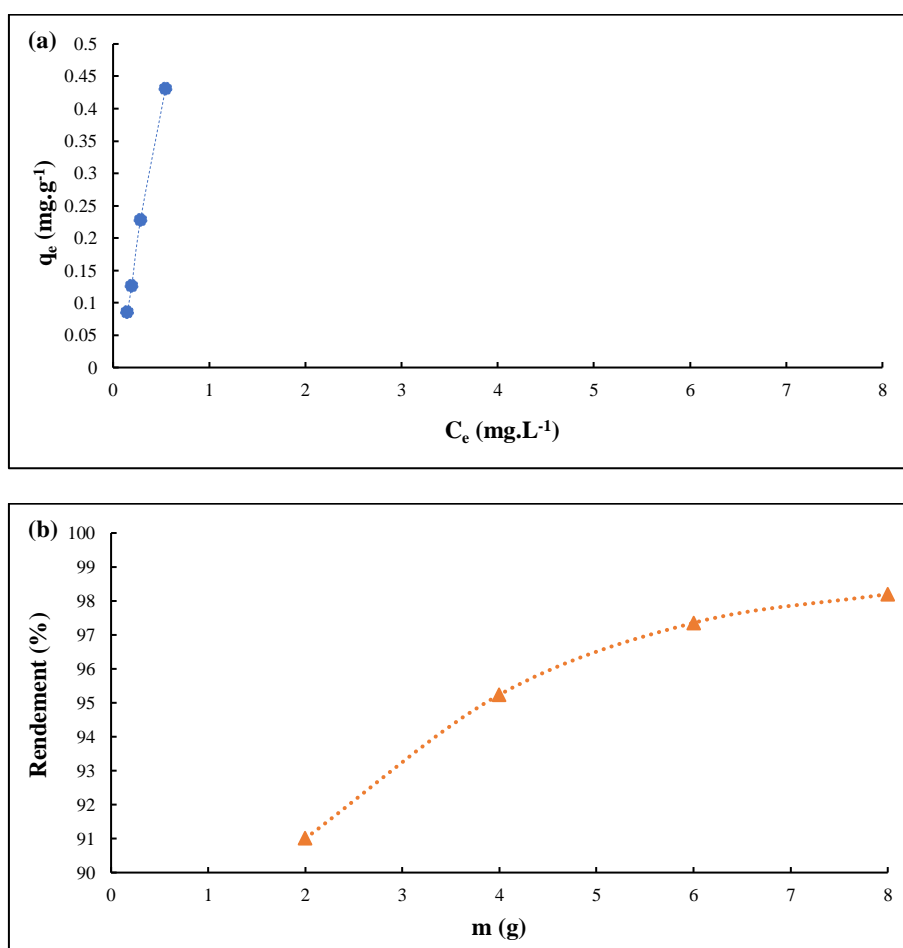
Tableau III.8 : Paramètres cinétiques des modèles d'adsorption de la RhB sur charbon actif

<b>Pseudo premier-ordre</b>				
$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
5	0,0097 ± 0,0005	0,206 ± 0,010	0,150	0,9695
15	0,0045 ± 0,0002	0,735 ± 0,040	1,510	0,9708
30	0,0047 ± 0,0003	1,800 ± 0,100	1,509	0,9531
50	0,0046 ± 0,0002	2,660 ± 0,140	1,507	0,9704
<b>Pseudo-second ordre</b>				
$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
5	0,048 ± 0,003	0,183 ± 0,002	0,150	0,9930
15	0,0146 ± 0,001	1,561 ± 0,005	1,510	1,000
30	0,0041 ± 0,0005	1,677 ± 0,010	1,509	0,9931
50	0,0023 ± 0,0001	1,797 ± 0,016	1,507	0,9930
<b>Diffusion intraparticulaire</b>				
$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	
5	0,0053 ± 0,0004	0,0351 ± 0,0021	0,8583	
15	0,0115 ± 0,0005	1,1274 ± 0,05	0,8189	
30	0,0246 ± 0,0010	0,6789 ± 0,03	0,8383	
50	0,0285 ± 0,0015	0,5347 ± 0,05	0,8276	

### III.6. Isotherme d'adsorption : Influence de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination de la RhB a été étudié en faisant varier la masse de disque Brita® de 2 à 8 g, à temps de contact constant (480 min). Les résultats (Figure III.16) montrent logiquement une nette amélioration du pourcentage d'adsorption de la RhB (et donc de la décoloration de la solution) avec l'augmentation de la masse d'adsorbant : le rendement d'élimination de la RhB passe de 91 % avec 2 g à 98 % avec 8 g. Cette évolution s'explique par la disponibilité croissante des sites actifs d'adsorption à mesure

que la masse du matériau augmente. Une quantité plus élevée d'adsorbant fournit une surface plus importante, ce qui favorise l'interaction entre les molécules de RhB et les sites fonctionnels du charbon actif. Parallèlement, on observe une diminution progressive de la capacité d'adsorption massique  $q_e$ , passant de  $0,545 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $0,147 \text{ mg.g}^{-1}$  lorsque la masse augmente de 2 à 8 g. Ce phénomène est classiquement attribué à la surcharge en adsorbant, entraînant une sous-utilisation des sites actifs. En effet, lorsque la concentration du polluant en solution devient insuffisante par rapport au nombre de sites disponibles, une partie de ces derniers reste inoccupée, ce qui diminue la quantité adsorbée par gramme de matériau. Enfin, l'isotherme d'adsorption tracé sur la figure III.16 (a) montre que la capacité maximale d'adsorption du matériau est loin d'être atteinte car la capacité d'adsorption atteinte en fonction de la concentration en RhB dans la solution à l'équilibre suit une évolution quasi linéaire, sans inflexion de la courbe, dans les conditions expérimentales étudiées.



**Figure III.16 :** (a) Isotherme d'adsorption de la RhB sur le disque Brita® ; (b) Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination de la RhB après 480 min, réalisées avec  $C_0 = 0,01 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$  et  $V = 250 \text{ mL}$

### III.7. Les paramètres des isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de la RhB sur le charbon actif, différents modèles d'isothermes ont été appliqués aux données expérimentales : Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich. Cette modélisation vise à identifier la nature de l'interaction adsorbant/adsorbat, la structure de la surface du matériau, ainsi qu'à estimer la capacité maximale d'adsorption du matériau, afin de prédire les performances dans les applications de dépollution.

L'analyse des modélisations des isothermes d'adsorption réalisées révèle que le modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,9998$ ) décrit le mieux les données expérimentales. Ce modèle, caractérisé par une constante  $K_F$  de  $1,609 \text{ (mg.g}^{-1}) \text{ (L.mg}^{-1})^{1/n}$  et un exposant  $n = 1,030$  confirme une adsorption multicouches favorable sur une surface hétérogène. La valeur de  $n > 1$  indique une adsorption favorable, tandis que  $K_F$  reflète une bonne capacité d'adsorption.

Le modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,7419$ ), qui suggère une adsorption monocouche avec une capacité maximale  $q_{\max}$  de  $20,833 \text{ mg.g}^{-1}$  et une constante d'affinité  $K_L$  de  $0,083 \text{ L.mg}^{-1}$  n'est pas suffisamment ajusté pour être pertinent. Cela confirme que la surface du charbon actif est hétérogène.

L'isotherme de Temkin ( $R^2 = 0,9229$ ), qui intègre les effets thermodynamiques, donne une constante  $K_T$  de  $12,289 \text{ L.mg}^{-1}$ , traduisant une interaction adsorbat-adsorbant modérée. La valeur de  $b = 4,627 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , calculée à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ). Cette valeur, inférieure à  $20 \text{ kJ/mol}$ , indique que les interactions dominantes sont de nature physique (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène). Le modèle Temkin reste pertinent pour décrire les interactions de surface, mais ne capture pas toute la complexité du système, probablement en raison de l'hétérogénéité du matériau adsorbant.

Enfin, le modèle d'Elovich ( $R^2 = 0,7330$ ) montre un ajustement médiocre, avec des paramètres  $\alpha$  ( $34,870 \text{ L.g}^{-1}$ ) et  $\beta$  ( $0,0495 \text{ g.mg}^{-1}$ ) peu fiables. Ce résultat confirme que ce modèle ne convient pas pour décrire les isothermes.

En conclusion, l'adsorption de la RhB sur le disque Brita® relève d'un mécanisme hybride. Si la cinétique de pseudo-second ordre pointe vers une interaction spécifique contrôlée par la chimie de surface (part de chimisorption), les faibles énergies de liaison issues de Temkin et l'adéquation au modèle de Freundlich démontrent que le processus global est dominé par une physisorption sur une surface hétérogène. Le matériau agit comme un adsorbant efficace grâce

à sa porosité, mais ses performances sont limitées aux hautes concentrations par des restrictions diffusionnelles liées à sa structure microporeuse.

Les paramètres caractéristiques issus des ajustements linéaires sont regroupés dans le **Tableau III.9**.

**Tableau III.9** : Paramètres des isothermes d'adsorption de la RhB sur le charbon actif

Modèle	Paramètres	Valeurs	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	20,833	0,7419
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,083	
<b>Freundlich</b>	n	1,030	0,9998
	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ) (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	1,609	
<b>Temkin</b>	b (kJ.mol <sup>-1</sup> )	4,627	0,9229
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	12,289	
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (L.g <sup>-1</sup> )	34,870	0,7330
	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,049	

## B. Dégradation électrochimique avancée par procédé Electro-Fenton

Après l'étude de l'adsorption sur charbon actif, la dégradation de la Rhodamine B et de ses sous-produits a été abordée par le procédé électro-Fenton, afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode électrochimique pour réduire la concentration en Rhodamine B.

### III.1. Effet de la densité de courant

L'étude de l'influence de la densité de courant sur l'élimination de la RhB par le procédé électro-Fenton, en utilisant un disque de charbon actif (type Brita®) comme cathode, a révélé des tendances claires en fonction des différentes densités testées (6, 8, 10 et 15 mA.cm<sup>-2</sup>). Les résultats ont montré que l'efficacité de dégradation et la cinétique de la réaction dépendaient fortement de l'intensité du courant appliqué (**Figure III.17**). Il a été noté que dans ces expériences, nous n'avons pas encore exploité la capacité d'adsorption du disque de charbon actif puisque le courant est imposé dès l'immersion de la cathode. L'objectif de cette première partie était de tester la capacité du disque de charbon actif en tant que cathode.

À la plus haute densité testée (15 mA.cm<sup>-2</sup>), la dégradation a été la plus rapide, avec une élimination de 96,7 % de RhB en seulement 30 min, contre 90 % à 10 mA.cm<sup>-2</sup> et 81,8 % à 8 mA.cm<sup>-2</sup> pour la même durée. Cette accélération s'explique par la génération accrue d'espèces oxydantes, telles que les radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>), via le processus de Fenton électrochimique, ainsi que par une polarisation plus marquée favorisant les réactions à l'interface électrode-solution. Cependant, cette efficacité accrue s'accompagne d'une tension plus élevée (9,1 V initialement), ce qui a pu augmenter la consommation énergétique du procédé.

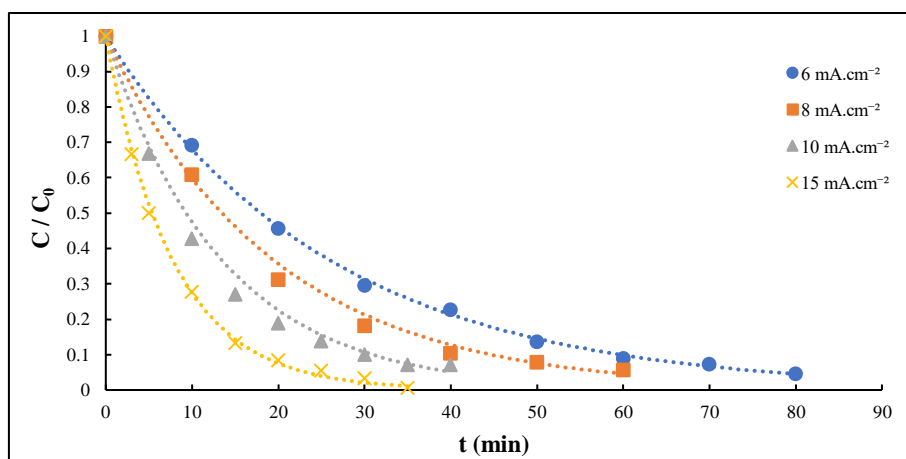
En revanche, à plus faible densité de courant (6 mA.cm<sup>-2</sup>), la cinétique de dégradation a été plus lente, nécessitant 60 min pour atteindre 90,99 % d'élimination, mais avec une tension initiale plus basse (5,9 V), ce qui suggérait une meilleure efficacité énergétique. La décroissance exponentielle observée dans ce cas était caractéristique d'un processus limité par la diffusion des réactifs vers la surface de l'électrode. Le disque de carbone jouera ici un double rôle : il agira à la fois comme un matériau adsorbant, capturant les molécules de RhB à sa surface poreuse, et comme une cathode, où se produiront les réactions électrochimiques génératrices d'espèces oxydantes.

Par ailleurs, l'évolution de la tension au cours du temps a apporté des informations supplémentaires sur le comportement du système. À 6 mA.cm<sup>-2</sup>, la tension était de l'ordre de 6V mais on observe une légère augmentation de la tension (de 5,9 à 6,3 V au cours de l'électrolyse) impliquant une modification des propriétés de l'interface potentiellement due à

une légère passivation de la surface du disque (dépôt possible de molécules de colorant polymérisées sous forme d'un film). À  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$ , la tension était logiquement plus élevée mais est restée relativement stable autour de 9 V, indiquant une bonne stabilité de l'interface liée à une dégradation plus rapide du colorant et évitant par la même sa potentielle polymérisation à l'interface. Bien que les hautes densités de courant permettent une dégradation rapide, elles pourraient aussi entraîner des réactions secondaires indésirables, comme un dégagement d'hydrogène à la cathode, ou encore un vieillissement accéléré du matériau carboné. Des études de durée de vie sont à envisager pour lever ce point d'interrogation.

En termes d'optimisation, le choix de la densité de courant dépend des priorités opérationnelles. Si la rapidité de traitement est essentielle, une densité de  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  est préférable, permettant une élimination quasi complète en 30 min. Pour un compromis entre efficacité et coût énergétique,  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  représente un bon équilibre, avec 90 % d'élimination dans le même laps de temps mais sous une tension plus modérée. Enfin, pour des applications où le temps n'est pas un facteur critique, les densités de 6 à  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  offrent une solution économe en énergie, bien que plus lente.

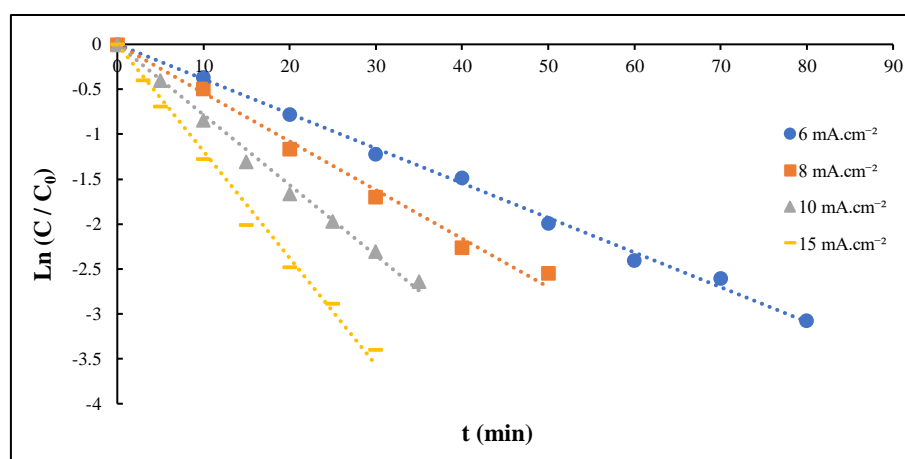
En conclusion, cette étude démontre que la densité de courant est un paramètre clé pour optimiser le procédé. Son augmentation améliore significativement la cinétique de dégradation, mais doit être ajustée en tenant compte des contraintes énergétiques et de la durabilité du matériau. Des travaux complémentaires pourraient explorer la stabilité à long terme du disque de carbone sous différentes densités de courant, ainsi que l'identification des sous-produits de dégradation pour une évaluation complète des performances du système.



**Figure III.17 :** Influence de la densité de courant sur la dégradation de RhB, mesurée à  $\lambda_{\max} = 556$  nm, en utilisant une cathode disque Brita® et une anode Ti/Pt. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :  $[\text{RhB}] = 0,01$  mM dans 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à pH 3,0, procédé EF avec 0,2 mM  $\text{Fe}^{2+}$  et barbotage d'air comprimé

### III.2. Analyse cinétique et constantes de vitesse

L'analyse des données de régression linéaire obtenues dans la **Figure III.18** démontre clairement que la dégradation de la RhB suit une cinétique de pseudo-premier ordre pour l'ensemble des densités de courant étudiées (6, 8, 10 et 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Les équations des droites de régression, associées à leurs coefficients de détermination respectifs, révèlent des constantes de vitesse apparentes ( $k_{\text{app}}$ ) croissantes avec l'intensité du courant : 0,0386  $\text{min}^{-1}$  à 6  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R^2 = 0,9990$ ) ; 0,0515  $\text{min}^{-1}$  à 8  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R^2 = 0,9943$ ) ; 0,0783  $\text{min}^{-1}$  à 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R^2 = 0,9980$ ) et 0,1190  $\text{min}^{-1}$  à 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R^2 = 0,9963$ ). Ces excellents coefficients de détermination, systématiquement supérieurs à 0,98, valident sans ambiguïté l'hypothèse d'une réaction de pseudo-premier ordre, où la vitesse de dégradation dépend linéairement de la concentration résiduelle en RhB.



**Figure III.18 :** Constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé EF, en présence de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 3,0) et sous différentes densités de courant : 6, 8, 10 et 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

L'effet de la densité de courant apparaît particulièrement marqué, avec une augmentation significative de la constante de vitesse en fonction de l'intensité appliquée. Ainsi, à 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la valeur de  $k_{app}$  est 3,1 fois plus élevée qu'à 6  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette tendance s'explique principalement par deux phénomènes couplés : d'une part, la production accrue d'espèces oxydantes (radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  électrogénérés) favorisée par les densités de courant plus élevées, et d'autre part, une polarisation accrue de l'électrode qui intensifie les transferts de charge et les réactions interfaciales. Ces mécanismes combinés conduisent à une dégradation accélérée du polluant.

D'un point de vue opérationnel, le choix de la densité de courant optimal repose sur un compromis entre efficacité de dégradation et consommation énergétique. Si la densité de 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  permet d'atteindre la dégradation la plus rapide, elle s'accompagne néanmoins d'une tension plus élevée (~9 V), impliquant une dépense énergétique accrue. À l'inverse, les densités de 6 à 8  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , bien que moins énergivores, nécessitent des temps de traitement plus longs. La densité intermédiaire de 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  émerge ainsi comme un bon compromis, offrant une constante de vitesse raisonnable ( $0,0783 \text{ min}^{-1}$ ) pour une tension modérée (7,6 V). Le **Tableau III.10** regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

**Tableau III.10** : Constantes de vitesse apparentes du pseudo-premier ordre ( $k_{app}$ ) pour la dégradation de RhB par EF en présence de 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à pH 3,0 et de diverses densités de courant (6, 8, 10 et 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

Procédé	Densité de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
EF	6	$0,0386 \pm 0,0019$	0,9990
	8	$0,0515 \pm 0,0026$	0,9943
	10	$0,0783 \pm 0,0037$	0,9980
	15	$0,1190 \pm 0,0065$	0,9963

La relation quasi-linéaire observée entre la constante de vitesse ( $k_{app}$ ) et la densité de courant ( $I$ ) dans la plage 6 - 15  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  confirme que la vitesse de dégradation est directement pilotée par l'intensité du courant appliqué (**Figure III.19** et **Tableau III.11**) et confirme la robustesse de nos résultats qui répondent parfaitement à la théorie dans la plage de courant d'électrolyse examinée : le courant électrique semble directement lié au taux de transfert d'électrons (transport de masse non limitant), donc à la vitesse de la réaction électrochimique.

On peut écrire pour une réaction d'ordre 1 par rapport à RhB :

$$v = k \cdot [\text{RhB}]$$

Et la relation entre le courant et la vitesse est donnée par :

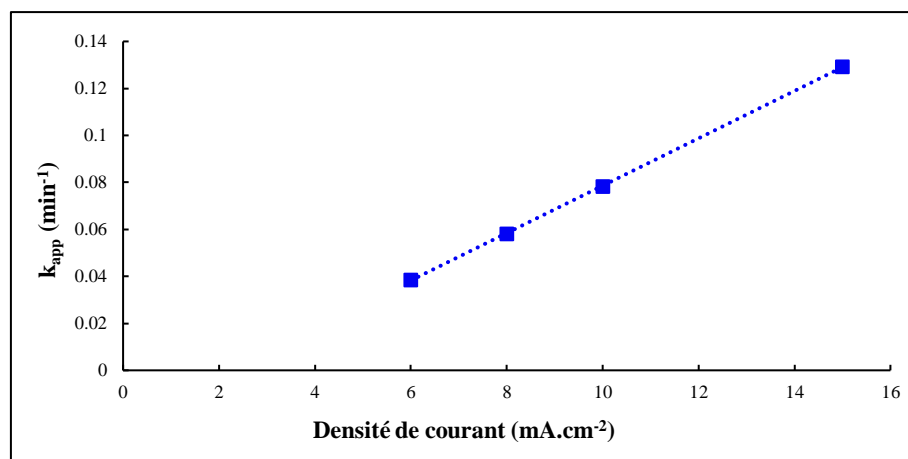
$$I = nFv$$

Où :

- ❖  $v$  : vitesse de réaction ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- ❖  $k$  : constante de vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )
- ❖  $I$  : intensité du courant (A)
- ❖  $n$  : nombre d'électrons échangés
- ❖  $F$  : constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Ainsi, pour une concentration donnée de RhB,  $I \propto v$ , ce qui implique que  $I \propto k_{app}$ , confirmant que la vitesse de dégradation est directement pilotée par le courant appliqué.

Ces résultats, fournissent une base solide pour l'optimisation du procédé. Les perspectives incluent : (1) l'étude des très faibles courants ( $< 6 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) pour préciser le comportement aux limites inférieures, et (2) l'exploration des mécanismes de contrôle cinétique aux densités supérieures, où des phénomènes de saturation peuvent apparaître selon la littérature [49,50] ou encore des réactions secondaires indésirables.



**Figure III.19 :** Evolution de la constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) en fonction de la densité de courant  $I$  appliquée : 6, 8, 10 et 15  $\text{mA.cm}^{-2}$  pour la dégradation électrochimique de la RhB (0,01 mM) à pH 3 et  $V = 250 \text{ mL}$  ( $R^2 = 0,9999$ )

**Tableau III.11 :** Paramètres de la régression linéaire de la constante de vitesse  $k_{app}$  en fonction de la densité de courant  $I$  (de 6 à 15  $\text{mA.cm}^{-2}$ )

Paramètre	Valeur	Incertitude ( $\pm$ )	Unité
<b>Pente (a)</b>	0,0101	0,0003	( $\text{Min}^{-1}$ )/( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
<b>Ordonnée à l'origine (b)</b>	0,0222	0,0025	$\text{Min}^{-1}$
<b><math>R^2</math></b>	0,9999	/	/
<b>Plage de validité (I)</b>	6 - 15	/	$\text{mA.cm}^{-2}$

### III.3. Energie consommée (EC)

L'évaluation de l'énergie consommée (EC) au cours de la dégradation électrochimique de la RhB (0,01 mM) par le procédé EF montre que l'énergie nécessaire varie selon le degré de dégradation du colorant, avec une nette différence entre les faibles et les fortes conversions du polluant.

L'analyse à 20% de conversion est particulièrement révélatrice car elle reflète l'efficacité du procédé en l'absence des limitations qui apparaissent en fin de réaction (passivation, faible concentration en polluant). À ce stade, la densité de  $6 \text{ mA.cm}^{-2}$  montre la meilleure efficacité énergétique ( $\sim 0,80 \text{ kWh.g}^{-1}$ ). Cette performance s'explique par un rendement faradique optimal : la quasi-totalité des électrons est consacrée aux réactions utiles (production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , régénération du  $\text{Fe}^{2+}$ ), tandis que les réactions parasites (dégagement d'hydrogène) sont minimisées. Ce phénomène est bien corrélé avec la littérature. Par exemple, Yu *et al.* ont démontré que des densités de courant plus faibles ( $5\text{-}10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) favorisaient un rendement de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  bien supérieur et un meilleur rendement faradique que des densités plus élevées ( $>15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) sur des cathodes en carbone, en limitant la réaction parasite de réduction de l'eau en hydrogène [51]. De même, une étude de Oturan *et al.* sur la minéralisation d'herbicides par électro-Fenton a confirmé que les courants plus faibles présentaient systématiquement une consommation d'énergie ( $\text{kWh.g}^{-1}$ ) inférieure en début de traitement, attribuée à une sélectivité accrue pour la réaction de génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [52]. Ainsi, l'efficacité énergétique accrue observée à faible courant traduit une propriété intrinsèque du procédé électro-Fenton, liée à la nature sélective de la réduction de l'oxygène sur la cathode et à la limitation des réactions secondaires.

Lorsque l'on passe à 90% de conversion, la consommation énergétique globale augmente pour toutes les densités, mais l'avantage relatif du faible courant ( $6 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) se maintient ( $\sim 1,83 \text{ kWh.g}^{-1}$  contre  $\sim 2,29 \text{ kWh.g}^{-1}$  à  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Cette augmentation de l'EC entre le début et la fin de la réaction est attendue. Elle est due à la baisse de la concentration en polluant, qui ralentit la cinétique, et à des phénomènes possibles de passivation de l'électrode, qui obligent à appliquer une tension légèrement plus élevée pour maintenir le courant constant, comme observé en section III.1. Cette tendance est tout à fait cohérente avec les travaux de Sires et Brillas, qui ont montré que la consommation énergétique pour éliminer les derniers 10 % d'un polluant organique peut représenter une part significative de l'énergie totale consommée, en raison de la faible cinétique d'oxydation des intermédiaires réfractaires et de l'accumulation de produits inorganiques à la surface des électrodes [53]. La densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  démontre son efficacité à dégrader la RhB et sa moindre sensibilité aux réactions parasites, ce qui lui permet de mieux compenser les limitations cinétiques qui apparaissent en fin de traitement. L'ensemble des valeurs de consommation d'énergie pour chaque densité de courant, est résumé dans le **Tableau III.12**.

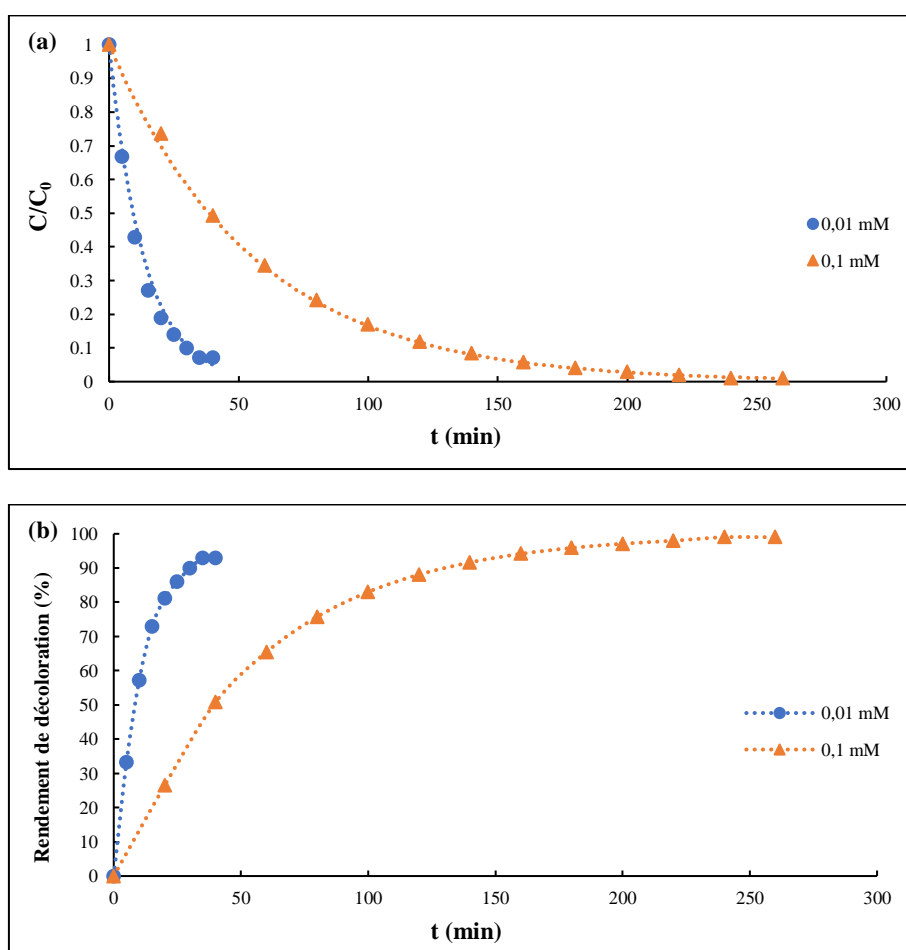
**Tableau III.12 :** Energie consommée (EC) à différentes densités de courant pour 20 et 90 % de dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé EF

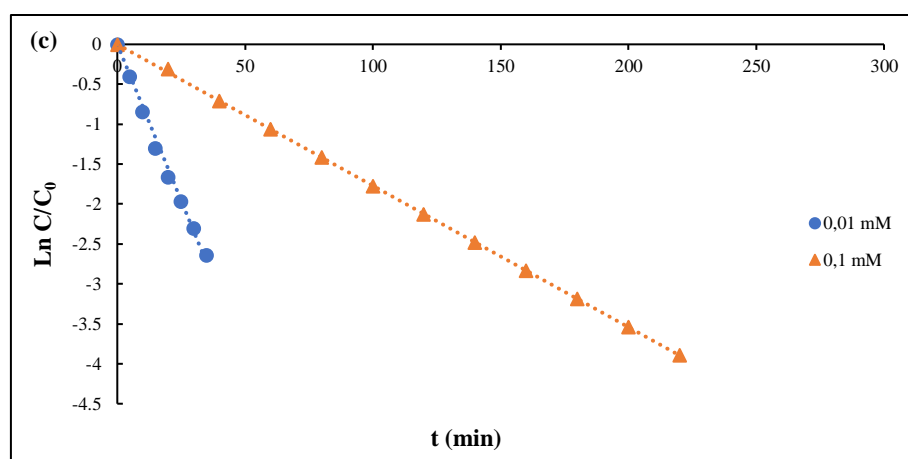
Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	20 % dégradation		90 % dégradation	
	EC (kWh.g <sup>-1</sup> )	t (min)	EC (kWh.g <sup>-1</sup> )	t (min)
6	0,796	6	1,826	60
8	0,837	4	1,921	45
10	0,872	3	2,001	29
15	0,997	2	2,286	19

#### III.4. Effet de concentration de la RhB

L'étude comparative des cinétiques de dégradation de la RhB à deux concentrations distinctes (0,01 et 0,1 mM) sous une densité de courant fixe de 10 mA.cm<sup>-2</sup> révèle des comportements caractéristiques liés à la charge polluante initiale (**Figure III.20**). Pour la plus faible concentration (0,01 mM), les données ont montré une décroissance rapide de la concentration résiduelle, parfaitement décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse apparente  $k_{app}$  de 0,0783 min<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,9980$ ), permettant d'atteindre 90 % de dégradation en seulement 30 min. Cette efficacité s'est accompagnée d'une excellente stabilité du système, comme en a témoigné la tension constante mesurée à 7,6 V tout au long du traitement. À l'inverse, pour la concentration plus élevée (0,1 mM), bien que conservant l'ordre cinétique de pseudo-premier ordre ( $R^2 = 1,000$ ), la constante de vitesse chute significativement à 0,0177 min<sup>-1</sup>, nécessitant environ 200 min pour obtenir un taux d'élimination comparable. Cette réduction drastique de la vitesse de dégradation, s'explique principalement par deux phénomènes compétitifs : d'une part, la saturation plus importante des sites actifs à la surface du disque Brita® qui limite l'accès des molécules de polluant aux espèces oxydantes, et d'autre part, la compétition accrue pour les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement. L'évolution de la tension, qui passe progressivement de 7,9 V à 8,9 V au cours du traitement à 0,1 mM, fournit un indicateur supplémentaire de cette limitation, révélant soit une résistance accrue du système liée à l'accumulation de sous-produits interférents, soit un début de passivation de l'anode en Ti/Pt mais aussi de la cathode comme évoqué dans le cas précédent de l'utilisation d'une cathode en feutre de carbone.

Ces résultats mettent en évidence l'importance cruciale de la concentration initiale dans la conception des procédés de traitement, suggérant notamment qu'une optimisation de la surface des électrodes pourrait s'avérer bénéfique pour les effluents fortement concentrés ( $> 0,1$  mM) afin de maintenir des temps de traitement raisonnables et une consommation énergétique optimisée. Les paramètres cinétiques déterminés, assortis de leurs marges d'erreur, fournissent des bases quantitatives solides pour le dimensionnement d'installations industrielles, tout en ouvrant des perspectives intéressantes pour des études complémentaires sur l'optimisation des densités de courant en fonction de la charge polluante et la caractérisation des mécanismes de limitation aux fortes concentrations. L'analyse des courbes de décoloration (%), confirme visuellement cet écart de performance entre les deux concentrations testées. Le **Tableau III.13** regroupe l'ensemble des résultats obtenus.





**Figure III.20 :** Influence de la concentration initiale (0,01 et 0,1 mM) sur la dégradation de la RhB par procédé EF : **(a)** Cinétique de décoloration de la RhB ; **(b)** Rendement de dégradation (%) ; **(c)** Modélisation cinétique

**Tableau III.13 :** Constantes de vitesse apparentes du pseudo-premier ordre ( $k_{app}$ ) pour la dégradation de RhB (0,01 et 0,1 mM) par EF : 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; pH 3,0 ; I = 10 mA.cm<sup>-2</sup> ; Fe<sup>2+</sup> = 0,2 mM

Procédé	Colorant	Concentration initiale de RhB (mM)			
		0,01		0,1	
		$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
EF	RhB	0,0783 ± 0,0015	0,998	0,0177 ± 0,0003	1,000

### III.5. Identification des intermédiaires de dégradation par LC-ESI-MS

Le mécanisme de dégradation de la RhB a été élucidé par l'analyse des espèces transitoires. Le suivi cinétique par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-ESI-MS, modes ESI+ et ESI-) des effluents traités par électro-Fenton ( $[RhB]_0 = 0,01$  mM ; t = 10 - 240 min) a confirmé la minéralisation complète du colorant. Les paramètres d'identification détaillés sont synthétisés dans le **Tableau III.14**.

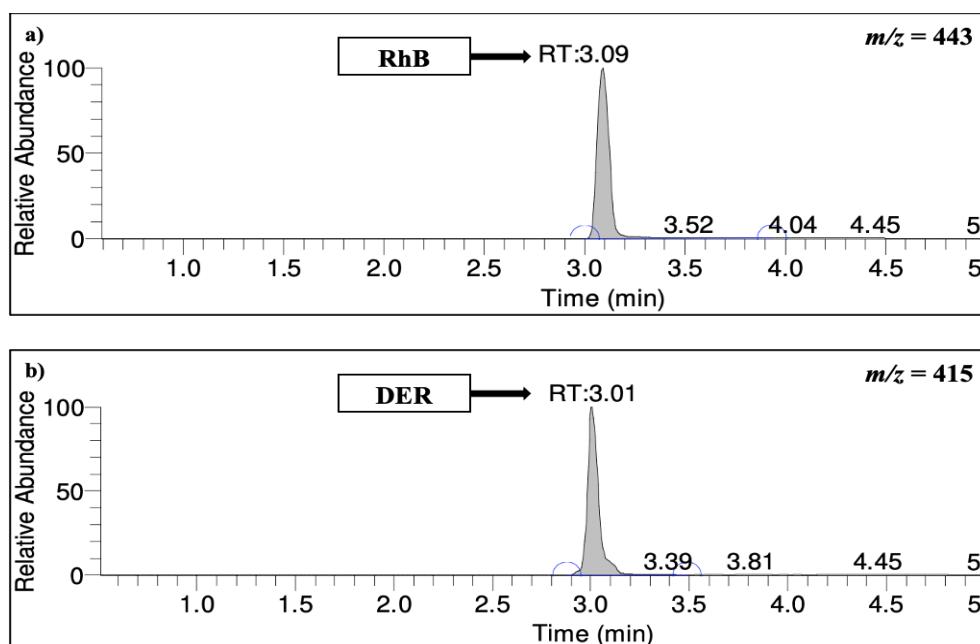
L'analyse a révélé une décroissance progressive du pic caractéristique de la Rhodamine B ( $m/z$  443), corrélée à l'apparition transitoire de pics attribués à des intermédiaires de N-déséthylation. Les masses  $m/z$  415, 387, 359 et 331 correspondent respectivement à quatre

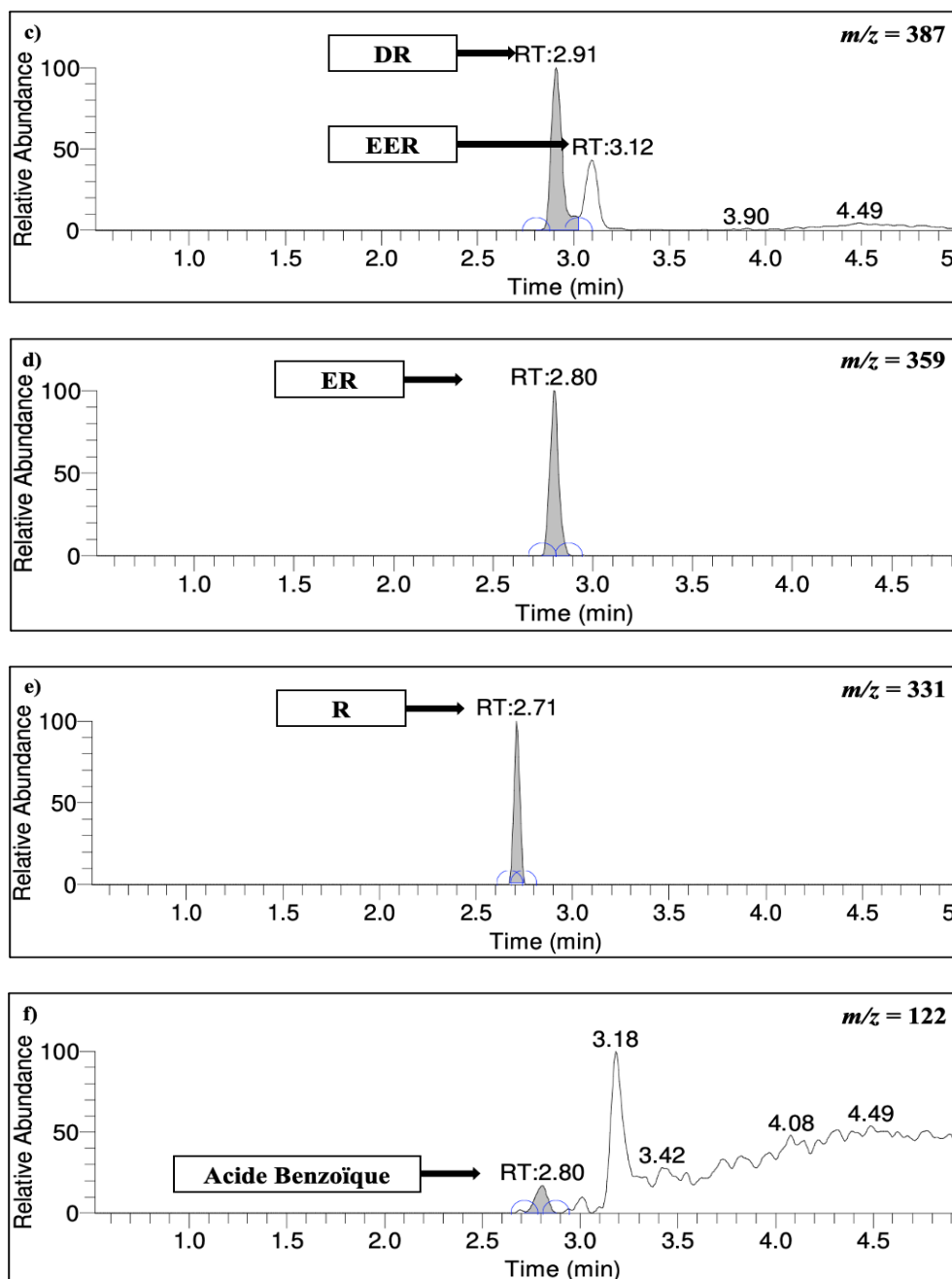
intermédiaires clairement identifiés : N,N-diéthyl-N'-éthylrhodamine (DER), N,N-diéthylrhodamine (DR), N-éthylrhodamine (ER) et Rhodamine (R). La différence successive de 28 unités de masse confirme un mécanisme de N-déséthylation séquentielle, conforme à la littérature [54]. Notamment, le pic à  $m/z$  387 révèle deux isomères structuraux dans le chromatogramme (**Figure III.21**) :

- ❖ Le premier (DR  $t_R = 2,91$ ) résulte de la perte de deux groupes éthyle du même côté de la molécule.
- ❖ Le second (EER, N-éthyl-N'-éthylrhodamine,  $t_R = 3,12$ ) provient de l'élimination d'un groupe éthyle de chaque côté.

La prédominance de DR (aire de pic supérieure à EER) indique qu'il est le produit majeur de déséthylation, un résultat cohérent avec les études antérieures [32,55].

Parallèlement à la déséthylation, la fragmentation du groupe chromophore de la RhB a engendré une suite d'intermédiaires réactionnels de plus faible masse molaire. Cette évolution, caractéristique d'une dégradation avancée, a conduit à la formation d'intermédiaires hautement polaires et de petites molécules organiques. Ces espèces ont été identifiées comme étant principalement des composés aromatiques simples tels que l'acide benzoïque ( $m/z$  121). La caractérisation de ces intermédiaires clés permet de proposer les voies de dégradation et valide l'efficacité du procédé vers une minéralisation complète.





**Figure III.21 :** Identification par LC-ESI-MS de la RhB (0,01 mM) et des intermédiaires formés lors du procédé EF à pH = 3, sous une densité de courant de 10 mA.cm<sup>-2</sup> et pour une durée de 240 min: (a) RhB ; (b) DER ; (c) DR, EER ; (d) ER ; (e) R ; (f) Acide benzoïque

**Tableau III.14** : Identification des intermédiaires de dégradation de la RhB par LC-MS/ESI lors du traitement EF

Paramètres d'identification			
Molécule	$t_R$ (min)	$m/z$	Formule
RhB	3,09	443	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
DER	3,01	415	$C_{26}H_{27}N_2O_3$
DR, EER	2,91	387	$C_{24}H_{23}N_2O_3$
ER	2,80	359	$C_{22}H_{19}N_2O_3$
R	2,71	331	$C_{20}H_{15}N_2O_3$

### III.6. Voies possibles de dégradation de la RhB

La dégradation de la Rhodamine B (RhB,  $m/z$  443) suit une séquence réactionnelle (**Figure III.22**) élucidée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-ESI-MS). Le processus débute par une N-déséthylation séquentielle initiée par l'attaque radicalaire des  $HO^\bullet$  sur les groupes diéthylamine, générant successivement : La N,N-diéthyl-N'-éthylrhodamine (DER,  $m/z$  415) par perte initiale d'un groupe éthyle, deux isomères structuraux à  $m/z$  387, la N,N-diéthylrhodamine (DR, forme symétrique majoritaire) et la N-éthyl-N'-éthylrhodamine (EER, isomère asymétrique minoritaire), la N-éthylrhodamine (ER,  $m/z$  359), Et enfin la rhodamine déséthylée (R,  $m/z$ ). Cette progression est marquée par une décroissance systématique de 28 unités de masse (correspondant à  $C_2H_4$ ) et une réduction continue des temps de rétention, reflétant l'augmentation de polarité moléculaire [54].

Parallèlement, la destruction du chromophore xanthène par rupture oxydative des liaisons C-C conduit à des fragments polaires identifiés comme l'acide phtalique ( $m/z$  165), l'acide adipique ( $m/z$  145), l'acide benzoïque ( $m/z$  121), et l'acide oxalique ( $m/z$  88), ces intermédiaires témoignant de la déstructuration complète du système conjugué responsable de la couleur.

En phase terminale, la minéralisation complète est atteinte par conversion de ces espèces en  $CO_2$  et  $H_2O$ , comme en attestent la disparition totale des signaux chromatographiques et la décoloration complète du milieu réactionnel, bien que la quantification par carbone organique total n'ait pu être réalisée expérimentalement. La cinétique globale, corrélant la décroissance des pics LC-ESI-MS ( $443 \rightarrow 331 \rightarrow 88$ ) et l'évolution des temps de rétention, valide ce

mécanisme en trois étapes, cohérent avec les modèles de dégradation des colorants xanthéniques sous procédés de traitement d'oxydation avancée.

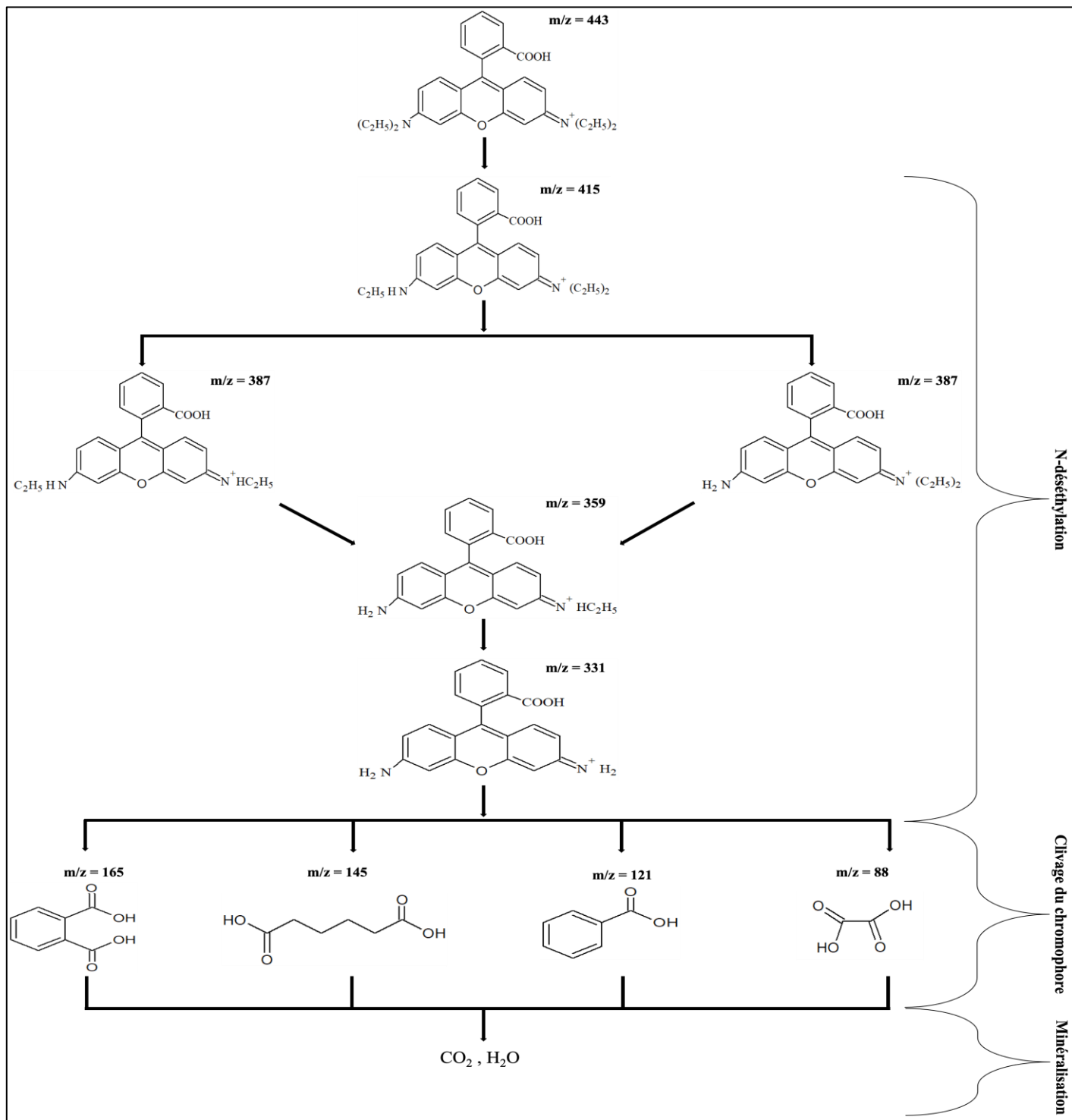


Figure III.22 : Voies de dégradation possibles de RhB 0,01 mM par EF à une densité de courant de 10 mA.cm<sup>-2</sup>

### III.7. Comparaison des performances du FC et du charbon actif (disque Brita®)

Une analyse comparative des performances du feutre de carbone (FC) et du disque Brita® utilisés comme cathodes dans le procédé électro-Fenton (EF) pour la dégradation de la Rhodamine B (RhB), à une concentration de 0,01 mM, permet de mettre en évidence des comportements distincts en termes de cinétique de dégradation, de potentiel de cellule, d'efficacité et de consommation énergétique.

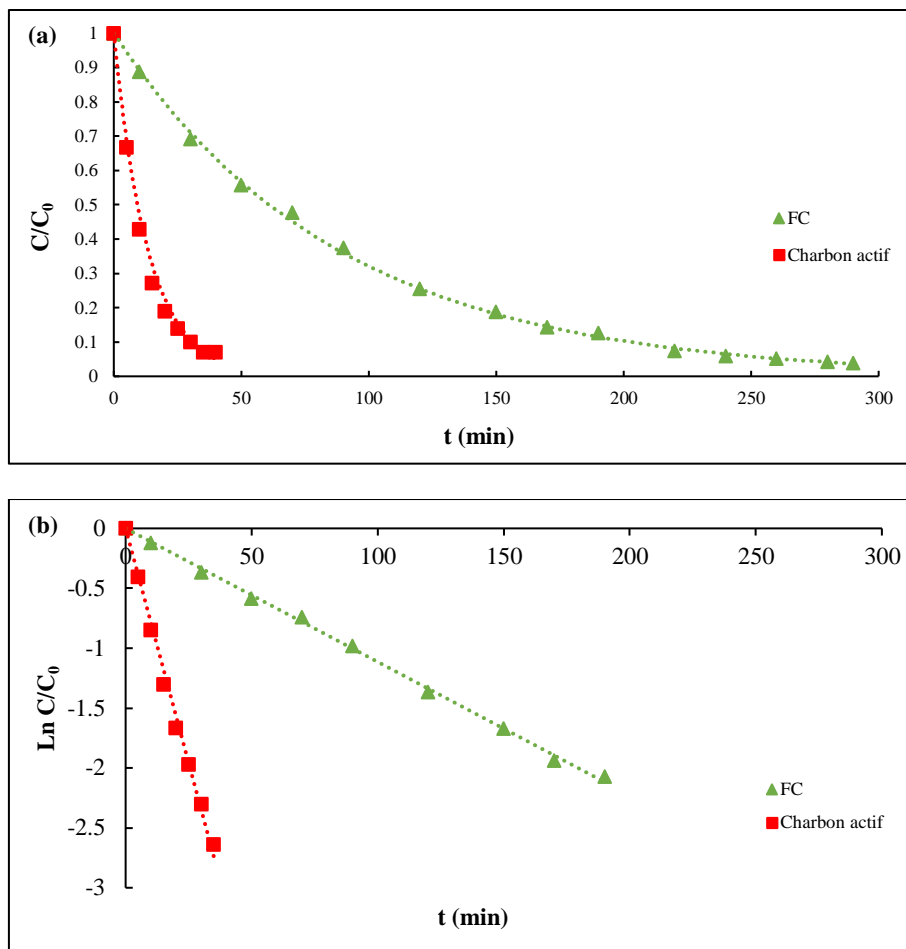
#### III.7.1. Constantes cinétiques

Les constantes de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) obtenues pour le FC et le disque Brita® en fonction de la densité de courant sont résumées ci-dessous (**Tableau III.15**) :

**Tableau III.15** : Constantes cinétiques apparentes ( $k_{app}$ ) de la dégradation de la RhB (0,01 mM) par procédé EF sur FC et disque Brita® à différentes densités de courant

Matériau	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )
FC	10	0,0111 ± 0,0011
	20	0,0206 ± 0,0021
	30	0,0277 ± 0,0028
	40	0,0284 ± 0,0028
	50	0,0293 ± 0,0059
Brita®	6	0,0386 ± 0,0019
	8	0,0515 ± 0,0026
	10	0,0783 ± 0,0037
	15	0,1190 ± 0,0065

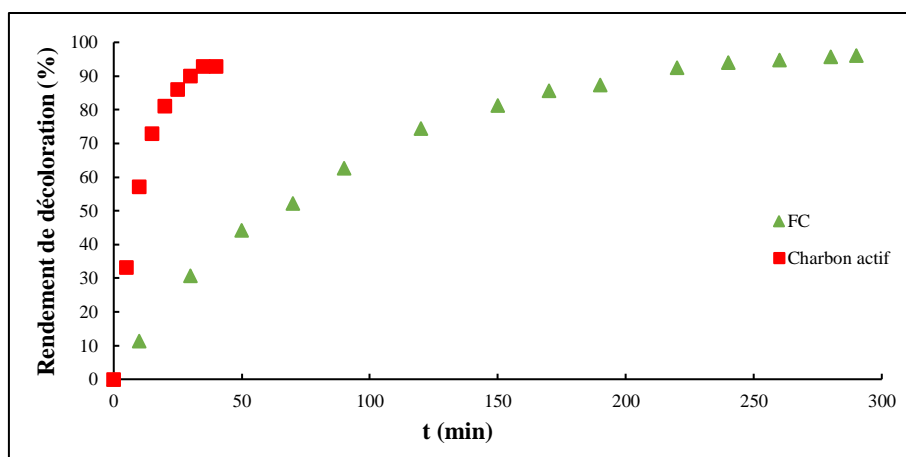
Le disque Brita® présente des constantes cinétiques nettement plus élevées que le FC pour des densités de courant comparables (**Figure III.23**). À 10 mA.cm<sup>-2</sup>,  $k_{app}$  est 7 fois plus élevée pour le Brita® (0,0783 min<sup>-1</sup>) que pour le FC (0,0111 min<sup>-1</sup>). Cette différence s'explique par la structure poreuse et la surface spécifique élevée du Brita® (705 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), qui favorise à la fois l'adsorption préalable de la RhB et la génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ, accélérant et intensifiant ainsi la production de radicaux hydroxyles.



**Figure III.23** : Cinétique de dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé électro-Fenton sur FC et Disque Brita® à  $I = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$  : (a) Cinétique de décoloration de la RhB ; (b) modélisation cinétique selon une réaction de pseudo ordre 1

### III.7.2. Efficacité de dégradation et temps de traitement

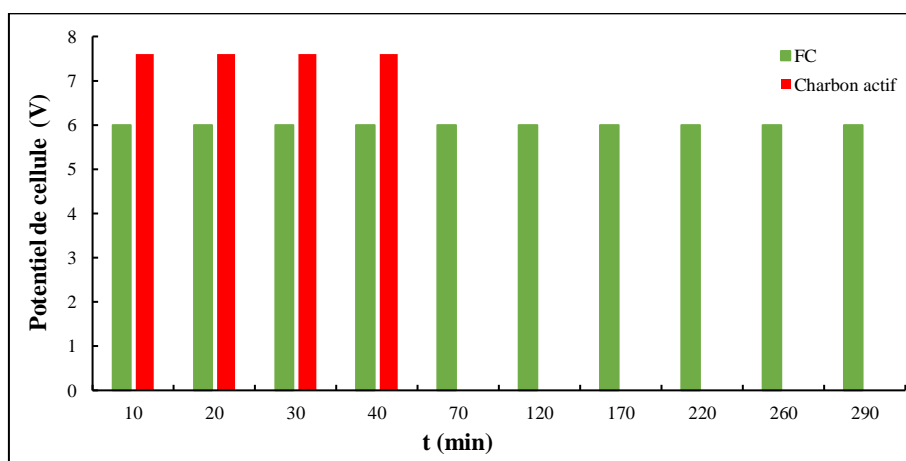
Le disque Brita® permet une dégradation plus rapide de la RhB. À  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , 90% de dégradation sont atteints en 30 min avec le Brita®, contre plus de 120 min avec le FC (**Figure III.24**). Cette efficacité supérieure du Brita® est attribuable à sa capacité d'adsorption qui concentre localement le polluant près des sites actifs de la cathode.



**Figure III.24 :** Évolution du rendement de décoloration (%) de la RhB (0,01 mM) au cours de l'électro-Fenton sur FC et Disque Brita® à  $I = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

### III.7.3. Potentiel de cellule ( $E_{\text{cell}}$ )

Les tensions de cellule mesurées lors des essais montrent des valeurs généralement plus faibles pour le FC que pour le Brita® à densité de courant équivalente (**Figure III.25**). Par exemple, à  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , la tension est de 6 V pour le FC contre 7,6 V pour le Brita®. Cette différence reflète la meilleure conductivité électrique du FC, mais aussi la surtension plus importante liée aux limitations de transfert de masse sur le Brita®.



**Figure III.25 :** Évolution du potentiel de cellule ( $E_{\text{cell}}$ ) au cours de l'électro-Fenton de la RhB (0,01 mM) sur FC et Disque Brita® à  $I = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

### III.7.4. Energie consommée (EC)

L'évaluation de la consommation énergétique constitue un paramètre clé pour comparer l'efficacité des deux électrodes étudiées. Dans nos conditions expérimentales, à savoir une

densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  et une concentration initiale en RhB de  $0,01 \text{ mM}$ , l'énergie consommée (EC) a été évaluée pour deux niveaux d'abattement de RhB (20 % et 90 %).

Les résultats obtenus (**Tableau III.16**) montrent que le disque Brita® présente une consommation énergétique légèrement inférieure (incertitude de mesure estimée à  $\pm 0,03$ ) à celle du FC pour atteindre des taux de dégradation comparables de la RhB. Ainsi, pour un abattement de 20 %, la consommation énergétique passe de  $0,992 \text{ kWh.g}^{-1}$  (FC) à  $0,873 \text{ kWh.g}^{-1}$  (Brita®), soit une économie de  $\sim 12 \%$ . Pour un abattement de 90 %, elle est réduite de  $2,287 \text{ kWh.g}^{-1}$  à  $2,041 \text{ kWh.g}^{-1}$ , représentant un gain de  $\sim 11 \%$ .

Le Brita® présente une dégradation plus rapide, ce qui réduit le temps de traitement et donc l'énergie totale consommée. Toutefois, il est important de noter que l'augmentation de la densité de courant, si elle accélère la dégradation, s'accompagne également d'une élévation de la tension appliquée ( $E_{\text{cell}}$ ), ce qui peut entraîner une hausse de la consommation énergétique. Le choix des conditions opératoires doit donc rechercher un compromis entre vitesse de traitement et coût énergétique.

**Tableau III.16** : Energie consommée (EC) pour la dégradation de la RhB ( $C_0 = 0,01 \text{ mM}$ ) sur FC et Disque Brita® à  $I = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

Paramètre	20 % de dégradation		90 % de dégradation	
	EC ( $\text{kWh.g}^{-1}$ )	t (min)	EC ( $\text{kWh.g}^{-1}$ )	t (min)
FC	0,996	20	2,287	207 min
Disque Brita®	0,873	3	2,041	29 min

### C. Couplage adsorption / électrochimie sur charbon actif

Le couplage adsorption/électrochimie sur charbon actif représente une technologie avancée d'oxydation électrochimique où le matériau poreux (disque Brita®) sert à la fois d'adsorbant performant pour concentrer le polluant à sa surface et de cathode conductrice pour la génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), précurseur des radicaux  $HO^\bullet$ . L'objectif est d'évaluer si la pré-concentration du polluant sur la cathode améliore les performances globales (cinétique, efficacité, consommation énergétique) par rapport à l'EF seul.

La stratégie expérimentale consiste en une séquence de deux phases menées dans le même réacteur :

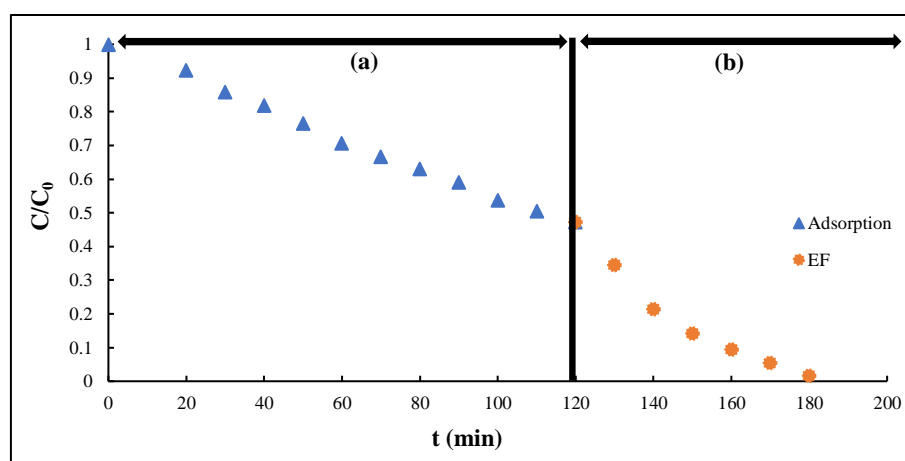
- ❖ Phase 1 - Adsorption (0 - 120 min) : Mise en contact de la solution de RhB (0,01 mM, pH 3) avec le disque Brita®, sans courant ni catalyseur.
- ❖ Phase 2 - Electro-Fenton (120 - 180 min) : Ajout du catalyseur  $Fe^{2+}$  (0,2 mM) et application d'un courant constant de  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

#### III.1. Modélisation cinétique de la phase d'adsorption

La première étape du procédé couplé consiste à évaluer le comportement du disque Brita® en tant qu'adsorbant. Cette analyse permet de caractériser la cinétique d'adsorption de la RhB et d'identifier les mécanismes dominants impliqués.

##### III.1.1. Analyse expérimentale et mécanismes

Les données expérimentales (**Figure III.26**) montrent une diminution continue et régulière de la concentration relative ( $C/C_0$ ), passant de 1,0 à 0,473 après 120 min. Cette réduction correspond à une élimination de 52,7 % de la RhB par le seul phénomène d'adsorption, en accord avec la cinétique d'adsorption observée précédemment pour 0,01 mM de RhB à pH 3. L'absence de plateau à la fin de cette période indique que le système n'a pas atteint un équilibre complet et que le matériau possède encore une capacité d'adsorption non négligeable. Ceci est attribuable à la structure poreuse hiérarchique ( $S_{BET} = 705 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , majoritairement microporeuse  $< 2 \text{ nm}$ ) et à la chimie de surface du charbon actif, qui favorisent une adsorption progressive et continue de la RhB via des interactions non électrostatiques ( $\pi$ - $\pi$ , forces hydrophobes, Van der Waals et liaisons hydrogène), comme mentionné dans la partie 2.A (Adsorption sur charbon actif).



**Figure III.26 :** Cinétique d'adsorption et de dégradation par EF de la RhB (0,01 mM, V = 250 mL) à pH 3 sur charbon actif en deux étapes : **(a)** Adsorption ; **(b)** Procédé EF (I = 8 mA.cm<sup>-2</sup>, Fe<sup>2+</sup> 0,2 mM)

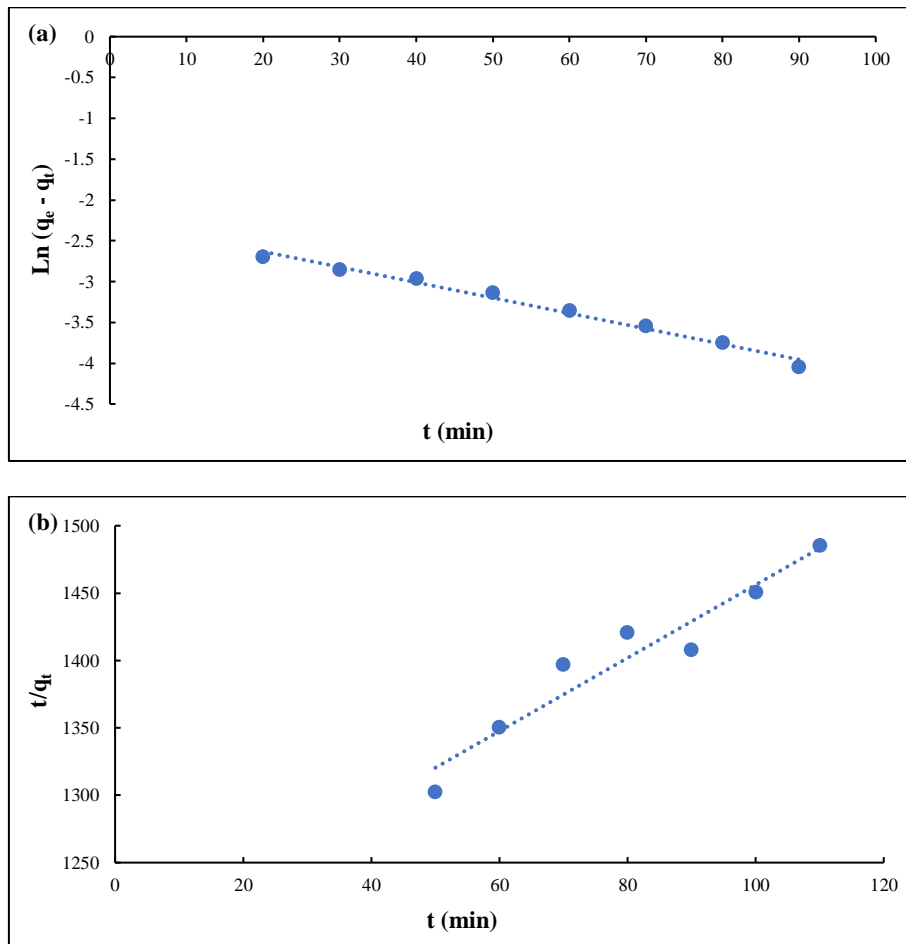
### III.1.2. Modélisation cinétique

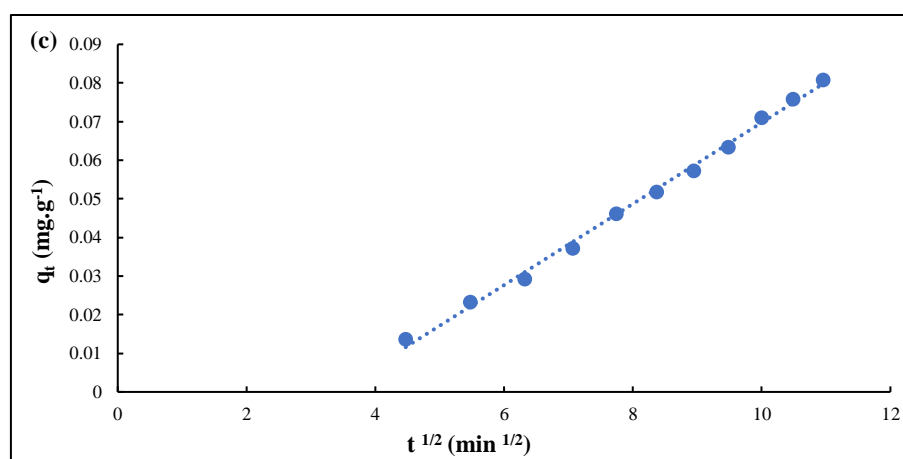
Pour élucider les mécanismes gouvernant cette adsorption, trois modèles cinétiques ont été appliqués aux données limitées à la période 0-120 minutes dans cette étude spécifique de couplage adsorption/dégradation électrochimique :

- ❖ **Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren) :** Ce modèle, qui suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité de polluant restant en solution, présente un ajustement acceptable ( $R^2 = 0,9849$ ). La constante de vitesse estimée est  $k_1 = 0,0189 \text{ min}^{-1}$ . Cependant, il surestime d'environ 20% la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_{e \text{ cal}} = 0,105 \text{ mg.g}^{-1}$ ) par rapport à la valeur expérimentale à  $t = 120 \text{ min}$  ( $q_t = 0,0800 \pm 0,0005 \text{ mg.g}^{-1}$ ), (**Figure III.27.a**).
- ❖ **Modèle de pseudo-second ordre :** Ce modèle, qui suppose que la vitesse est proportionnelle au carré de la capacité d'adsorption non saturée, prédit une capacité à l'équilibre plus élevée ( $q_{e \text{ cal}} = 0,368 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Bien que le modèle présente un ajustement adéquat ( $R^2 = 0,9255$ ), cet écart important avec la valeur observée suggère que la chimisorption, bien que présente, n'est pas le mécanisme cinétique limitant dominant dans la fenêtre de temps étudiée (**Figure III.27.b**).
- ❖ **Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber-Morris) :** Ce modèle fournit l'ajustement le plus robuste ( $R^2 = 0,9964$ ). Son excellente linéarité sur l'ensemble des points de 0 à 120 minutes démontre que le processus est régi par la diffusion lente de la molécule de RhB au sein de la structure poreuse hiérarchique du charbon actif. La

migration du polluant depuis la solution vers les sites adsorbants internes (micropores) est l'étape cinétiquement limitante. La constante de diffusion  $k_{id}$  confirme une adsorption progressive et contrôlée (**Figure III.27.c**).

Les paramètres cinétiques extraits de ces modélisations sont rassemblés dans le **Tableau III.17**, ce qui permet de comparer directement les constantes et les capacités d'adsorption estimées.





**Figure III.27** : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la RhB (0,01 mM) sur le charbon actif : (a) Modèle du pseudo-premier ordre ; (b) Modèle du pseudo-second ordre ; (c) Modèle de diffusion intraparticulaire

**Tableau III.17** : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la RhB à partir des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire

Paramètre	Pseudo-Premier Ordre	Pseudo-Second Ordre	Diffusion Intraparticulaire
Constante de vitesse (k)	0,0189 min <sup>-1</sup>	0,00624 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0,0105 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>
Capacité à l'équilibre (q <sub>e</sub> )	0,105 mg.g <sup>-1</sup>	0,368 mg.g <sup>-1</sup>	/
Coefficient de détermination (R <sup>2</sup> )	0,9849	0,9255	0,9964

### III.1.3. Bilan de la phase d'adsorption

La phase d'adsorption est efficace pour concentrer plus de la moitié du polluant. Sa cinétique est limitée par la diffusion intraparticulaire et non par la réaction de surface elle-même. Le matériau fonctionne comme un réservoir, capturant progressivement la RhB en profondeur. Le fait que l'équilibre ne soit pas atteint est un atout pour la suite du procédé, car il signifie que le matériau est encore actif et capable de piéger davantage de polluant (molécule mère et sous-produits) au moment où le traitement électrochimique est initié.

## III.2. Cinétique et mécanisme de la phase de dégradation par électro-Fenton

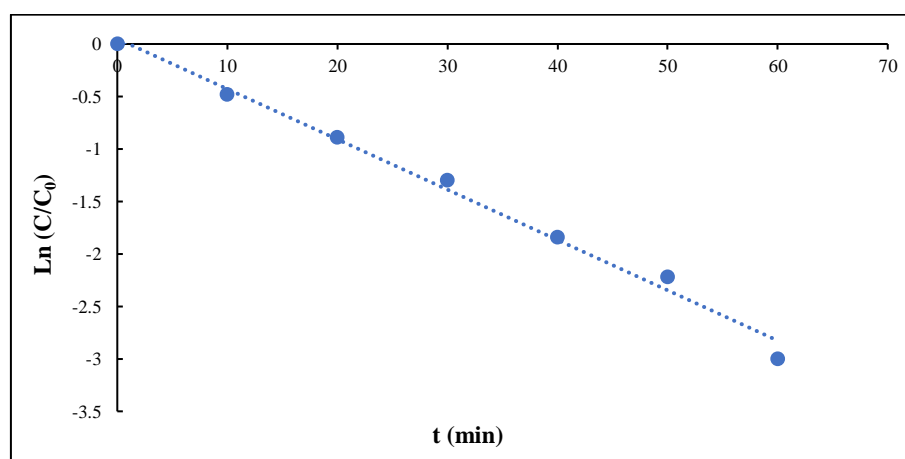
À  $t = 120$  min, le catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  est ajouté et un courant constant de  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  est appliqué, lançant la phase électrochimique du procédé couplé.

### III.2.1. Performance du procédé couplé

Le couplage des deux procédés est particulièrement efficace. La concentration relative ( $C/C_0$ ) en RhB chute de 0,473 à 0,017 en seulement 60 min (de  $t = 120$  min à  $t = 180$  min). Cela se traduit par un taux d'élimination global de la RhB de 98,3 % en 180 min, dont 45,6 % sont attribuables à la phase EF du couplage.

### III.2.2. Modélisation cinétique de la phase EF

La modélisation de la phase EF seule (de 120 à 180 min) révèle une cinétique de pseudo-premier ordre avec une excellente corrélation ( $R^2 = 0,9966$ ). La constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) est de  $0,0468 \text{ min}^{-1}$  (Figure III.28).



**Figure III.28 :** Constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la RhB (0,01 mM) par le procédé couplant adsorption/EF sur charbon actif, en présence de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 3,0) et une densité de courant =  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$

### III.2.3. Mécanisme synergique

Cette performance cinétique exceptionnelle s'explique par un mécanisme synergique et non par une simple addition adsorption + EF :

- ❖ **Préconcentration du polluant :** la phase d'adsorption concentre les molécules de RhB directement à la surface et dans les pores de la cathode.

- ❖ **Réduction des limitations diffusionnelles** : contrairement à l'EF classique, où la diffusion lente du polluant depuis la solution limite la réaction, ici le RhB est déjà présent à l'interface. Les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), générés in situ à la surface de la cathode, réagissent donc immédiatement avec le polluant.
- ❖ **Rôle de réservoir réactif** : la structure poreuse du charbon actif assure un apport progressif de molécules depuis les pores internes vers la surface réactive, maintenant ainsi une concentration locale élevée et évitant la saturation des sites actifs.

### III.3. Analyse comparative : Couplage adsorption/EF vs. EF seul

Afin de discriminer et de quantifier l'effet spécifique de la phase d'adsorption, les performances du procédé couplé ont été comparées à celles de l'électro-Fenton seul, appliqué dans des mêmes conditions :  $[\text{RhB}]_0 = 0,01 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $I = 8 \text{ mA.cm}^{-2}$  et une cathode du disque Brita®.

#### III.3.1. Comparaison des performances cinétiques et opérationnelles

Les principaux paramètres cinétiques et opérationnels obtenus pour les deux procédés sont rassemblés dans le **Tableau III.18** et la **Figure III.29** afin de mettre en évidence les différences clés entre l'EF seul et le couplage adsorption/EF.

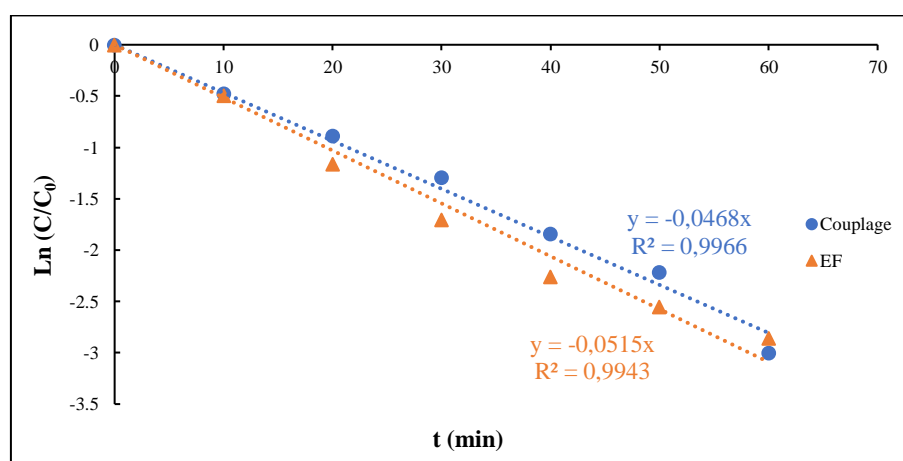
On peut faire plusieurs observations :

- ❖ **Cinétique de réaction ( $k_{\text{app}}$ )** : Le couplage des deux procédés tend à augmenter la cinétique de dégradation, même si les constantes de vitesse sont statistiquement équivalentes. Cela indique que le mécanisme oxydatif (production de  $\text{HO}^\bullet$ , attaque radicalaire) est le même dans les deux cas. La différence ne réside pas dans la vitesse de la réaction mais dans son efficacité.
- ❖ **Efficacité et rendement** : La force du couplage ne réside pas dans une vitesse ultrarapide de la phase EF, mais dans son rendement en termes de dégradation de la Rhodamine B. En préconcentrant le polluant, il garantit que la puissance oxydative des  $\text{HO}^\bullet$  est intégralement utilisée pour attaquer la cible et non perdue dans des réactions parasites en solution ou dans l'attente de la diffusion d'une molécule (transfert de masse).
- ❖ **Avantage décisif** : Le principal avantage du couplage est opérationnel et mécanistique. L'EF seul est moins efficace en début de traitement car la concentration en polluant à la cathode est faible. Le couplage résout ce problème en assurant une mise en contact immédiate entre le polluant et les radicaux générés. Cela se traduit par une dégradation

plus complète (98,3% vs ~94%) et, potentiellement, une meilleure efficacité énergétique sur la durée totale du traitement (cf III.3.2), car l'oxydation est immédiatement efficace.

**Tableau III.18** : Comparaison des performances cinétiques et opérationnelles entre l'EF seul et le couplage adsorption/EF

Paramètre	EF seul	Adsorption/EF
$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,0515 \pm 0,0026$	$0,0468 \pm 0,0024$
Temps pour 90 % de dégradation	45 min	39 min (phase EF)
Mécanisme principal	Diffusion du polluant vers la cathode et oxydation	Oxydation <i>in situ</i> du polluant pré-adsorbé couplé à la diffusion du polluant (restant en solution) vers la cathode
Rôle du Matériau	Cathode (production $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Cathode (production $\text{H}_2\text{O}_2$ ) + Réservoir adsorbant
Tension de la cellule ( $E_{cell}$ )	6,3 → 6,8 V	Stable à 6,0 V



**Figure III.29** : Modélisation de la cinétique électrochimique lors du procédé EF seul et lors du couplage adsorption/EF de la RhB (0,01 mM) sur le charbon actif ( $I = 8 \text{ mA.cm}^{-2}$ )

### III.3.2. Analyse de l'énergie consommée (EC)

Le **Tableau III.19** présente la consommation d'énergie des deux procédés à différents niveaux de dégradation : 10, 30, 60 et 90 %.

**Tableau III.19** : Comparaison de l'énergie consommée (EC)

% Dégradation	EF Seul (kWh.g <sup>-1</sup> )	Couplage (kWh.g <sup>-1</sup> )	Économie d'énergie (%)
10	0,092	0,077	16,3
30	0,315	0,260	17,5
60	0,848	0,667	21,3
90	2,163	1,677	22,5

Plusieurs observations importantes peuvent être faites :

- ❖ **Avantage énergétique systématique du couplage** : Pour tous les niveaux de dégradation, le procédé couplé présente une consommation énergétique inférieure à celle de l'EF seul. L'économie d'énergie varie de 16,3 % à 22,5 %, avec un avantage qui s'accroît aux degrés de dégradation plus élevés. La réduction de 22,5 % de la consommation énergétique pour une dégradation à 90 % illustre l'intérêt économique du couplage adsorption/EF.
- ❖ **Évolution de la consommation énergétique** : L'EC augmente avec le degré de dégradation dans les deux cas. Cette évolution est attendue, car les derniers pourcentages de polluant sont toujours plus difficiles à éliminer (faible concentration résiduelle, formation possible de produits intermédiaires récalcitrants).
- ❖ **Origine de l'économie d'énergie** : La meilleure performance énergétique du procédé couplé s'explique par deux facteurs principaux :
  - **Réduction du temps de traitement électrochimique** : La préconcentration par adsorption qui elle ne consomme pas d'énergie, permet d'atteindre chaque palier de dégradation plus rapidement.
  - **Tension de cellule plus basse et stable** : Le procédé couplé maintient une tension stable à 6,0 V, contre une tension croissante (6,3 → 6,8 V) pour l'EF seul. Cette stabilité suggère non seulement une meilleure stabilité opérationnelle, mais aussi

une possible réduction des coûts de maintenance, des aspects cruciaux pour une application à plus grande échelle.

#### III.4. Bilan sur le procédé couplé adsorption/électro-Fenton

Cette étude démontre de manière conclusive la supériorité et l'intérêt du procédé couplé adsorption/électro-Fenton utilisant une cathode en charbon actif (disque Brita®). Les résultats obtenus révèlent une synergie opérationnelle remarquable qui dépasse la simple addition des deux procédés pris séparément.

- Sur le plan mécanistique, le couplage permet de résoudre la limitation fondamentale de l'électro-Fenton conventionnel : la lente diffusion des polluants vers les sites actifs de la cathode. La phase d'adsorption préalable remplit une fonction stratégique de préconcentration interfaciale, accumulant la Rhodamine B directement sur et dans la structure poreuse de la cathode. Cette configuration unique crée les conditions optimales pour une oxydation radicalaire hautement efficace, où les radicaux hydroxyles produits *in situ* n'ont pratiquement pas à diffuser pour atteindre leurs cibles.

- Sur le plan des performances, le procédé couplé présente des avantages décisifs :

- ❖ Une dégradation plus complète (98,3% contre ~94% pour l'EF seul)
- ❖ Une cinétique accélérée de la phase électrochimique (90% de dégradation atteints en 39 minutes contre 45 minutes)
- ❖ Une consommation énergétique réduite de 16,3% à 22,5% selon le niveau de dégradation
- ❖ Une opération plus stable comme en témoigne la tension de cellule constante à 6,0 V

- Sur le plan économique et opérationnel, la réduction significative de la consommation énergétique, combinée à l'utilisation d'un matériau commercial disponible et facile à mettre en œuvre, renforce le potentiel de transfert technologique de ce procédé couplé. La fonction "réservoir réactif" du charbon actif, capable de fournir un flux continu de polluant vers les sites actifs, ouvre des perspectives intéressantes pour le traitement d'effluents complexes.

En conclusion, le couplage adsorption/électro-Fenton représente une avancée significative dans l'intensification des procédés de traitement électrochimique des eaux contaminées. Il démontre comment l'intégration intelligente de mécanismes complémentaires peut conduire à une amélioration globale des performances tout en réduisant les coûts

opérationnels. Ces résultats prometteurs justifient la poursuite des investigations vers l'optimisation des paramètres opératoires et la validation sur des effluents industriels réels.

## Références bibliographiques

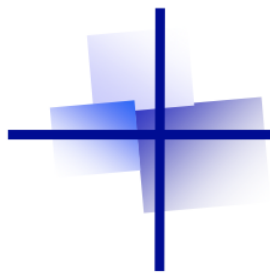
1. Najafinejad, M.S.; Chianese, S.; Fenti, A.; Iovino, P.; Musmarra, D. Application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment: an overview. *Molecules* **2023**, *28*, 4208, doi:<https://doi.org/10.3390/molecules28104208>.
2. Bui, X.-T.; Chiemchaisri, C.; Fujioka, T.; Varjani, S. In *Water and Wastewater Treatment Technologies*; Springer: Singapore, 2019; pp. 3-12.
3. Zhao, L.; Xie, H.; Kang, Y.; Lin, Y.; Liu, G.; Sakato-Antoku, M.; Patel-King, R.S.; Wang, B.; Wan, C.; King, S.M.J.P.o.t.N.A.o.S. Heme-binding protein CYB5D1 is a radial spoke component required for coordinated ciliary beating. *PNAS* **2021**, *118*, e2015689118, doi:<https://doi.org/10.1073/pnas.2015689118>.
4. Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Dachraoui, M. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated HO• radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* **2008**, *73*, 678-684, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.010>.
5. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6570-6631, doi:<https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
6. Panizza, M.; Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 6541-6569, doi:<https://doi.org/10.1021/cr9001319>.
7. Qiang, Z.; Chang, J.-H.; Huang, C.-P.J.W.r. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **2002**, *36*, 85-94.
8. Skjolding, L.M.; Dyhr, K.; Köppl, C.; McKnight, U.; Bauer-Gottwein, P.; Mayer, P.; Bjerg, P.; Baun, A. Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT. *J. Water Res.* **2021**, *197*, 117109, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117109>.
9. He, Y.; Zhong, D.; Xu, Y.; Zhang, J.; Jiang, R.; Liao, P. Preparation of La-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode and its electrochemical oxidation performance of rhodamine B. *Environmental Science Pollution Research* **2024**, *31*, 21632-21645, doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-024-32503-x>.
10. Drogui, P.; Blais, J.-F.; Mercier, G. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* **2007**, *1*, 257-272, doi:<https://doi.org/10.2174/187221207782411629>.
11. Abbas, M.; Adil, M.; Ehtisham-ul-Haque, S.; Munir, B.; Yameen, M.; Ghaffar, A.; Shar, G.A.; Tahir, M.A.; Iqbal, M. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review. *Sci. Total Environ.* **2018**, *626*, 1295-1309, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>.
12. Wang, C.; Yediler, A.; Lienert, D.; Wang, Z.; Kettrup, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere* **2002**, *46*, 339-344, doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00086-8).

13. Faria, E.C.; Brown, B.J.T.; Snook, R.D. Water toxicity monitoring using *Vibrio fischeri*: a method free of interferences from colour and turbidity. *J. Environ. Monit.* **2004**, *6*, 97-102, doi:<https://doi.org/10.1039/B311137G>
14. Le, T.X.H.; Van Nguyen, T.; Yacouba, Z.A.; Zoungrana, L.; Avril, F.; Petit, E.; Mendret, J.; Bonniol, V.; Bechelany, M.; Lacour, S. Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: toward an optimization of electro-Fenton treatment. *Chemosphere* **2016**, *161*, 308-318, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.108>.
15. Ganiyu, S.O.; Oturan, N.; Raffy, S.; Cretin, M.; Causserand, C.; Oturan, M.A. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *208*, 142-152, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.076>.
16. Eladeb, B.; Bonnet, C.; Favre, E.; Lapique, F. Electrochemical extraction of oxygen using PEM electrolysis technology. *J. Electrochem. Sci. Eng.* **2012**, *2*, 211-221, doi:<https://doi.org/10.5599/jese.2012.0016>.
17. Lin, H.; Niu, J.; Liang, S.; Wang, C.; Wang, Y.; Jin, F.; Luo, Q.; Huang, Q. Development of macroporous Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly-and perfluoroalkyl substances. *Chem. Eng. J.* **2018**, *354*, 1058-1067, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.210>.
18. Khan, Z.U.H.; Gul, N.S.; Sabahat, S.; Sun, J.; Tahir, K.; Shah, N.S.; Muhammad, N.; Rahim, A.; Imran, M.; Iqbal, J. Removal of organic pollutants through hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Ecotoxicol. Environ. Safet.* **2023**, *267*, 115564, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115564>.
19. Tian, J.; Zhao, J.; Olajuyin, A.M.; Sharshar, M.M.; Mu, T.; Yang, M.; Xing, J. Effective degradation of rhodamine B by electro-Fenton process, using ferromagnetic nanoparticles loaded on modified graphite felt electrode as reusable catalyst: in neutral pH condition and without external aeration. *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 15471-15482, doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6721-2>.
20. Tan, Y.; Zhao, C.; Chen, Q.; Li, L.; Wang, X.; Guo, B.; Zhang, B.; Wang, X. Heterogeneous Electro-Fenton-Catalyzed Degradation of Rhodamine B by Nano-Calcined Pyrite. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2023**, *20*, 4883, doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph20064883>.
21. Ganzenko, O.; Sstat, P.; Trelu, C.; Bonniol, V.; Rivallin, M.; Cretin, M. Reactive electrochemical membrane for the elimination of carbamazepine in secondary effluent from wastewater treatment plant. *Chem. Eng. J.* **2021**, *419*, 129467, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129467>.
22. El Kateb, M.; Trelu, C.; Darwich, A.; Rivallin, M.; Bechelany, M.; Nagarajan, S.; Lacour, S.; Bellakhal, N.; Lesage, G.; Heran, M. Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates. *Water Res.* **2019**, *162*, 446-455, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.005>.

23. Ouarda, Y.; Trelu, C.; Lesage, G.; Rivallin, M.; Drogui, P.; Cretin, M. Electro-oxidation of secondary effluents from various wastewater plants for the removal of acetaminophen and dissolved organic matter. *Sci. Total Environ.* **2020**, *738*, 140352, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140352>.
24. Brillas, E.; Martínez-Huitle, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *166*, 603-643, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
25. Natarajan, T.S.; Thomas, M.; Natarajan, K.; Bajaj, H.C.; Tayade, R.J. Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169*, 126-134, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>.
26. Zewde, A.A.; Zhang, L.; Li, Z.; Odey, E.A. A review of the application of sonophotocatalytic process based on advanced oxidation process for degrading organic dye. *Rev. Environ. Health* **2019**, *34*, 365-375, doi:<https://doi.org/10.1515/reveh-2019-0024>.
27. Hossain, M.S.; Mollah, M.Y.A.; Susan, M.A.B.H.; Islam, M.M. Role of in situ electrogenerated reactive oxygen species towards degradation of organic dye in aqueous solution. *Electrochim. Acta* **2020**, *344*, 136146, doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136146>.
28. Zhang, M.; Ruan, J.; Wang, X.; Shao, W.; Chen, Z.; Chen, Z.; Gu, C.; Qiao, W.; Li, J. Selective oxidation of organic pollutants based on reactive oxygen species and the molecular structure: Degradation behavior and mechanism analysis. *Water Res.* **2023**, *246*, 120697, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120697>.
29. Dong, C.; Fang, W.; Yi, Q.; Zhang, J. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemosphere* **2022**, *308*, 136205, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136205>.
30. Wang, J.; Wang, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, 126158, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.
31. Ma, H.-Y.; Zhao, L.; Guo, L.-H.; Zhang, H.; Chen, F.-J.; Yu, W.-C. Roles of reactive oxygen species (ROS) in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol and its main toxic intermediates by TiO<sub>2</sub>/UV. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *369*, 719-726, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.080>.
32. He, Z.; Sun, C.; Yang, S.; Ding, Y.; He, H.; Wang, Z. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with electron accepting agent under microwave irradiation: mechanism and pathway. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1477-1486, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.047>.
33. Pham, H.A.L.; Vo, T.K.; Nguyen, D.T.; Huynh, H.K.; Pham, Q.T.S.; Nguyen, V.C. Facile synthesis of bismuth terephthalate metal-organic frameworks and their visible-light-driven photocatalytic activities toward Rhodamine B dye. *Green Chem. Lett. Rev.* **2022**, *15*, 572-581, doi:<https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2117998>.

34. Ferreira, B.R.; Correa, D.N.; Eberlin, M.N.; Vendramini, P. Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 136-142, doi: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160156>.
35. Bakatula, E.N.; Richard, D.; Neculita, C.M.; Zagury, G.J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science Pollution Research* **2018**, *25*, 7823-7833, doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>.
36. Sposito, G. On points of zero charge. *Environmental science technology* **1998**, *32*, 2815-2819, doi:<https://doi.org/10.1021/es9802347>.
37. Faizal, A.N.M.; Putra, N.R.; Zaini, M.A.A. Insight into the adsorptive mechanisms of methyl violet and reactive orange from water—A short review. *Particulate Science Technology* **2023**, *41*, 730-739, doi:<https://doi.org/10.1080/02726351.2022.2140462>.
38. Khanal, M.; Rai, D.; Khanal, R.; Bhattarai, A. Determination of point zero charge (PZC) of homemade charcoals of shorea robusta (Sakhuwa) and pinus roxburghii (Salla). *International Journal of Engineering Research Technology* **2020**, *9*, 181-2278.
39. Ding, L.; Zou, B.; Gao, W.; Liu, Q.; Wang, Z.; Guo, Y.; Wang, X.; Liu, Y. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **2014**, *446*, 1-7, doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.030>.
40. Şenol, Z.M.; Messaoudi, N.E.; Fernine, Y.; Keskin, Z.S. Bioremoval of rhodamine B dye from aqueous solution by using agricultural solid waste (almond shell): experimental and DFT modeling studies. *Biomass Conversion Biorefinery* **2024**, *14*, 17927-17940, doi:<https://doi.org/10.1007/s13399-023-03781-1>.
41. Wierzbicka, E.; Kuśmierk, K.; Świątkowski, A.; Legocka, I. Efficient rhodamine b dye removal from water by acid-and organo-modified halloysites. *Minerals* **2022**, *12*, 350, doi:<https://doi.org/10.3390/min12030350>.
42. Obukhova, O.M.; Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Vodolazkaya, N.A.; Patsenker, L.D.; Doroshenko, A.O. Stability of Rhodamine lactone cycle in solutions: Chain–Ring tautomerism, acid–base equilibria, interaction with Lewis Acids, and fluorescence. *Colorants* **2022**, *1*, 58-90, doi:<https://doi.org/10.3390/colorants1010006>.
43. Mchedlov-Petrosyan, N.; Kholin, Y.V. Aggregation of rhodamine B in water. *Russian journal of applied chemistry* **2004**, *77*, 414-422, doi:<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000031281.69081.d0>.
44. Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment* **2020**, *717*, 137222, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
45. Tan, K.B.; Vakili, M.; Horri, B.A.; Poh, P.E.; Abdullah, A.Z.; Salamatina, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separation purification technology* **2015**, *150*, 229-242, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.

46. Ho, Y.-S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* **1999**, *34*, 451-465, doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
47. Song, Y.; Wang, K.; Zhao, F.; Du, Z.; Zhong, B.; An, G. Preparation of powdered activated carbon composite material and its adsorption performance and mechanisms for removing RhB. *Water* **2022**, *14*, 3048, doi:<https://doi.org/10.3390/w14193048>.
48. da Silva Lacerda, V.; López-Sotelo, J.B.; Correa-Guimarães, A.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Báscones, M.; Navas-Gracia, L.M.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of environmental management* **2015**, *155*, 67-76, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>.
49. Machado, T.S.; Ludwig, B.C.; Rodegheri, I.M.; Zambonin, K.; de Mello, J.R.; Hemkemeier, M.; Dotto, G.L.; Piccin, J.S. Sequential process of electro-Fenton and adsorption for the treatment of gemstones dyeing wastewater. *Desalination Water Treatment* **2020**, *194*, 235-247, doi:<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25841>.
50. George, S.J.; Gandhimathi, R.; Nidheesh, P.V.; Ramesh, S.T. Electro-Fenton Oxidation of Salicylic Acid from Aqueous Solution: Batch Studies and Degradation Pathway. *CLEAN–Soil, Air, Water* **2014**, *42*, 1701-1711, doi:<https://doi.org/10.1002/clen.201300453>.
51. Yu, F.; Zhou, M.; Yu, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta* **2015**, *163*, 182-189, doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.166>.
52. Oturan, N.; Oturan, M.A. Electro-fenton process: Background, new developments, and applications. In *Electrochemical water and wastewater treatment*; Elsevier: 2018; pp. 193-221.
53. Sirés, I.; Brillas, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment international* **2012**, *40*, 212-229, doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>.
54. Yu, K.; Yang, S.; He, H.; Sun, C.; Gu, C.; Ju, Y. Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: pathways and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 10024-10032, doi:<https://doi.org/10.1021/jp905173e>.
55. Chen, F.; Zhao, J.; Hidaka, H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. *International Journal of Photoenergy* **2003**, *5*, 209-217, doi:<https://doi.org/10.1155/S1110662X03000345>.



## **CONCLUSION GENERALE**

---

### Conclusion générale

La pollution des eaux par les colorants organiques synthétiques représente un enjeu environnemental et sanitaire majeur, particulièrement pour les industries textiles. Parmi eux, la Rhodamine B (RhB), en raison de sa toxicité et de sa stabilité (caractère réfractaire), a été sélectionnée comme molécule modèle pour cette étude. Face à la limitation des traitements conventionnels, l'objectif principal de ces travaux de thèse était de concevoir, d'évaluer et d'optimiser une technologie de traitement innovante, intégrant de manière synergique les procédés d'adsorption et d'électrochimie avancée, en s'appuyant sur des matériaux accessibles, performants et durables.

Cette recherche a brillamment atteint son objectif en démontrant la faisabilité et la supériorité d'une approche hybride, articulée autour de deux matériaux aux propriétés complémentaires :

- Le feutre de carbone (FC) a confirmé son excellent potentiel en tant que cathode performante pour les procédés électrochimiques, affichant une conductivité et une stabilité remarquables tout au long des essais. Si ses capacités d'adsorption pour la RhB se sont avérées limitées en l'état, son rôle électrocatalytique a été crucial pour la génération de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), moteur de la réaction de Fenton.

- Le disque Brita®, à base de charbon actif de noix de coco, s'est distingué comme un matériau multifonctionnel et innovant. Il a combiné avec succès une capacité d'adsorption significative (suivant une isotherme de Freundlich et une cinétique de pseudo-second ordre) et une bonne conductivité électrique, lui permettant de servir simultanément d'adsorbant et de cathode. Cette dualité fonctionnelle est au cœur de l'originalité de l'approche.

L'étude systématique et comparative des trois procédés électrochimiques (EF, OA, EF/OA) a permis d'établir une hiérarchie claire de leurs performances :

- Le procédé Electro-Fenton (EF) (avec anode Ti/Pt) s'est montré efficace pour la décoloration mais plus lent pour la minéralisation complète, en raison de la quantité plus limitée en ROS produits.

- L'Oxydation Anodique (OA) avec l'anode  $Ti_4O_7$  a présenté des cinétiques de dégradation plus rapides, grâce à sa forte capacité à produire des radicaux hydroxyles physisorbés.

- Le couplage EF/OA (avec anode  $Ti_4O_7$  et cathode FC) a démontré une synergie remarquable, combinant les mécanismes homogènes (radicaux en solution) et hétérogènes (radicaux à

l'anode). Ce procédé hybride a obtenu les meilleurs rendements en termes de décoloration, de minéralisation du Carbone Organique Total (COT) (jusqu'à 90%) et de réduction de la toxicité (évaluée par *Vibrio fischeri*), tout en présentant une consommation énergétique réduite (7 kWh.g<sup>-1</sup> de COT éliminé) et un temps de traitement raccourci.

L'innovation majeure de ce travail réside dans le couplage adsorption/électrochimie utilisant le disque Brita® comme matériau dual. Cette stratégie a permis une préconcentration efficace du polluant à la surface du matériau, le rendant immédiatement accessible aux espèces oxydantes générées in situ, ce qui s'est traduit par une amélioration sensible de la cinétique globale de dégradation et une réduction de la consommation énergétique. Ces résultats confirment la pertinence de l'approche intégrée et constituent plusieurs contributions significatives à la recherche en traitement des eaux :

- Une étude comparative exhaustive : Cette thèse offre une analyse détaillée et directe des performances de trois procédés d'oxydation avancée (EF, OA, EF/OA) dans des conditions identiques, fournissant une base de données précieuse pour la communauté scientifique.
- Valorisation d'un matériau innovant et accessible : La démonstration du potentiel du disque Brita® comme cathode/adsorbant dual ouvre la voie à l'utilisation de matériaux commerciaux économiques pour des applications de dépollution.
- Démonstration d'une synergie procédé-matériau : La preuve de concept du couplage adsorption-électrochimie au sein d'un même réacteur représente une avancée conceptuelle importante pour le développement de technologies hybrides.
- Une évaluation environnementale holistique : L'efficacité des procédés a été jugée non seulement sur la décoloration de la solution et sa cinétique réactionnelle, mais aussi sur des critères de suivi d'un panel d'indicateurs de performance comme la minéralisation du COT, la réduction de l'écotoxicité, l'identification des sous-produits intermédiaires et l'élucidation des mécanismes réactionnels de dégradation, permettant une évaluation plus complète et réaliste de leur performance.

Ainsi, ce travail a permis de démontrer avec succès qu'une association judicieuse de procédés physiques et électrochimiques, s'appuyant sur des matériaux intelligents et accessibles, constitue une voie des plus prometteuses pour la dépollution des eaux contaminées. En proposant une solution intégrée, économe en énergie et efficace, cette recherche contribue significativement à l'avancement des connaissances scientifiques dans le domaine du traitement des eaux et ouvre des perspectives concrètes pour le développement de technologies durables,

alignées sur les défis environnementaux. Ces résultats tracent également plusieurs axes de recherche futurs, tels que :

- Optimisation et activation des matériaux :

- ❖ Modification du feutre de carbone : Les feutres de carbone commerciaux pourront être activés thermiquement pour augmenter significativement leur surface spécifique et leur porosité, améliorant ainsi leurs propriétés adsorbantes.
- ❖ Fonctionnalisation de surface : Des modifications chimiques par dépôts de nanomatériaux carbonés (graphène, nanotubes de carbone, carbone microporeux) et/ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) à base de fer sont envisagées. Ces dépôts viseront à la fois à intensifier la production radicalaire (en servant de catalyseurs hétérogènes pour la réaction de Fenton) et à élargir la plage de pH opérationnelle pour travailler dans des conditions neutres, plus proches des effluents réels et moins coûteuses à mettre en œuvre.

- Optimisation des paramètres opératoires : Une étude plus fine et éventuellement une modélisation des paramètres clés (densité de courant, concentration en catalyseur, nature de l'électrolyte, débit) permettraient de maximiser l'efficacité de minéralisation et de minimiser davantage la consommation énergétique.

- Évaluation de la durabilité et de la recyclabilité : La stabilité à long terme des matériaux (notamment du disque Brita®) et leur régénération in situ après plusieurs cycles de traitement sont des aspects cruciaux à investiguer pour valider la viabilité économique du procédé à grande échelle.

- Élargissement du champ d'application : Pour confirmer la robustesse et la polyvalence de la technologie, son application à d'autres polluants organiques émergents (pesticides, produits pharmaceutiques ...etc.) présents dans des effluents industriels réels et complexes constitue l'étape ultime avant un transfert technologique.