

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba  
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

Département Génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

## Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par :

**BENYAHIA Rahma**

Thème :

**Élimination des polluants organiques par des techniques innovantes d'oxydation (Oxydation électrochimique, Galvano-Fenton et Fenton-ZVI et ses variantes)**

Thèse soutenue le 28 juin 2026 devant le jury composé de :

| N° | Nom et prénom    | Grade | Établissement                    | Qualité       |
|----|------------------|-------|----------------------------------|---------------|
| 01 | DJERAD Souad     | Prof. | Université Badji Mokhtar -Annaba | Président     |
| 02 | GHODBANE Ilhem   | MCA   | Université Badji Mokhtar -Annaba | Rapporteur    |
| 03 | BENAMIA Fatiha   | Prof. | Université Badji Mokhtar -Annaba | Co-rapporteur |
| 04 | BENMANSOUR Leila | MCA   | Université Badji Mokhtar -Annaba | Examineur     |
| 05 | BOURANENE Saliha | Prof. | Université de Souk Ahras         | Examineur     |
| 06 | DEHCHAR Charif   | MCA   | Université Ferhat Abbas Sétif 1  | Examineur     |

إلى روح أبي...

وعيون أمي...

ولأنفس إخوتي.

لكم ... وليس لي.

---

## Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du **Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE)**, relevant du **département de Génie des Procédés** de l'**Université Badji Mokhtar d'Annaba**.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à **Madame Ilhem Ghodbane**, maitre de conférences A, à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba et directrice de cette thèse, pour sa direction éclairée, son encouragement constant, ses précieux conseils, son soutien indéfectible et sa disponibilité tout au long de la période de réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à **Madame Fatiha Benamia**, professeure et co-directrice de thèse, pour ses remarques constructives, ses conseils avisés et sa disponibilité durant l'ensemble de cette recherche.

J'adresse toute ma reconnaissance à **Monsieur Faycel Benyahia** de la **Société Nationale de Sidérurgie (AL SOLB)** d'El Hadjar – Annaba, d'une part pour ses conseils et son soutien inestimable, et d'autre part pour la mise à ma disposition des matériaux dont j'avais besoin au cours d'élaboration de ce travail.

Je remercie chaleureusement **les professeurs Hedi Ben Mansour, Marco Panizza, Marina Delucchi et Stefano Alberti** pour leur accueil, leur disponibilité et leur accompagnement scientifique, qui ont grandement contribué à l'enrichissement de mes connaissances ainsi qu'à la réalisation d'une partie importante de ce travail.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à l'ensemble de l'équipe du laboratoire **LGE** pour son accueil et son accompagnement bienveillant. J'adresse mes remerciements les plus sincères à **Madame Souad Djerad**, professeure à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour ses conseils éclairés, la mise à ma disposition des moyens de laboratoire, ainsi que pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de ce travail de recherche, et pour l'honneur de sa présence au sein du jury. Mes remerciements s'étendent également à l'ensemble des professeurs du département, et plus particulièrement à **Mesdames Saida Zougar, Sarah Guilane** et **Monsieur Messaoud Kermiche**, pour leurs précieux conseils et leur bienveillance.

Je souhaite également remercier **l'ensemble de mes collègues doctorants du laboratoire LGE**, et tout spécialement **Mademoiselle Romaissa Laieb**, pour les discussions scientifiques enrichissantes, leur soutien constant et les nombreux moments de convivialité partagés.

Enfin, je suis honoré que **Madame Bouranene Saliha**, professeure à l'Université de Souk Ahras, **Madame Leila Menadjlia**, maître de conférences A à l'Université d'Annaba, et **Monsieur Dehchar Charif**, maître de conférences A à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 aient accepté de juger ce travail. Je les remercie sincèrement pour l'intérêt et l'attention qu'elles ont accordés.

# " إزالة الملوثات العضوية بواسطة تقنيات تأكسد مبتكرة "

## الملخص

تتناول هذه الدراسة إزالة الأصباغ النسيجية، وبشكل خاص صبغتي الميثيل البنفسجي "2ب" وأزرق الميثيلين، باستخدام عمليات الأكسدة المتقدمة. تمت دراسة ثلاث مقاربات رئيسية، وهي الأكسدة الكهروكيميائية على مصعد ماسي مشوب بالبورون، و عملية غالفانو فنتون لتحليل صبغة الميثيل البنفسجي "2ب"، و عملية فنتون بالحديد الصفري إضافة إلى مشتقاتها، ومنها فنتون الضوئي بالحديد الصفري، وغالفانو فنتون الضوئي الأول، وغالفانو فنتون الضوئي الثاني، وفنتون التحفيزي الضوئي بالحديد الصفري، وغالفانو فنتون التحفيزي الضوئي دون اتصال مباشر، وغالفانو فنتون التحفيزي الضوئي مع اتصال مباشر.

أظهرت النتائج أن أكسدة صبغة الميثيل البنفسجي على مصعد الماس المشوب بالبورون تسمح بتحلل شبه كامل لهذه الصبغة خلال ثلاثين دقيقة فقط مع استهلاك معتدل للطاقة. أما بالنسبة لعملية غالفانو فنتون المعتمدة على التآكل الغلفاني بين الحديد والنحاس، فقد أظهرت إزالة سريعة لنفس الصبغة مع إنتاج متزامن للطاقة الكهربائية. وتتأثر فعالية التحلل بدرجة الحموضة، ودرجة الحرارة، وتركيز بيروكسيد الهيدروجين، والمسافة بين الأقطاب

كما أظهرت عمليات فنتون بالحديد الصفري ومشتقاتها أداءً ممتازاً في تحليل أزرق الميثيلين، ويتوقف ذلك بدرجة كبيرة على حموضة الوسط وطبيعة العامل المحفز. أما العمليات الهجينة مثل فنتون الضوئي، وغالفانو فنتون الضوئي، وفنتون التحفيزي الضوئي، وغالفانو فنتون التحفيزي الضوئي، فقد أظهرت تأثيرات تآزرية أدت إلى تحسين سرعة الأكسدة وضمان التحلل المعدني الكامل للملوثات.

وتؤكد النتائج أن هذه العمليات تمثل بدائل بيئية فعالة لمعالجة الملوثات النسيجية الصعبة التحلل، مع تقليل إنتاج الرواسب المعدنية وخفض استهلاك الطاقة. كما يبرز هذا العمل إمكانية الجمع بين إزالة التلوث والاستفادة من الطاقة في مقاربة تكاملية واحدة.

**الكلمات المفتاحية:** عمليات الأكسدة المتقدمة، غالفانو فنتون، فنتون بالحديد الصفري، الطاقة، الأكسدة الكهروكيميائية، الميثيل البنفسجي، أزرق الميثيلين.

---

## « Élimination des polluants organiques par des techniques innovantes d'oxydation »

### Résumé

La présente étude porte sur l'élimination des colorants textiles, en particulier le méthyle violet 2B (MV2B) et le bleu de méthylène (BM), par différents procédés d'oxydation avancée (POA). Trois approches principales ont été explorées : l'oxydation électrochimique sur une anode en diamant dopé au bore (BDD) et le procédé Galvano-Fenton pour la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) et le procédé Fenton-ZVI ainsi que leurs variantes, notamment photo-Fenton-ZVI (PF), Photo-Galvano-Fenton (PGF1), Photo-Galvano-Fenton (PGF2), Photocatalytique-Fenton-ZVI, Photocatalytique Galvano-Fenton sans connexion directe (PCGF1), et Photocatalytique Galvano-Fenton avec connexion directe (PCGF2).

Les résultats montrent que l'oxydation du MV2B sur une anode BDD permet une dégradation quasi complète du MV2B après 30 min seulement, avec une consommation énergétique modérée. Pour le procédé Galvano-Fenton, fondé sur la corrosion galvanique Fe–Cu, l'élimination du même colorant est rapide avec une production simultanée de l'énergie électrique. Dans cette approche, l'efficacité de dégradation est fortement influencée par le pH, la température, la concentration en  $H_2O_2$  et la distance inter-électrodes.

Les procédés Fenton-ZVI et ses dérivés ont révélé une excellente performance pour la dégradation du Bleu de Méthylène, et qui dépend fortement de l'acidité du milieu et de la nature du catalyseur. Les variantes hybrides (photo-Fenton, photo-Galvano-Fenton, photocatalytique-Fenton et photocatalytique-Galvano-Fenton) ont montré des effets de synergie, améliorant la cinétique d'oxydation et assurant la minéralisation complète des polluants.

L'ensemble des résultats confirme que ces procédés constituent des alternatives écologiques et efficaces pour le traitement des effluents textiles récalcitrants, réduisant la production de boues métalliques et la consommation énergétique. Enfin, le travail met en évidence la possibilité de coupler dépollution et valorisation énergétique dans une même approche intégrée.

**Mots clés :** Procédés d'oxydation avancée, Galvano-Fenton, Fenton-ZVI, Energie, oxydation électrochimique, méthyle violet, bleu de méthylène.

## «Removal of organic pollutants by innovative oxidation»

### Abstract

The present study focuses on the elimination of textile dyes, in particular Methyl Violet 2B (MV2B) and Methylene Blue (BM), by different advanced oxidation processes (AOP). Three main approaches have been explored: electrochemical oxidation on a boron-doped diamond anode (BDD) and the Galvano-Fenton process for the degradation of Methyl Violet 2B (MV2B) and the Fenton-ZVI process, as well as their variants, notably photo-Fenton-ZVI (PF), Photo-Galvano-Fenton (PGF1), Photo-Galvano-Fenton (PGF2), Photocatalytic-Fenton-ZVI, Galvano-Fenton Photocatalytic without direct connection (PCGF1), and Galvano-Fenton Photocatalytic with direct connection (PCGF2).

The results show that the oxidation of MV2B on a BDD anode allows an almost complete degradation of MV2B after only 30 min, with moderate energy consumption. For the Galvano-Fenton process, based on galvanic corrosion Fe–Cu, the elimination of the same dye is fast. This process also produces electrical energy at the same time. In this approach, the degradation efficiency is strongly influenced by pH, temperature, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and inter-electrode distance.

The Fenton-ZVI processes and their derivatives have revealed an excellent performance for the degradation of Methylene Blue, which strongly depends on the acidity of the medium and the nature of the catalyst. The hybrid variants (photo-Fenton, photo-Galvano-Fenton, photocatalytic-Fenton, and photocatalytic-Galvano-Fenton) showed synergistic effects. These improve oxidation kinetics and ensure complete mineralization of pollutants.

All the results confirm that these processes are ecological and efficient alternatives for treating recalcitrant textile effluents. They reduce the production of metal sludge and energy consumption. Finally, the work highlights the possibility of coupling depollution and energy recovery in the same integrated approach.

### Keywords:

Advanced oxidation processes, Galvano-Fenton, Fenton-ZVI, Energy, electrochemical oxidation, Methyl Violet, Methylene Blue.

---

## Publications et communications liées à cette thèse

### Publications

- [1] R. Benyahia, I. Ghodbane, R. Laieb, S. Guilane, R. Kherrat, H. Mansour, M. Delucchi, S. Alberti, Fe–Cu Galvano–Fenton process for simultaneous dye oxidation and electricity generation, *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* (2025) 10(6), 4885-4902. <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00907-x>.
- [2] R. Benyahia, I. Ghodbane, F. Benamia, D. Clematis, M. Panizza, Electrochemical degradation of the Methyl Violet 2B by hydroxyl radicals generated at a BDD anode, *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, (2026) 11(1), 46. <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00983-z>

### Communications nationales

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Étude de l'influence des matériaux cathodiques sur les performances d'un procédé innovant d'oxydation avancée, Actes du 1er Séminaire National sur la Gestion Durable des Ressources en Eau et la Valorisation des Sous-Produits (GDRE-VSP 2022), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Alger, Algérie, 14–15 novembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Suivi de la réduction du COT lors de la décoloration du Violet de Méthyle en phase aqueuse par le procédé Galvano-Fenton, Actes du 1er Séminaire National sur les Matériaux pour l'Environnement et le Développement Durable (MEDD'23), Université de Relizane, Relizane, Algérie, 9–10 mai 2023.

### Communications internationales

R. Benyahia, I. Ghodbane, Élimination des polluants organiques par des techniques d'oxydation avancée innovantes, Actes de la 3<sup>e</sup> Conférence Internationale sur le Génie Appliqué et les Sciences Naturelles (ICAENS 2022), Konya, Turquie, 20–23 juillet 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, Oxydation d'un polluant organique par le procédé Galvano-Fenton, Actes de la 1<sup>re</sup> Conférence Internationale sur les Études Académiques Innovantes (ICIAS 2022), Konya, Turquie, 10–13 septembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Suivi de la réduction du COT lors de la décoloration du Violet de Méthyle en phase aqueuse par le procédé Galvano-Fenton, Actes de la 1<sup>re</sup> Conférence Internationale sur l'Économie, l'Énergie et l'Environnement Durables – Modélisation Prospective (ICS<sup>3</sup>EPM'22), Université Mustapha Stambouli Mascara, Mascara, Algérie, 6–7 novembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Nouvelle approche permettant la production d'énergie électrique par oxydation avancée, Actes de la 4<sup>e</sup> Conférence Internationale sur le Génie Appliqué et les Sciences Naturelles (ICAENS 2022), Konya, Turquie, 10–13 novembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Étude de l'influence des conditions opératoires sur l'élimination d'un polluant organique présent en milieux aqueux, Actes du 6<sup>e</sup> Symposium International de Chimie (CIC-6), Université de Batna 1, Batna, Algérie, 22–24 novembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Influence de l'introduction d'une pile galvanique dans un procédé d'épuration du Violet de Méthyle, Actes du 4<sup>e</sup> Congrès Francophone de Bioanalyse : Environnement – Alimentation – Santé, Mahdia, Tunisie, 19–21 décembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Traitement des eaux par cellule galvanique Fe–Cu, Actes de la 1<sup>re</sup> Conférence Internationale sur les Matériaux Innovants pour un Développement Durable (Inno-MSD'22), Université Badji Mokhtar-Annaba, Annaba, Algérie, 13–15 décembre 2022.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Étude comparative de divers procédés d'oxydation avancée, Actes de la 2<sup>e</sup> Conférence Internationale sur les Études Académiques Innovantes (ICIAS 2023), Konya, Turquie, 28–31 janvier 2023.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Suivi de l'abattement de la matière organique et des matières en suspension dans des solutions aqueuses polluées par le Violet de Méthyle et traitées par un procédé d'oxydation innovant « Galvano-Fenton », Actes de la 1<sup>re</sup> Conférence Internationale sur la Science et les Applications des Matériaux (ICMSA'23), Université de Khenchela, Khenchela, Algérie, 8–9 février 2023.

R. Benyahia, I. Ghodbane, S. Zougar, Optimisation des paramètres influençant la dégradation d'un colorant par un procédé d'oxydation innovant, Actes de la Conférence Internationale ASES Bandirma sur les Études Scientifiques (ASES 2023), Université Bandirma Onyedi Eylül, Balıkesir, Turquie, 27–29 octobre 2023.

R. Benyahia, I. Ghodbane, Dégradation électrochimique de méthyle violet 2B sur une anode BDD, Actes du Congrès International “Technologies Innovantes au Service des ODD : Enjeux et Perspectives”, Mahdia, Tunisie, 20–22 mai 2025.

## Table des matières

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| اهداء .....                                                           |           |
| <b>Remerciements .....</b>                                            |           |
| <b>Résumé .....</b>                                                   |           |
| <b>Abstract .....</b>                                                 |           |
| <b>Publications et communications liées à cette thèse.....</b>        | <b>VI</b> |
| <b>Table des matières.....</b>                                        | <b>I</b>  |
| <b>Liste des figures.....</b>                                         | <b>VI</b> |
| <b>Liste des tableaux.....</b>                                        | <b>IX</b> |
| <b>Nomenclature .....</b>                                             | <b>X</b>  |
| <b>Introduction Générale .....</b>                                    | <b>1</b>  |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                              | <b>5</b>  |
| <b>Chapitre I : Revue Bibliographique.....</b>                        | <b>8</b>  |
| Introduction .....                                                    | 8         |
| I.1 Généralités sur les colorants .....                               | 9         |
| I.1.2 Classification des colorants .....                              | 10        |
| I.1.2.1 Classification selon l'origine .....                          | 10        |
| I.1.2.2 Classification chimique .....                                 | 11        |
| I.1.2.3 Classification tinctoriale .....                              | 12        |
| I.1.3 Généralités sur le méthyle violet et le bleu de méthylène ..... | 14        |
| I.1.3.1 Le méthyle violet .....                                       | 14        |
| I.1.3.2 Le bleu de méthylène .....                                    | 15        |
| I.2 Traitement des effluents colorés.....                             | 16        |
| I.3 Procédés d'oxydation avancée POA .....                            | 18        |
| I.3.1 Historique .....                                                | 18        |
| I.3.2 Définition .....                                                | 18        |
| I.3.3 Les radicaux hydroxyles .....                                   | 19        |
| I.3.3.1 Description et caractéristiques .....                         | 19        |
| I.3.3.2 Réactivité des radicaux hydroxyles HO•.....                   | 20        |
| I.3.4 Classification des procédés d'oxydation avancés .....           | 21        |

|                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I.3.4.1 Les procédés d'oxydation chimique .....                                                                        | 21        |
| I.3.4.2 Les procédés photocatalytiques .....                                                                           | 22        |
| I.3.4.3 Les procédés d'oxydation sonochimique .....                                                                    | 22        |
| I.3.4.4 Les procédés d'oxydation électrochimique .....                                                                 | 22        |
| <b>I.4 Procédés d'oxydation avancée .....</b>                                                                          | <b>23</b> |
| I.4.1 Procédé Fenton .....                                                                                             | 23        |
| I.4.2 Procédé photo-Fenton .....                                                                                       | 26        |
| I.4.3 Procédé photocatalytique-Fenton .....                                                                            | 28        |
| I.4.3.1 Généralités .....                                                                                              | 28        |
| I.4.3.2 La photocatalyse par TiO <sub>2</sub> .....                                                                    | 31        |
| I.4.4 Procédé Galvano Fenton .....                                                                                     | 33        |
| I.4.5 Les procédés électrochimiques d'oxydation utilisant une anode en diamant dopée au bore (BDD) .....               | 35        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                                | <b>36</b> |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                                                               | <b>38</b> |
| <b>Chapitre II: Dégradation électrochimique du méthyle violet 2B par une anode en diamant dopé au bore (BDD) .....</b> | <b>50</b> |
| <b>Introduction .....</b>                                                                                              | <b>50</b> |
| <b>II.1 Matériel et méthodes .....</b>                                                                                 | <b>51</b> |
| II.1.1 Produits chimiques .....                                                                                        | 51        |
| II.1.2 Dispositif expérimental .....                                                                                   | 52        |
| II.1.3 Suivi analytique .....                                                                                          | 53        |
| II.1.3.1 Suivi de la concentration du méthyle violet par spectroscopie UV-Vis .....                                    | 53        |
| II.1.3.2 Suivi de la consommation énergétique .....                                                                    | 55        |
| II.1.4 Préparation des solutions .....                                                                                 | 55        |
| II.1.5 Démarche expérimentale .....                                                                                    | 56        |
| <b>II.2 Étude cinétique .....</b>                                                                                      | <b>56</b> |
| <b>II.3 Résultats et discussion .....</b>                                                                              | <b>57</b> |
| II.3.1 Effet des conditions opératoires .....                                                                          | 57        |
| II.3.1.1 Effet de la densité de courant .....                                                                          | 57        |
| II.3.1.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support .....                                                      | 59        |
| II.3.1.3 Effet du pH .....                                                                                             | 61        |
| II.3.1.4 Effet de la température .....                                                                                 | 65        |
| II.3.1.5 Effet du NaCl .....                                                                                           | 67        |

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.3.1.6 Effet du débit .....                                                                                 | 69        |
| II.3.1.7 Effet de la concentration initiale en méthyle violet 2B .....                                        | 71        |
| II.3.2 Analyse des produits de dégradation.....                                                               | 73        |
| II.3.2.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible.....                                                            | 73        |
| II.3.2.2 Analyse par mesure de l'abatement en DCO.....                                                        | 75        |
| II.3.3 Étude cinétique .....                                                                                  | 75        |
| II.3.3.1 Principe.....                                                                                        | 75        |
| II.3.3.2 Modélisation de la dégradation du MV2B en utilisant une anode BDD .....                              | 76        |
| II.3.3.3 Détermination de l'énergie d'activation .....                                                        | 79        |
| Conclusion.....                                                                                               | 80        |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                                                      | <b>82</b> |
| <b>Chapitre III : Étude de la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) par le procédé Galvano-Fenton .....</b> | <b>87</b> |
| Introduction .....                                                                                            | 87        |
| III.1 Matériel et méthodes .....                                                                              | 88        |
| III.1.1 Produits chimiques.....                                                                               | 88        |
| III.1.2 Dispositif expérimental .....                                                                         | 88        |
| III.1.2.1 Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du colorant cible .....                      | 88        |
| III.1.2.2 Dispositif expérimental pour l'évaluation du gain énergétique .....                                 | 89        |
| III.1.3 Suivi analytique .....                                                                                | 89        |
| III.1.3.1 Suivi analytique pour l'étude de la dégradation du colorant cible .....                             | 89        |
| III.1.3.2 Suivi analytique pour l'évaluation du gain énergétique .....                                        | 91        |
| III.1.4 Préparation des solutions .....                                                                       | 91        |
| III.1.4.1 Préparation des solutions du colorant cible.....                                                    | 91        |
| III.1.4.2 Préparation des solutions de peroxyde d'hydrogène.....                                              | 91        |
| III.1.5 Démarche expérimentale .....                                                                          | 92        |
| III.2 Étude cinétique .....                                                                                   | 93        |
| III.3 Résultats et discussions .....                                                                          | 93        |
| III.3.1 Effet des conditions opératoires sur la dégradation du méthyle violet.....                            | 93        |
| III.3.1.1 Effet du pH initial .....                                                                           | 93        |
| III.3.1.2 Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....            | 96        |
| III.3.1.3 Effet de la température .....                                                                       | 98        |
| III.3.1.4 Effet du temps de pré-immersion .....                                                               | 100       |

|                                                                                                                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.3.1.5 Effet de la concentration initiale en MV2B .....                                                                                                                         | 102        |
| III.3.1.6 Effet de la distance inter-électrodes (Fe-Cu). ....                                                                                                                      | 103        |
| III.3.2 Analyse du système Galvano- Fenton (Fe-Cu) .....                                                                                                                           | 104        |
| III.3.2.1 Analyse des produits de dégradation. ....                                                                                                                                | 104        |
| III.3.2.2 Analyse de la corrosion du fer. ....                                                                                                                                     | 107        |
| III.3.2.3 Analyse de la génération in situ des radicaux hydroxyles. ....                                                                                                           | 108        |
| III.3.3 Étude cinétique. ....                                                                                                                                                      | 109        |
| III.3.3.1 Modélisation des cinétiques de dégradation du MV2B par le procédé GF. ....                                                                                               | 109        |
| III.3.3.2 Détermination de l'énergie d'activation .....                                                                                                                            | 112        |
| III.3.4 Synthèse des résultats expérimentaux et comparaison avec les données de la littérature .                                                                                   | 113        |
| Conclusion.....                                                                                                                                                                    | 115        |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                                                                                                                           | <b>116</b> |
| <b>Chapitre IV : Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton-ZVI et ses variantes.....</b>                                                                              | <b>121</b> |
| Introduction .....                                                                                                                                                                 | 121        |
| IV.1 Matériel et méthodes .....                                                                                                                                                    | 122        |
| IV.1.1 Produits chimiques .....                                                                                                                                                    | 122        |
| IV.1.2 Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du bleu de méthylène .....                                                                                           | 122        |
| IV.1.3 Suivi analytique pour l'étude de la dégradation du colorant cible .....                                                                                                     | 123        |
| IV.1.4 Préparation des solutions du colorant cible .....                                                                                                                           | 125        |
| IV.1.5 Démarche expérimentale .....                                                                                                                                                | 125        |
| IV.2 Résultats et Discussions .....                                                                                                                                                | 125        |
| IV.2.1 Étude préliminaire du système réactionnel. ....                                                                                                                             | 125        |
| IV.2.1.1 Optimisation de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....                                                                                                  | 125        |
| IV.2.1.2 Étude de la stabilité du méthylène bleu. ....                                                                                                                             | 126        |
| IV.2.2 Évaluation comparative de la dégradation du MB par les procédés Fenton-ZVI, Galvano-Fenton, Photo-Fenton et Photo-Galvano-Fenton .....                                      | 128        |
| IV.2.3 Étude de l'influence des conditions opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par les procédés photocatalytiques Fenton et photocatalytiques Galvano-Fenton ..... | 132        |
| IV.2.3.1 Influence de la concentration .....                                                                                                                                       | 132        |
| IV.2.3.2 Influence de la nature du catalyseur .....                                                                                                                                | 136        |
| IV.2.3.3 Influence du pH. ....                                                                                                                                                     | 138        |
| IV.2.3.4 Effet du Tert-butanol .....                                                                                                                                               | 140        |
| IV.2.3.5 Influence de la présence de chlorure de sodium .....                                                                                                                      | 141        |

|                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.2.4 Caractérisation de la corrosion de l'électrode en fer ..... | 143        |
| IV.2.5 Etude cinétique. ....                                       | 145        |
| Conclusion.....                                                    | 150        |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                           | <b>152</b> |
| <b>Conclusion Générale .....</b>                                   | <b>156</b> |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURE I. 1:</b> EXEMPLES RECENTS DE POA ILLUSTRANT LE ROLE CENTRAL DU RADICAL HO•.                                                                                                                                                                | 19 |
| <b>FIGURE I. 2:</b> CLASSIFICATION DES PROCEDES FENTON.....                                                                                                                                                                                           | 26 |
| <b>FIGURE I. 3:</b> MECANISME DU PROCEDE PHOTO-FENTON. ....                                                                                                                                                                                           | 27 |
| <b>FIGURE I. 4:</b> SORT DES ELECTRONS ET DES TROUS DANS UNE PARTICULE SPHERIQUE DE SEMI-CONDUCTEUR EN PRESENCE D'UN ACCEPTEUR D'ELECTRONS (A) ET D'UN DONNEUR D'ELECTRONS (D) .....                                                                  | 30 |
| <b>FIGURE I. 5:</b> PHOTOCATALYSE IMPLIQUANT LE SEMI-CONDUCTEUR TiO <sub>2</sub> : SCHEMA ILLUSTRANT CERTAINS EVENEMENTS PHOTOCHEMISTIQUES ET PHOTOPHYSIQUES SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE A LA SURFACE D'UNE PARTICULE SEMI-CONDUCTRICE IRRADIEE. .... | 32 |
| <b>FIGURE II. 1:</b> DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU MV2B. ....                                                                                                                                                           | 53 |
| <b>FIGURE II. 2:</b> SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DU MV2B A PH 6,5.....                                                                                                                                                     | 54 |
| <b>FIGURE II. 3:</b> COURBE D'ETALONNAGE DU MV2B EN SOLUTION AQUEUSE A PH=6,5.....                                                                                                                                                                    | 55 |
| <b>FIGURE II. 4:</b> INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B. ....                                                                                                                                                 | 58 |
| <b>FIGURE II. 5:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B POUR DIFFERENTES DENSITES DE COURANT.                                                                                                | 59 |
| <b>FIGURE II. 6:</b> INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ELECTROLYTE SUPPORT SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B. ....                                                                                                                             | 60 |
| <b>FIGURE II. 7:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                                             | 61 |
| <b>FIGURE II. 8:</b> INFLUENCE DU PH SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B. ....                                                                                                                                                                    | 64 |
| <b>FIGURE II. 9:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION POUR DIFFERENTES VALEURS DE PH.....                                                                                                          | 64 |
| <b>FIGURE II. 10:</b> INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE COURANT SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B.....                                                                                                                                             | 66 |
| <b>FIGURE II. 11:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES. ....                                                                                                         | 66 |
| <b>FIGURE II. 12:</b> INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NaCl SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B.....                                                                                                                                              | 68 |
| <b>FIGURE II. 13:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE NaCl.....                                                                                                | 68 |
| <b>FIGURE II. 14:</b> INFLUENCE DU DEBIT SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B. ....                                                                                                                                                                | 70 |
| <b>FIGURE II. 15:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION POUR DIFFERENTS DEBITS.....                                                                                                                 | 70 |
| <b>FIGURE II. 16:</b> INFLUENCE DE LA CONCENTRATIONS INITIALES SUR L'EFFICACITE DE DEGRADATION DU MV2B.....                                                                                                                                           | 71 |
| <b>FIGURE II. 17:</b> EVOLUTION DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE EN FONCTION DE L'EFFICACITE DE DEGRADATION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU MV2B. ...                                                                                                | 72 |
| <b>FIGURE II. 18:</b> SPECTRES DE DEGRADATION UV-VIS DU MV2B PAR OXYDATION ELECTROCHIMIQUE SUR UNE ANODE EN BDD, ENREGISTRES EN FONCTION DU TEMPS                                                                                                     |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES (A = 5 MG • L <sup>-1</sup> ; B = 10 MG • L <sup>-1</sup> ; C = 15 MG • L <sup>-1</sup> ; D = 20 MG • L <sup>-1</sup> ; E = 30 MG • L <sup>-1</sup> ; F = 40 MG • L <sup>-1</sup> . . . . .                                                                                                     | 74  |
| <b>FIGURE II. 19:</b> MODELISATION DES DONNEES CINETIQUES DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU MV2B SELON LE MODELE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE. . . . .                                                                                                                                                                                         | 78  |
| <b>FIGURE II. 20:</b> DIAGRAMME D'ARRHENIUS DU SYSTEME D'OXYDATION SUR ANODE BDD : REPRESENTATION DE LN(K) EN FONCTION DE 1/T. . . . .                                                                                                                                                                                                    | 80  |
| <b>FIGURE III. 1:</b> DISPOSITIF EXPERIMENTALE DU PROCEDE GALVANO-FENTON. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                         | 89  |
| <b>FIGURE III. 2:</b> SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DU MV2B A PH 3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                      | 90  |
| <b>FIGURE III. 3:</b> COURBE D'ETALONNAGE DU MV2B EN SOLUTION AQUEUSE A PH=3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                     | 91  |
| <b>FIGURE III. 4:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES VALEURS DE PH. . . . .                                                                                                                                                                                                                  | 94  |
| <b>FIGURE III. 5:</b> A) COURBES DE POLARISATION POUR DIFFERENTS PH ; B) COURBES DE PUISSANCE DU SYSTEME GALVANO-FENTON (FE-CU) A DIFFERENTS PH. . . . .                                                                                                                                                                                  | 96  |
| <b>FIGURE III. 6:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .                                                                                                                                                                               | 97  |
| <b>FIGURE III. 7:</b> A) COURBES DE POLARISATION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; B) COURBES DE PUISSANCE DU SYSTEME GALVANO-FENTON (FE-CU) A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .                                                                                     | 98  |
| <b>FIGURE III. 8:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES TEMPERATURES. . . . .                                                                                                                                                                                                                   | 99  |
| <b>FIGURE III. 9:</b> A) COURBES DE POLARISATION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES ; B) COURBES DE PUISSANCE DU SYSTEME GALVANO-FENTON (FE-CU) A DIFFERENTES TEMPERATURES. . . . .                                                                                                                                                            | 100 |
| <b>FIGURE III. 10:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES DUREES D'IMMERSION. . . . .                                                                                                                                                                                                            | 101 |
| <b>FIGURE III. 11:</b> A) COURBES DE POLARISATION POUR DIFFERENTES DUREES D'IMMERSION ; B) COURBES DE PUISSANCE DU SYSTEME GALVANO-FENTON (FE-CU) A DIFFERENTES DUREES D'IMMERSION. . . . .                                                                                                                                               | 102 |
| <b>FIGURE III. 12:</b> CINETIQUE DE DEGRADATION DU MV2B POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES. . . . .                                                                                                                                                                                                                                | 103 |
| <b>FIGURE III. 13:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES DISTANCES ENTRE ELECTRODES. . . . .                                                                                                                                                                                                    | 104 |
| <b>FIGURE III. 14:</b> SPECTRES DE DEGRADATION UV-VIS DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES (A = 5 MG•L <sup>-1</sup> ; B = 10 MG•L <sup>-1</sup> ; C = 15 MG•L <sup>-1</sup> ; D = 20 MG•L <sup>-1</sup> ; E = 30 MG•L <sup>-1</sup> ; F = 40 MG•L <sup>-1</sup> ; G = 50 MG•L <sup>-1</sup> ). . . . . | 105 |
| <b>FIGURE III. 15:</b> ÉVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU MV2B APRES DEGRADATION POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS. . . . .                                                                                                                                                                                                      | 107 |
| <b>FIGURE III. 16:</b> IMAGES AU MICROSCOPE OPTIQUE (×100) DE L'ANODE EN FER AVANT ET APRES TRAITEMENT GF . . . . .                                                                                                                                                                                                                       | 108 |
| <b>FIGURE III. 17:</b> EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MV2B EN FONCTION DU TEMPS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU T-BUOH A 10 ET 100 MM. . . . .                                                                                                                                                                                             | 109 |
| <b>FIGURE III. 18:</b> MODELISATION DES DONNEES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DU MV2B PAR LE PROCEDE GALVANO-FENTON SELON LE MODELE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE. . . . .                                                                                                                                                                       | 111 |
| <b>FIGURE IV. 1:</b> DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DE LA DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE. . . . .                                                                                                                                                                                                                               | 123 |
| <b>FIGURE IV. 2:</b> SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE BLEU DE METHYLENE (BM) A PH 3. . . . .                                                                                                                                                                                                                     | 124 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>FIGURE IV. 3:</b> COURBE D'ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE (BM) EN PHASE AQUEUSE A PH=3.....                                                                                                                                                                                                                                 | 124 |
| <b>FIGURE IV. 4:</b> OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DE $H_2O_2$ EN UTILISANT UNE ANODE DE FER.....                                                                                                                                                                                                                            | 126 |
| <b>FIGURE IV. 5:</b> STABILITE DU BLEU DE METHYLENE : (A) A PH=3 ; (B) EN PRESENCE DU $H_2O_2$ ; (C) EN PRESENCE DU FE/CU ; (D) SOUS IRRADIATION UV ; ET (D) EN PRESENCE DU $TiO_2$ . ..                                                                                                                                        | 127 |
| <b>FIGURE IV. 6:</b> CINETIQUE DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LES PROCEDES FENTON-ZVI (F), GALVANO-FENTON (GF), PHOTO-FENTON-ZVI (PF) ET PHOTO-GALVANO-FENTON (PGF) POUR DES CONCENTRATIONS INITIALES EN BM DE 10 ET 50 $MG \cdot L^{-1}$ . ....                                                                       | 129 |
| <b>FIGURE IV. 7:</b> DEGRADATION DU BM PAR LES PROCEDES FENTON-ZVI (F), GALVANO-FENTON (GF), PHOTOCATALYTIQUE-FENTON-ZVI (PCF), ET PHOTOCATALYTIQUE-GALVANO-FENTON (PCGF) .....                                                                                                                                                 | 133 |
| <b>FIGURE IV. 8:</b> CINETIQUE DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-FENTON-ZVI (PCF) UTILISANT LE $TiO_2$ ET $WO_3$ COMME PHOTOCATALYSEURS A 10 ET 50 $MG \cdot L^{-1}$ .....                                                                                                                    | 137 |
| <b>FIGURE IV. 9:</b> CINETIQUE DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-GALVANO-FENTON 2 (PCGF2) UTILISANT LE $TiO_2$ ET $WO_3$ COMME PHOTOCATALYSEURS A 10 ET 50 $MG \cdot L^{-1}$ . ....                                                                                                           | 137 |
| <b>FIGURE IV. 10:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-FENTON-ZVI (PCF) A PH 3 ET 10. ....                                                                                                                                                                                        | 139 |
| <b>FIGURE IV. 11:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-GALVANO-FENTON 2 (PCGF2) A PH 3 ET 10. ....                                                                                                                                                                                | 140 |
| <b>FIGURE IV. 12:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-FENTON-ZVI (PCF) EN PRESENCE DU TERT-BUTANOL. ....                                                                                                                                                                         | 141 |
| <b>FIGURE IV. 13:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-GALVANO FENTON 2 EN PRESENCE DU TERT-BUTANOL. ....                                                                                                                                                                         | 141 |
| <b>FIGURE IV. 14:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-FENTON-ZVI (PCF) EN PRESENCE DU NaCl.....                                                                                                                                                                                  | 142 |
| <b>FIGURE IV. 15:</b> CINETIQUES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE-GALVANO FENTON 2 EN PRESENCE DU NaCl.....                                                                                                                                                                                  | 142 |
| <b>FIGURE IV. 16:</b> MODELISATION DES DONNEES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DU BM SELON LE MODELE DE PSEUDO-DEUXIEME ORDRE EN UTILISANT : (A) FENTON-ZVI (F) ; (B) GALVANO FENTON 1 (GF1); (C) GALVANO FENTON 2 (GF2) ; (D) PHOTO FENTON-ZVI (PF) ; (E) PHOTO GALVANO FENTON 1 (PGF1) ; (F) PHOTO GALVANO FENTON 2 (PGF2) ..... | 149 |
| <b>FIGURE IV. 17:</b> MODELISATION DES DONNEES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DU BM SELON LE MODELE DE PSEUDO-DEUXIEME ORDRE PAR LES PROCEDES : (A) PHOTOCATALYTIQUE FENTON-ZVI (PCF) ; (B) PHOTOCATALYTIQUE GALVANO FENTON 1 (PCGF1) ; (C) PHOTOCATALYTIQUE GALVANO FENTON 2 (PCGF2). ....                                       | 150 |

## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tableau I. 1:</b> Groupements chromophores et auxochromes des colorants. ....                                                                                                                                                                                       | 9   |
| <b>Tableau I. 2:</b> Classification des colorants naturels et synthétiques. ....                                                                                                                                                                                       | 10  |
| <b>Tableau I. 3:</b> Classification chimique des colorants . ....                                                                                                                                                                                                      | 11  |
| <b>Tableau I. 4:</b> Principales caracteristiques physico-chimiques du MV. ....                                                                                                                                                                                        | 15  |
| <b>Tableau I. 5:</b> Principales proprietes physico-chimiques du MB. ....                                                                                                                                                                                              | 16  |
| <b>Tableau I. 6:</b> Principaux procedes conventionnels de traitement de l'eau ..                                                                                                                                                                                      | 17  |
| <b>Tableau I. 7:</b> Classement des agents oxydants selon le potentiel d'oxydation dans l'eau. ....                                                                                                                                                                    | 19  |
| <b>Tableau I. 8:</b> Caracteristiques principales des radicaux hydroxyles (HO•) .....                                                                                                                                                                                  | 20  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
| <b>Tableau II. 1:</b> Evolution de la consommation energetique en fonction de la densite de courant applique. ....                                                                                                                                                     | 59  |
| <b>Tableau II. 2:</b> Evolution de la consommation energetique pour differentes concentrations du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....                                                                                                                               | 61  |
| <b>Tableau II. 3:</b> Evolution de la consommation energetique pour differentes valeurs de pH. ....                                                                                                                                                                    | 64  |
| <b>Tableau II. 4:</b> Evolution de la consommation energetique pour differentes temperatures. ....                                                                                                                                                                     | 66  |
| <b>Tableau II. 5:</b> Evolution de la consommation energetique pour differentes concentrations de NaCl. ....                                                                                                                                                           | 68  |
| <b>Tableau II. 6:</b> Evolution de la consommation energetique pour differents debits. ....                                                                                                                                                                            | 70  |
| <b>Tableau II. 7:</b> Evolution de la consommation energetique pour differentes concentrations initiales du MV2B. ....                                                                                                                                                 | 73  |
| <b>Tableau II. 8:</b> Reduction de la dco lors de l'oxydation electrochimique du MV2B par oxydation sur une anode en BDD. ....                                                                                                                                         | 75  |
| <b>Tableau II. 9:</b> Parametres cinetiques de la degradation du MV2B par oxydation sur une anode BDD selon les modeles cinetique de pseudo ordre-zero, le pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre. ....                                                           | 77  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
| <b>Tableau III. 1:</b> Parametres cinetiques de la degradation du MV2B par le reacteur galvanique Fe-Cu selon differents modeles cinetiques. ....                                                                                                                      | 110 |
| <b>Tableau III. 2:</b> Comparaison des performances du procede GF avec d'autres procedes cites dans la litterature. ....                                                                                                                                               | 114 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
| <b>Tableau IV. 1:</b> Evolution comparative des rendements de degradation du Bleu de Methylene obtenus par le procede Fenton-Zvi et ses variantes, pour des concentrations initiales de 10 et 50 mg·l <sup>-1</sup> et des durees de reaction de 5 et 30 minutes. .... | 129 |
| <b>Tableau IV. 2:</b> Comparaison des caracteristiques des differents procedes d'oxydation avancee. ....                                                                                                                                                               | 135 |
| <b>Tableau IV. 3:</b> Consommation de l'electrode de fer et parametres de corrosion associes aux procedes d'oxydation avancee etudies. ....                                                                                                                            | 144 |
| <b>Tableau IV. 4:</b> Synthese comparative de la corrosion de l'electrode de fer dans le procede Fenton-ZVI et ses variantes. ....                                                                                                                                     | 145 |
| <b>Tableau IV. 5:</b> Parametres cinetiques de la degradation du bm par le procede Fenton-ZVI et ses derives. ....                                                                                                                                                     | 146 |

## Nomenclature

|                          |                                                                            |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>                 | Absorbance de la solution                                                  |
| <b>BM</b>                | Bleu de méthylène                                                          |
| <b>BV</b>                | Bande de valence                                                           |
| <b>BC</b>                | Bande de conduction                                                        |
| <b>BDD</b>               | Anode en Diamant Dopé au Bore                                              |
| <b>COT</b>               | Carbone Organique Total                                                    |
| <b>DCO</b>               | Demande Chimique en Oxygène                                                |
| <b>E<sub>bg</sub></b>    | Énergie de la bande interdite                                              |
| <b>E°</b>                | Potentiel standard d'électrode (mesuré dans les conditions standard)       |
| <b>E<sub>a</sub></b>     | L'énergie d'activation                                                     |
| <b>e</b>                 | Distance entre l'anode et la cathode                                       |
| <b>(F)</b>               | Fenton-ZVI                                                                 |
| <b>Fe<sup>2+</sup></b>   | Ion ferreux                                                                |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b>   | Ion ferrique                                                               |
| <b>GF</b>                | Galvano-Fenton                                                             |
| <b>H<sub>v</sub></b>     | Énergie d'un photon (énergie du rayonnement lumineux incident)             |
| <b>J</b>                 | Densité de courant (intensité de courant par unité de surface d'électrode) |
| <b>k<sub>1</sub></b>     | Constante de vitesse apparente de pseudo-premier ordre                     |
| <b>k<sub>0</sub></b>     | Constante de vitesse apparente d'une réaction d'ordre zéro                 |
| <b>k<sub>2</sub></b>     | Constante de vitesse apparente d'une réaction d'ordre deux                 |
| <b>MV 2B</b>             | Méthyle violet 2B                                                          |
| <b>MES</b>               | Matières En Suspension                                                     |
| <b>N<sub>cycle</sub></b> | Nombre théorique de cycles                                                 |
| <b>POA</b>               | Procédés d'oxydation avancée                                               |
| <b>PF</b>                | Photo-Fenton-ZVI                                                           |
| <b>PCF</b>               | Photocatalytique-Fenton-ZVI                                                |
| <b>PGF1</b>              | Photo-Galvano-Fenton sans connexion électrique                             |
| <b>PGF2</b>              | Photo-Galvano-Fenton avec connexion électrique                             |
| <b>PCGF1</b>             | Photocatalytique-Galvano-Fenton sans connexion électrique                  |
| <b>PCGF2</b>             | Photocatalytique-Galvano-Fenton avec connexion électrique                  |
| <b>pH<sub>pzc</sub></b>  | Point de charge zéro                                                       |
| <b>R</b>                 | Constante des gaz parfaits                                                 |

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| <b>T</b>                | Température du milieu   |
| <b>t<sub>vie</sub>=</b> | Durée de vie            |
| <b>UV</b>               | Rayonnement ultraviolet |
| <b>Fe ZVI</b>           | Fer Zéro-Valent         |
| <b>Δm</b>               | Perte de masse          |

## Introduction Générale

L'industrie chimique est reconnue comme l'une des principales sources de pollution environnementale, en raison de la production d'une large variété de composés potentiellement dangereux tels que les pigments et les peintures [1-3]. Parmi ses secteurs, l'industrie textile occupe une place prépondérante en raison de l'utilisation massive de colorants synthétiques [4]. Ces derniers sont appréciés pour leur stabilité chimique, leur compatibilité avec de nombreux supports et la simplicité de leur synthèse. Cependant, une grande partie des colorants reste non fixée sur les fibres textiles lors du processus de teinture, ce qui conduit à leur rejet dans les eaux usées. Ces effluents renferme une quantité importante de réactifs résiduels, qui présente une toxicité notable pour l'homme et pour l'équilibre environnemental [2, 5, 6]. Selon plusieurs travaux récents [3, 4], la présence de certains colorants, notamment ceux appartenant à la famille des triphénylméthanes, même à de faibles doses, constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques en raison de leur faible biodégradabilité et leur forte toxicité. Ces composés peuvent en effet provoquer des effets cancérogènes chez les organismes aquatiques lors d'une exposition prolongée. Il perturbe également la solubilité de l'oxygène et du dioxyde de carbone dans l'eau, entraînant ainsi, la disparition de nombreux micro-organismes essentiels au maintien de l'équilibre biologique. De plus, la présence des colorants dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière solaire et limite la photosynthèse des plantes aquatiques. Par ailleurs, plusieurs colorants sont classés parmi les substances mutagènes, cancérogènes ou reprotoxiques, confirmant leur nocivité pour l'homme et pour l'environnement [3, 4, 7-9].

Afin de limiter les rejets de ces polluants récalcitrants dans les milieux naturels, de nombreux procédés de traitement ont été développés, tels que l'adsorption [10], la précipitation [11], la séparation membranaire, l'osmose inverse [12-14], la filtration ou encore le traitement par boues activées [15, 16]. Ces techniques présentent plusieurs limites : elles se caractérisent souvent par une cinétique de dégradation lente et ne permettent, dans la plupart des cas, qu'une décoloration partielle sans aboutir à la minéralisation complète des composés organiques. En outre, elles peuvent engendrer la formation de résidus organiques persistants ou de sous-produits de dégradation toxiques, aggravant ainsi la pollution initiale et ses impacts environnementaux [2, 3, 17].

Au cours des dernières décennies, une attention croissante s'est portée aux procédés d'oxydation avancée (POA), qui constituent une alternative prometteuse pour l'élimination

efficace des polluants organiques en milieu aqueux. Ces procédés reposent sur la génération de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ,  $E^\circ = 2,73 \text{ V/ESH}$ ), espèces hautement oxydantes et non sélectives capables dégrader rapidement les molécules organiques récalcitrantes jusqu'à leur minéralisation complète, produisant des composés finaux inoffensifs tels que le dioxyde de carbone, l'eau et des sels minéraux [4,18]. La génération des radicaux hydroxyles est assurée généralement, par la réaction Fenton entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène, réalisée sous des conditions acides. Cette réaction repose sur une utilisation excessive de catalyseurs ferreux, entraînant par la suite la génération de grandes quantités de boues métalliques, dont le traitement s'avère difficile [3, 4, 21].

Pour pallier ces inconvénients l'oxydation électrochimique apparaît comme une solution très séduisante grâce à son efficacité élevée et sa faible production de boues. Elle repose sur l'application d'un courant électrique à la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène, induisant ainsi, l'oxydation de l'eau et la formation d'espèces oxydantes très réactives, notamment le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) [19,20].

Le procédé Fenton-ZVI, constitue également une approche efficace et ingénieuse pour remédier à ce problème exploitant le Fer zéro valent (Zéro Valent Iron., ZVI) comme source alternative de catalyseurs ferreux. Dans ce procédé, la corrosion spontanée du Fer en milieux acide assure l'alimentation continue du milieu réactionnel par le catalyseur ferreux essentiel pour la réaction de Fenton. Ce procédé présente l'avantage de réduire les quantités de boues générées tout en améliorant l'efficacité de dégradation par rapport au procédé Fenton classique. De plus, il permet la valorisation de déchets ou de sous-produits industriels à base de Fer, réduisant ainsi les coûts globaux de traitement [22]. En cohérence avec ces évolutions, plusieurs variantes du procédé Fenton-ZVI ont été développées dans le but d'accroître la production de radicaux hydroxyles en assurant une production continue et active des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à savoir : le photo-Fenton qui exploite une source lumineuse, afin d'accélérer la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , [23], le photocatalytique-Fenton-qui associe le système Fenton classique à un photocatalyseur activable sous irradiation UV ou visible, ce qui permet d'accroître l'efficacité globale du processus par une génération accrue d'espèces réactives [24] et le procédé Galvano-Fenton qui repose sur la corrosion galvanique issue du contact entre deux métaux électriquement couplés, généralement le fer et le cuivre. Dans ce dispositif, le Fer agit comme anode sacrificielle, libérant des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , tandis que le cuivre joue le rôle de cathode, recevant ces électrons et générant ainsi un courant électrique, qui

permette la régénération continue des catalyseurs ferreux et la formation soutenue de radicaux hydroxyles [3, 4, 25].

Dans ce contexte, une étude a été menée, pour étudier la dégradation du méthyle violet 2B et le bleu de méthylène, présents dans des milieux aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée, notamment l'oxydation par électrode de diamant dopée au bore, le procédé Galvano-Fenton et le procédé Fenton-ZVI et ses variantes.

Le présent manuscrit est structuré en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre est une revue bibliographique portant sur les colorants, leur classification ainsi que leurs effets sur la santé humaine et l'environnement. Une attention particulière est portée aux deux colorants cibles, à savoir le méthyle violet 2B (MV2B) et le bleu de méthylène (BM). Ce chapitre discute également les procédés de traitement des effluents colorés en particulier, les procédés d'oxydation avancée (POA), leur principe de fonctionnement et leur mécanisme réactionnel ainsi que leurs avantages et inconvénients. Les procédés d'oxydation électrochimique, le procédé Fenton, le procédé photo-Fenton, le procédé photocatalytique-Fenton, et enfin le procédé Galvano-Fenton seront présentés dans cette partie.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) par oxydation électrochimique mettant en œuvre une anode en diamant dopé au bore (BDD). L'influence de plusieurs paramètres opératoires a été examinée, notamment la densité de courant, la concentration de l'électrolyte support, le pH initial, la température, l'ajout de NaCl, le débit de circulation ainsi que la concentration initiale en colorant. La consommation énergétique du procédé et la demande chimique en oxygène (DCO) ont été également évaluées afin d'apprécier l'efficacité et le coût globale de traitement.

Le troisième chapitre étudie la dégradation du méthyle violet par le procédé Galvano-Fenton. Il analyse l'impact de divers conditions opératoires, notamment le pH, la distance inter-électrodes, le temps d'immersion, la concentration en peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), la température et la concentration initiale du colorant sur l'élimination du MV2B et sur la production de l'énergie électrique. L'abattement de la matière organique a été évaluée à travers le suivi de l'évolution de divers indicateurs physico-chimiques, tels que la demande chimique en oxygène (DCO), le carbone organique total (COT), la demande biologique en oxygène (DBO) et les matières en suspension (MES).

Le dernier chapitre est dédiée à l'étude de l'influence de la combinaison de plusieurs procédés d'oxydation avancée, notamment le ZVI-Fenton, le Galvano-Fenton, le Photo-Fenton, le Photo-Galvano-Fenton, le Photocatalytique-Fenton et le Photocatalytique-Galvano-Fenton pour l'élimination du bleu de méthylène (BM). Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence les mécanismes de synergie entre ces procédés et d'identifier des voies potentielles d'hybridation pour optimiser les performances globales des POA.

## Références bibliographiques

- [1] R. Naidu, B. Biswas, I.R. Willett, J. Cribb, B. Kumar Singh, C. Paul Nathanail, F. Coulon, K.T. Semple, K.C. Jones, A. Barclay, R.J. Aitken, Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity, *Environ. Int.* 156 (2021) 106616. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106616>.
- [2] M. Ouarda, Traitement Sonochimique des Eaux Contaminées par le Vert de Malachite, (2013). <https://dspace.univ-annaba.dz//handle/123456789/2944> (accessed July 29, 2025).
- [3] I. Gasmi, Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2022. <https://theses.hal.science/tel-03986015> (accessed August 10, 2025).
- [4] R. Benyahia, I. Ghodbane, R. Laieb, S. Guilane, R. Kherrat, H. Mansour, M. Delucchi, S. Alberti, Fe–Cu Galvano–Fenton process for simultaneous dye oxidation and electricity generation, *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00907-x>.
- [5] O.O. Soyinka, A.F. Akinsanya, F.A. Odeyemi, A.A. Amballi, K.S. Oritogun, O.A. Ogundahunsi, Effect of occupational exposure to vat-textile dyes on follicular and luteal hormones in female dye workers in Abeokuta, Nigeria, *Afr. Health Sci.* 24 (2024) 135–144. <https://doi.org/10.4314/ahs.v24i1.17>.
- [6] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnol. Res. Innov.* 3 (2019) 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- [7] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme Microb. Technol.* 22 (1998) 185–191. [https://doi.org/10.1016/s0141-0229\(97\)00159-2](https://doi.org/10.1016/s0141-0229(97)00159-2).
- [8] J. Cheriaa, M. Khaireddine, M. Rouabhia, A. Bakhrouf, Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium, *Sci. World J.* 2012 (2012) 512454. <https://doi.org/10.1100/2012/512454>.
- [9] L. Manel, Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, électro-Fenton et sono-électro-Fenton, (2017). <https://dspace.univ-annaba.dz//handle/123456789/2915> (accessed August 11, 2025).
- [10] R. Agarwala, L. Mulky, Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review, *ChemBioEng Rev.* 10 (2023) 326–335. <https://doi.org/10.1002/cben.202200011>.
- [11] J. Kochany, E. Lipczynska-Kochany, Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—A comparative study, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.017>.

- [12] E. Obotey Ezugbe, S. Rathilal, Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, *Membranes* 10 (2020) 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>.
- [13] K. Gaid, Y. Treal, Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water, *Desalination* 203 (2007) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.523>.
- [14] G. Zeng, G. Lian, Y. Zhang, L. Gan, Y. Zhou, J. Qiu, B. van der Bruggen, J. Shen, Potential applications of abandoned aromatic polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite degradation, *RSC Adv.* 6 (2016) 12263–12271. <https://doi.org/10.1039/C5RA24425K>.
- [15] A.C. Lingaya, M.R. Gallardo, S.-H. Huang, C.-L. Li, A.R. Caparanga, K.-R. Lee, Advanced sulfonated polyester nanofiltration membranes for superior dye separation, desalination, and chlorine resistance, *J. Membr. Sci.* 706 (2024) 122982. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122982>.
- [16] S.-J. You, R.A. Damodar, S.-C. Hou, Degradation of Reactive Black 5 dye using anaerobic/aerobic membrane bioreactor (MBR) and photochemical membrane reactor, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.036>.
- [17] A. Nishat, M. Yusuf, A. Qadir, Y. Ezaier, V. Vambol, M. Ijaz Khan, S. Ben Moussa, H. Kamyab, S.S. Sehgal, C. Prakash, H.-H. Yang, H. Ibrahim, S.M. Eldin, Wastewater treatment: A short assessment on available techniques, *Alex. Eng. J.* 76 (2023) 505–516. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.054>.
- [18] A.K. Dey, S.R. Mishra, Md. Ahmaruzzaman, Solar light-based advanced oxidation processes for degradation of methylene blue dye using novel Zn-modified CeO<sub>2</sub>@biochar, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 53887–53903. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26183-2>.
- [19] S. Hu, Y. Lv, X. Hou, J. Li, Y. Hou, X. Fu, T. Xu, BDD electrode pulsed alternating electrochemical oxidation of sulfamethazine in antibiotic wastewater: Process optimization and degradation mechanism, *Environ. Res.* 275 (2025) 121375. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121375>.
- [20] H. Afanga, H. Zazou, F.E. Titchou, J.E. Gaayda, F. Sopaj, R.A. Akbour, M. Hamdani, Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD /carbon felt cell, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104498. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104498>.
- [21] S. Ziembowicz, M. Kida, Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere* 296 (2022) 134041. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>.
- [22] K. Plessl, A. Russ, D. Vollprecht, Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 6913–6928. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04536-7>.
- [23] A. Angkaew, C. Chokejaroenrat, C. Sakulthaew, J. Mao, T. Watcharatharapong, A. Watcharenwong, S. Imman, N. Suriyachai, T. Kreetachat, Two facile synthesis routes for magnetic recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites to enhance visible light photo-

Fenton activity for methylene blue degradation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105621. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105621>.

[24] Adnan, A. Shah, T. Sharif, M.M. Khan, Z. ul Abidin, M. Sohail, F.M. Zada, N. Khan, F. Ali, S. Zafar, Photocatalytic Degradation of Methyl Violet and Auramine-O Dyes Using Ni/ZnO Nanocomposites for An Environmental Solution for Dye Wastewater, *Biosens. Nanotheranostics* 3 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.25163/biosensors.319940>.

[25] I. Gasmi, N. Haddour, O. Hamdaoui, K. Kerboua, A. Alghyamah, F. Buret, A Novel Energy-from-Waste Approach for Electrical Energy Production by Galvano–Fenton Process, *Molecules* 26 (2021) 4013. <https://doi.org/10.3390/molecules26134013>.

# **Chapitre I**

## **Revue Bibliographique**

## Chapitre I : Revue Bibliographique

### Introduction

L'eau est un élément essentiel à la vie sur Terre, en raison de ses propriétés physico-chimiques qui conditionnent l'ensemble des réactions métaboliques. Toutefois, seulement 2,66 % des ressources en eau mondiales correspondent à de l'eau douce accessible à l'homme, issues essentiellement des lacs, des eaux souterraines, des rivières et des glaciers [1]. Ces ressources limitées sont aujourd'hui menacées par une pollution diffuse et variée, exacerbée par l'amélioration du niveau de vie, une industrialisation incontrôlée et une croissance démographique rapide.

Parmi les sources majeures de pollution, les composés organiques, en particulier les colorants synthétiques, utilisés massivement dans de nombreux secteurs industriels tels que le textile, le cuir, la papeterie et bien d'autres, et qui sont souvent rejetés dans les effluents industriels [2]. On estime qu'environ 50 000 tonnes de colorants sont déversées chaque année à l'échelle mondiale [1, 3]. Leur présence dans le milieu aquatique, même à faibles concentrations, engendre de graves conséquences écologiques.

Face à cette problématique, le développement de méthodes innovantes pour éliminer les colorants organiques est devenu indispensable. Parmi les solutions les plus prometteuses figurent les procédés d'oxydation avancée (POA), qui reposent sur la génération in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) extrêmement réactifs et non sélectifs, capables d'oxyder la matière organique jusqu'à sa minéralisation en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux. L'efficacité de ces procédés réside dans leur capacité à détruire les polluants de manière quasi complète, plutôt que de simplement les transférer vers une autre phase [1, 4-6].

Dans cette revue bibliographique, nous présenterons dans un premier temps des généralités et une classification des colorants. Nous aborderons ensuite les différents procédés d'oxydation avancée (POA), en détaillant leurs principes de base, leurs avantages et leurs limites. Une attention particulière sera accordée aux procédés d'oxydation sur électrode de diamant dopé au bore (BDD), le procédé Galvano Fenton, le procédé Fenton ainsi qu'aux procédés hybrides de type Fenton, qui constituent le cœur du présent travail de recherche.

## I.1 Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance généralement soluble dans le milieu d'application, comme l'eau ou les solvants, et qui possède une affinité chimique ou physique avec le substrat (papier, textiles), lui permettant de colorer un matériau de façon permanente. Cette propriété provient de la présence de groupements chromophores, responsables de la couleur, associés aux groupements auxochromes qui peuvent modifier l'intensité et la nuance de la couleur.

Les chromophores sont des ensembles d'atomes capables d'absorber la lumière dans le spectre visible entre 380 et 750 nm [7, 8]. Ils se caractérisent principalement par des systèmes de liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de liaisons simples et doubles, qui favorise la délocalisation des électrons  $\pi$  au sein de leur structure. Cette organisation permet la transition électronique entre le niveau d'énergie fondamental et le niveau d'énergie excité lors de l'absorption de l'énergie lumineuse. Certaines longueurs d'onde sont absorbées, et la couleur perçue correspond à la lumière complémentaire de celle absorbée.

Les groupes auxochromes peuvent modifier l'intensité et la nuance de la couleur en interagissant avec les chromophores sans pour autant être absorbés dans le spectre visible, notamment en modifiant la polarité de la molécule. Cela peut entraîner une amplification de l'intensité ou provoquer un décalage de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées. L'association des chromophores et des auxochromes dans une molécule est essentielle pour la conception des colorants, car elle détermine non seulement la couleur, mais aussi la solubilité, la résistance et l'affinité avec les substrats.

Le Tableau I.1 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau I. 1:** Groupements chromophores et auxochromes des colorants [1, 8-11].

| Groupement Chromophores |                                        | Groupements Auxochromes |                            |
|-------------------------|----------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Groupe Fonctionnel      | Formule Chimique                       | Groupe Fonctionnel      | Formule Chimique           |
| Azo                     | $-\text{N}=\text{N}-$                  | Hydroxyle               | $-\text{OH}$               |
| Nitro                   | $-\text{NO}_2$                         | Amino                   | $-\text{NH}_2$             |
| Carbonyle conjugué      | $-\text{C}=\text{O}$                   | Méthoxy                 | $-\text{OCH}_3$            |
| Éthylénique conjugué    | $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ | Alkylamino              | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
| Cyano                   | $-\text{C}\equiv\text{N}$              | Sulfonate               | $-\text{SO}_3\text{H}$     |
| Quinonoïde              | Cyclique avec $=\text{O}$              | Carboxyle               | $-\text{COOH}$             |
| Méthanile               | $=\text{CH}-$                          | Alkoxy                  | $(-\text{OR})$             |

### I.1.2 Classification des colorants

Jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les colorants étaient exclusivement issus de sources naturelles, comme la curcumine extraite du rhizome de curcuma ou l'indigo provenant de la plante *Indigofera* [11]. La découverte de la mauvéine marque un tournant décisif dans l'industrie des colorants synthétiques. Aujourd'hui, on distingue de grandes catégories de colorants, chacune pouvant être subdivisée selon divers critères tels que l'origine, la structure chimique, le mode d'application ou encore le comportement colorimétrique. Cette classification est essentielle pour évaluer leur utilisation, leur durabilité, leur impact environnemental ainsi que leur performance selon les substrats [12, 13].

#### I.1.2.1 Classification selon l'origine

Selon leur origine, on distingue les colorants synthétiques, issus du pétrole ou de sources organiques et les colorants naturels, généralement d'origine biologique ou minérale. La classification des colorants synthétiques et naturels est illustrée dans le Tableau I.2 [14-19].

**Tableau I. 2:** Classification des colorants naturels et synthétiques.

|                               | <b>Famille Chimique</b> | <b>Structure Typique</b>           | <b>Exemples</b>                       |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Colorants Synthétiques</b> | Phtalocyanines          | Macrocycle conjugué.               | Bleu phtalocyanine                    |
|                               | Indigoïdes              | Noyau indigo.                      | Indigo, bleu jean                     |
|                               | Xanthènes               | Noyau xanthène.                    | Rhodamine,                            |
|                               | Azoïques (–N=N–)        | Groupe Azo Noyau.                  | fluorescéine Orange II,               |
|                               | Triarylméthanes         | Triphénylméthane                   | Rouge B, méthyle violet, Alizarine,   |
|                               | Anthraquinoniques       | Cycle anthraquinone.               | Bleu dispersé.                        |
|                               | <b>Origine</b>          | <b>Source Principale</b>           | <b>Exemples</b>                       |
| <b>Colorants Naturels</b>     | Végétale.               | Feuilles, fruits, fleurs, racines. | Curcumine, indigo, anthocyanes.       |
|                               | Animale                 | Insectes, mollusques               | Carmin (cochenille), pourpre de Murex |
|                               | Minérale                | Sols, roches.                      | Ocres, terre de Sienna, Azurite       |

### I.1.2.2 Classification chimique

Plusieurs auteurs classent les colorants selon leurs constitutions chimiques (voir Tableau I.3), en se basant sur le groupe chromophore prédominant dans leurs structures moléculaires. Cette classification est utile aux fabricants de colorants, qui reconnaissent différentes catégories, parmi lesquelles les colorants azoïques et anthraquinone sont les plus représentatifs.

**Tableau I. 3:** Classification chimique des colorants [1, 9, 20-24].

| Colorant        | Groupe Chromophore                                   | Exemple                       | Propriété Générales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Azoïques        | $-\text{N}=\text{N}-$                                | Congo red<br>Orange II        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : textiles, encres, peintures, plastiques, indicateur du pH.</li> <li>- Une stabilité chimique moyenne à bonne, bonne solubilité (eau ou solvant).</li> <li>- Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques.</li> </ul>                                                       |
| Anthraquinones  | Anthraquinone                                        | Alizarine,<br>disperse Blue   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : textiles (laine, nylon), encres, cosmétiques, plastiques, colorants alimentaires naturels (ex : carmin d'indigo).</li> <li>- Très bonne stabilité chimique, bonne solubilité dans l'eau.</li> <li>- Moins toxiques que les azoïques, ils peuvent causer des irritations cutanées.</li> </ul>      |
| Xanthènes       | Xanthène                                             | Rhodamine B,<br>fluorescéine  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : textiles, encres, peintures, plastiques, indicateur du pH.</li> <li>- Bonne stabilité à la lumière, généralement, et bonne solubilité dans l'eau.</li> </ul>                                                                                                                                      |
| Indigoïdes      | $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$<br>(indigoïde) | Indigo                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : teinture textile (coton, denim), pigments, colorants pour encres et peintures.</li> <li>- Excellente résistance à la lumière, à la chaleur et au lavage, faible solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques.</li> </ul>                                                                 |
| Triarylméthanes | $\text{C}-\text{Ar}_3$                               | Violet de méthyle             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : colorants textiles, encres, colorants pour papier, biologie (coloration histologique), cosmétiques.</li> <li>- Bonne solubilité dans l'eau pour les formes sulfonées ou amines protonées.</li> <li>- Toxicité modérée à élever selon les dérivés.</li> </ul>                                      |
| Nitro / nitroso | $-\text{NO}_2 / -\text{NO}$                          | Picric acid,<br>Nitroso green | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : textiles, encres, colorants alimentaires, agents de coloration en chimie analytique.</li> <li>- Bonne stabilité chimique, mais certains sont sensibles à la lumière (photodégradation possible).</li> <li>- Certains composés nitro et nitroso sont mutagènes, cancérogènes, toxiques.</li> </ul> |

**Tableau I.3:** (suite) : Classification chimique des colorants [1,9,21–25].

| Colorant       | Groupe Chromophore    | Exemple           | Propriété Générales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Phtalocyanines | Macrocycle aromatique | Cu-phthalocyanine | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications : pigments industriels (peintures, encres, plastiques), colorants textiles, revêtements.</li> <li>- Excellente stabilité à la lumière, à la chaleur et aux agents chimiques.</li> <li>- Résistance exceptionnelle aux solvants et aux UV.</li> <li>- Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques.</li> </ul> |

### I.1.2.3 Classification tinctoriale

La classification chimique, fondée sur la structure moléculaire, présente un intérêt particulier pour les fabricants de colorants. Elle prend en compte le domaine d'application, la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres ainsi que les caractéristiques de sa fixation. On distingue également la classification tinctoriale, qui répertorie les colorants en fonction de leur mode d'application et de leur interaction avec les fibres textiles lors du processus de teinture. Cette approche examine notamment la fixation, la nature de la liaison chimique, les forces électrostatiques et la solubilité [1, 13, 21, 26-29]. Les familles tinctoriales sont :

- **Les colorants directs** sont principalement utilisés pour teindre des fibres cellulosiques comme le coton, la viscose et le lin. Leur application se fait dans un bain de teinture neutre ou légèrement alcalin. Un exemple de ce type de colorants est le bleu direct ou la benzidine. Les colorants directs présentent une bonne affinité avec les fibres de cellulose, en raison de l'apparition de charges électrostatiques qui interagissent avec celles des fibres.
- **Les colorants réactifs** s'appliquent sur le coton, la laine et la soie dans un bain alcalin, généralement à chaud. Des colorants comme le Procion ou le Remazol en sont représentatifs. Ils se distinguent par la présence de groupes chromophores issus principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, et contiennent des groupes chimiques réactifs tels que le triazine ou le vinylsulfone qui permettent de former une liaison covalente stable avec les fibres.
- **Les colorants acides** sont destinés à des fibres protéiques telles que le nylon et la soie. Ils sont appliqués en bain acide à chaud, voire à tiède. Parmi eux, on trouve

l'acide orange 7 ou l'acide noir 194. Ces colorants sont bien adaptés à ces types de fibres en raison de leur nature chimique.

- **Les colorants basiques ou cationiques** sont utilisés pour teindre le papier, la soie, le nylon modifié, les encres, le polyacrylonitrile, l'acrylique et parfois le polyester. Ils sont appliqués dans des bains acides ou neutres à température modérée. Le méthyle violet ou le bleu de méthylène en sont des exemples. Ils offrent une bonne affinité avec les fibres synthétiques et une excellente solubilité dans l'eau, bien que leur résistance à la lumière soit souvent faible.
- **Les colorants dispersés** sont adaptés au polyester, aux matières plastiques et à l'acétate. Leur application se fait à haute température ou sous pression. Parmi eux, on retrouve le bleu dispersé 56 et le rouge dispersé 60. Ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont utilisés sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture.
- **Les colorants de cuve** sont employés pour le lin, le coton et la laine. Leur mode d'application implique une réduction en milieu alcalin suivie d'une oxydation à l'air. Le bleu cuve et l'indigo en sont des exemples classiques. Ils se caractérisent par une excellente solidité à la lumière, une insolubilité dans l'eau et sont notamment utilisés pour les procédés nécessitant une grande résistance aux agents de dégradation.
- **Les colorants sulfurés**, utilisés sur le coton et la viscose, sont appliqués après une réduction dans une solution alcaline suivie d'une oxydation. Des exemples incluent le brun sulfuré 1 et le noir sulfuré 1. Ils sont insolubles dans l'eau et leur solidité à la lumière peut varier.
- **Les colorants métallifères** s'appliquent principalement sur le coton par un procédé de teinture acide utilisant des sels métalliques. Le brun métallifère 5 et le vert métallifère 1 illustrent ce type. Ils sont généralement solubles dans l'eau et présentent une bonne solidité.
- **Les colorants naphthols ou azoïques** sont utilisés sur le coton. Leur application se fait par une réaction en deux étapes : d'abord une imprégnation de la fibre avec le naphtol (base), puis une réaction avec un composé diazonium. Des exemples incluent le rouge naphtol et l'orange naphtol. Ces colorants se forment directement sur la fibre, sont insolubles dans l'eau et offrent une bonne solidité au lavage.

### I.1.3 Généralités sur le méthyle violet et le bleu de méthylène

Dans ce travail, nous envisageons d'étudier l'élimination de deux colorants synthétiques cationiques distincts (de type basique), à savoir le Méthyle Violet (MV) et le bleu de méthylène (BM). Ces deux colorants appartiennent respectivement à la famille des triarylméthanés et des phénothiazines. Ils se présentent généralement sous forme cristalline et possèdent une très bonne solubilité dans l'eau.

Le choix de ces deux polluants organiques est typiquement lié à leur présence récurrente dans les rejets industriels, à leur résistance à la dégradation par des techniques de traitement conventionnelles, ainsi qu'à leur toxicité potentielle pour l'homme et l'environnement. De plus, la complexité structurale des deux colorants cibles nous permet de tester l'efficacité, la robustesse et la polyvalence des méthodes employées. Par ailleurs, leur utilisation courante dans la littérature comme modèles de polluants pour divers procédés d'oxydation avancés facilite également la comparaison des résultats obtenus avec d'autres études [14, 30-31].

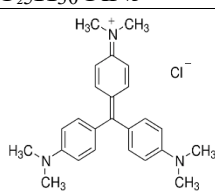
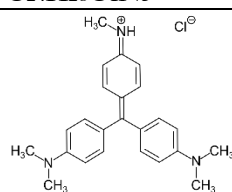
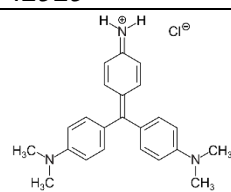
#### I.1.3.1 Le méthyle violet

Le méthyle violet, l'un des premiers colorants cationiques synthétiques, a été synthétisé pour la première fois par Charles Lauth en France en 1861. Il a ensuite été amélioré grâce à William Henry Perkin. Ce colorant est de type basique et appartient à la famille chimique des triarylméthanés. Initialement utilisé dans l'industrie textile, il a ensuite été utilisé pour la coloration biologique, comme antiseptique et en microscopie. L'utilisation fréquente du violet de méthyle présente un risque, car il est classé comme une substance mutagène et cancérogène [16, 23, 24]. Il peut également provoquer des complications respiratoires et allergiques, une atteinte grave des yeux et de la peau. De plus, il est considéré comme très toxique pour les êtres aquatiques, avec des effets à long terme, en raison de sa composition chimique (présence d'atomes quaternaires d'azote) et de ses propriétés physico-chimiques.

Le méthyle violet existe en plusieurs formes qui se distinguent par leur composition chimique et surtout par la quantité de groupes méthyle ( $-N(CH_3)_2$ ) liés à la molécule. On parle du méthyle violet 10B, 6B et 2B, dont la notation numérique représente la proportion relative des groupes méthyle dans la molécule [29, 34-41].

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler avec le méthyle violet 2B en raison de sa disponibilité au niveau du laboratoire de Génie de l'environnement de l'université Badji-Mokhtar-Annaba. Le Tableau I.4 récapitule les propriétés physico-chimiques du MV [15, 28, 32, 33].

**Tableau I. 4:** Principales caractéristiques physico-chimiques du MV.

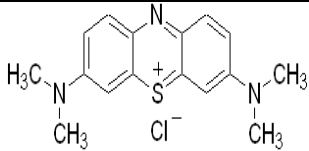
| Critère                                         | Méthyle Violet 10B                                                                | Méthyle Violet 6B                                                                  | Méthyle Violet 2B                                                                   |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Numero de CAS ((Chemical Service))              | 8004-75-5                                                                         | 8004-87-3                                                                          | 548-62-9                                                                            |
| Nom CI (Indice de Couleur)                      | CI Basic Violet 1                                                                 | CI Basic Violet 2                                                                  | CI Basic Violet 3                                                                   |
| Numero CI                                       | C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>                                  | C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub>                                   | 42525                                                                               |
| Structure chimique                              |  |  |  |
| Formule brute                                   | C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>                                  | C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub>                                   | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub>                                    |
| Solubilité dans l'eau (g/L), à 20 °C            | ~10–20                                                                            | ~10–20                                                                             | ~10–20                                                                              |
| Poids moléculaire (g/mol)                       | 407.00                                                                            | 393.95                                                                             | 393.95                                                                              |
| Valeur du pH (eau : 5ppm, T <sub>amb</sub> )    | 4.5 -5.5                                                                          | 4.5 -5.5                                                                           | 4.5 -5.5                                                                            |
| Densité apparente (poudre) (g/cm <sup>3</sup> ) | ~0,6 à 0,8                                                                        | ~0,6 à 0,8                                                                         | 0,6 à 0,8                                                                           |
| pK <sub>a</sub>                                 | ~0,7 – 1,1                                                                        | ~1,0 – 1,5                                                                         | ~0,8 – 1,2                                                                          |
| λ <sub>max</sub> (nm)                           | 585 – 600                                                                         | 580 – 600                                                                          | 580 – 590                                                                           |

### I.1.3.2 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de type thiazine, dont la structure dérive du noyau phénothiazine. Découvert par Heinrich Caro en 1876, il est principalement utilisé comme colorant biologique et largement employé en tant qu'agent antiseptique. Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, il a également été utilisé dans le traitement du paludisme, avant l'avènement de la chloroquine. Par ailleurs, le BM est utilisé comme agent antioxydant et demeure aujourd'hui couramment exploité dans les recherches environnementales portant sur l'adsorption et l'élimination des polluants. Toutefois, l'utilisation du BM peut entraîner des conséquences néfastes sur la santé. En effet, il peut provoquer des irritations cutanées et oculaires, des nausées et des céphalées lorsqu'il est ingéré en grande quantité. De plus, il présente un effet nocif pour les organismes aquatiques [42-44].

Les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont reportées dans le Tableau I.5 [30, 31, 45, 46].

**Tableau I. 5:** Principales propriétés physico-chimiques du MB.

| <b>Colorant</b>                                        | <b>Bleu de méthylène</b>                                                           |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Numero de CAS ((Service des Abrégés Chimiques))</b> | 61-73-4                                                                            |
| <b>Nom CI (Indice de Couleur)</b>                      | Basic Blue 9 (CI 52015)                                                            |
| <b>Numero CI</b>                                       | 52015                                                                              |
| <b>Structure chimique</b>                              |  |
| <b>Formule brute</b>                                   | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S                                 |
| <b>Solubilité dans l'eau (g/L), à 25 °C</b>            | ~43                                                                                |
| <b>Poids moléculaire (g/mol)</b>                       | 319.85                                                                             |
| <b>Valeur du pH (eau : 5ppm, T<sub>amb</sub>)</b>      | ~5,5 – 6,0                                                                         |
| <b>Densité apparente (poudre)(g/cm<sup>3</sup>)</b>    | ~0,5 – 0,7                                                                         |
| <b>pK<sub>a</sub></b>                                  | ~0.3 – 1                                                                           |
| <b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>                            | 660 – 668                                                                          |

## I.2 Traitement des effluents colorés

Des études récentes indiquent qu'une large gamme de colorants (environ 105 classes) est utilisée dans différents secteurs industriels tels que le textile, l'agroalimentaire et les cosmétiques. Entre autres, la production annuelle s'élève à environ  $7 \times 10^5$  tonnes, avec une perte d'environ 1 à 2% durant le processus de fabrication, et environ 10 à 15% des colorants utilisés sont récupérés dans les rejets industriels [47].

La présence de ces composés organiques, même à de faibles concentrations, constitue une source majeure de pollution de l'eau en raison de leur structure chimique complexe, de leur résistance aux traitements conventionnels et de leur faible biodégradation, présentant ainsi un risque significatif pour la santé de l'homme et l'environnement. En effet, la présence des colorants dans les cours d'eau empêche la diffusion de la lumière, perturbant la photosynthèse aquatique. Aussi leur persistance dans les écosystèmes aquatiques et l'environnement entraîne des effets néfastes pour la faune et la flore en inhibant la croissance des plantes aquatiques et en détruisant une grande variété d'espèces piscicoles [48-50]. Il est donc essentiel, tant pour la protection de l'environnement que pour la préservation de notre santé, de développer des méthodes efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants. Par conséquent, plusieurs méthodes conventionnelles sont utilisées pour le traitement des eaux usées, y compris : les procédés chimiques, physiques, physico-chimiques et biologiques. Le Tableau I.6 présente les techniques conventionnelles les plus utilisées pour le traitement des eaux usées.

**Tableau I. 6:** Principaux procédés conventionnels de traitement de l'eau [1,4,51–53].

| Procédés           | Exemples                                                                                                                                                                                                                                                                          | Inconvénients                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Chimiques</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore, permanganate de potassium, ozone, peroxyde d'hydrogène).</li> <li>-Réduction chimique (dioxyde de soufre, hydrosulfite de sodium, métaux (fer, zinc)).</li> <li>-Neutralisation</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Génération importante de boues chimiques.</li> <li>-Faible sélectivité.</li> <li>-Faible efficacité lors du traitement des polluants persistants.</li> <li>-Génération des sous-produits toxiques.</li> <li>-La nécessité d'un traitement complémentaire dans la plupart des cas.</li> </ul> |
| <b>Physiques</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Tamisage (grillage).</li> <li>-Décantation.</li> <li>-Flottation.</li> <li>-Filtration (sable, charbon actif).</li> <li>-Centrifugation.</li> <li>-Adsorption.</li> <li>-Évaporation.</li> </ul>                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Coûts d'exploitation élevés.</li> <li>-Absence de dégradations des polluants (séparations des polluants)</li> <li>-La nécessité du nettoyage quotidien et souvent de la régénération.</li> </ul>                                                                                             |
| <b>Biologiques</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Traitement aérobie (boues actives, bio-filtre, lit bactérien fixe).</li> <li>-Traitement anaérobie (digestion anaérobie, bioréacteur à lit fluidisé).</li> </ul>                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Durée de traitement souvent longue (plusieurs jours dans certains cas).</li> <li>-Sensibilité très élevée sous des conditions opératoires de (température, pH, oxygène, nutriments).</li> <li>-La nécessité de traiter ou d'éliminer les boues générées.</li> </ul>                          |

Les techniques conventionnelles, généralement utilisées dans les stations d'épuration, se révèlent souvent insuffisantes pour éliminer certains polluants récalcitrants, en raison de leur cinétique de dégradation lente, de leur caractère réfractaire ou encore de leur tendance à subir une oxydation partielle générant des sous-produits plus toxiques que les molécules initiales. Dans de telles situations, un traitement complémentaire s'impose [5,53–56]. Ainsi, des technologies plus performantes ont été développées pour pallier les limites des méthodes conventionnelles. Parmi elles, les procédés d'oxydation avancée (POA) se distinguent par leur grande efficacité dans le traitement des effluents industriels, en particulier ceux qui contiennent des polluants organiques récalcitrants, en permettant une dégradation totale des polluants organiques, conduisant à une minéralisation complète des polluants et à la formation du CO<sub>2</sub> et de l'eau [57].

## **I.3 Procédés d'oxydation avancée POA**

### **I.3.1 Historique**

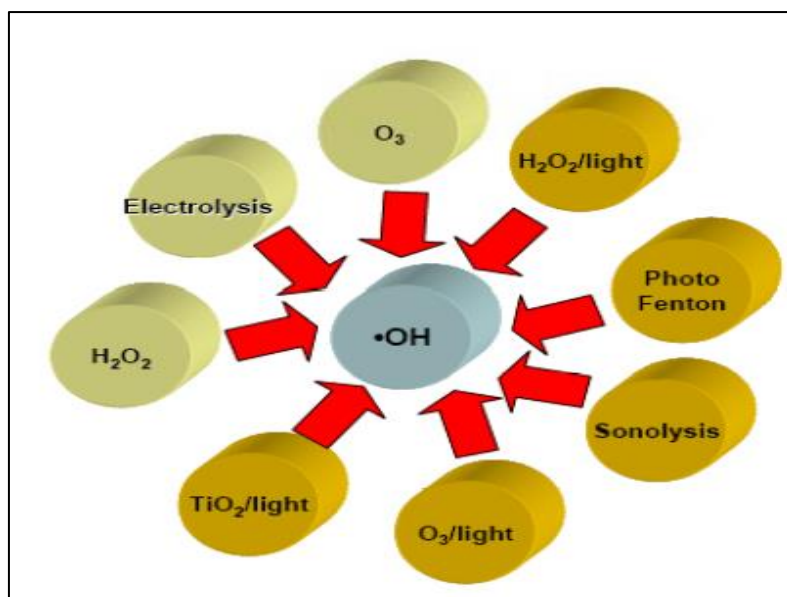
En 1894, H.J.H. Fenton a démontré que certains composés organiques pouvaient être oxydés en présence de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de sels ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Cette découverte a conduit à ce que l'on appelle aujourd'hui la réaction de Fenton, considérée comme l'un des principes de fondement majeurs des procédés d'oxydation avancée (POA) [58, 59]. Par la suite, des variantes photochimiques telles que le photo-Fenton ou l'ozonation furent développées pour cibler les polluants organiques persistants [6] et dans les années 1980, Glaze et al. [61,62] ont établi le concept des POA comme procédés performants pour traiter l'eau potable, capables de détruire une large gamme de polluants organiques.

Au cours des dernières décennies, le champ d'application des POA s'est considérablement élargi grâce à l'intégration de nouvelles sources d'activation telles que les ultrasons [62], l'utilisation de catalyseurs (par exemple le  $\text{TiO}_2$ ) [63], ou encore l'ajout d'électrodes spécifiques comme les anodes en platine (Pt), dioxyde d'iridium ( $\text{IrO}_2$ ) et diamant dopé au bore (BDD) [64].

Aujourd'hui, les POA constituent un domaine de recherche dynamique et attractif pour la communauté scientifique, en raison de leur capacité d'éliminer les polluants organiques présents dans divers effluents aqueux (eaux industrielles, souterraines ou de surface) [63,66].

### **I.3.2 Définition**

Les procédés d'oxydation avancée désignent un ensemble de procédés physico-chimiques visant à éliminer les polluants récalcitrants contenus dans les effluents aussi bien liquides que gazeux, qui fonctionnent généralement à des conditions ambiantes de pression et de température [66]. Leur principe repose sur la génération des espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles (Figure I.1), qui permettent la minéralisation des polluants en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques grâce à leur potentiel standard élevé de 2,80 V [66]. D'autres espèces réactives, telles que les radicaux  $\text{HO}_2\bullet$  et  $\text{O}_2\bullet^-$ , peuvent également intervenir dans les réactions d'oxydation [68-70].



**Figure I.1:** Exemples récents de POA illustrant le rôle central du radical HO•.

### I.3.3 Les radicaux hydroxyles

#### I.3.3.1 Description et caractéristiques

Les radicaux hydroxyles (HO•) sont des espèces oxydantes très réactives, constituées d'un atome d'oxygène lié à un atome d'hydrogène, avec un électron non apparié sur leur orbitale externe. Cette configuration électronique leur confère un potentiel d'oxydation standard élevé de 2,8 V, supérieur à celui du chlore et de l'ozone (Tableau I.7), ainsi qu'une réactivité chimique très élevée. Leur absorption maximale se situe à 225 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de 540 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> à 188 nm.

**Tableau I.7.** Classement des agents oxydants selon le potentiel d'oxydation dans l'eau [71].

| Oxydant                                                   | Potentiel standard E° (V vs. ENH) |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Fluor (F <sub>2</sub> )                                   | +3,06                             |
| Radical hydroxyle (HO•)                                   | +2,80                             |
| Ozone (O <sub>3</sub> )                                   | +2,07                             |
| Persulfate (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) | +2,01                             |
| Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )     | +1,78                             |
| Dioxyde de chlore (ClO <sub>2</sub> )                     | +1,57                             |
| Permanganate (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )             | +1,51                             |
| Chlore (Cl <sub>2</sub> )                                 | +1,36                             |
| Hypochlorite (ClO <sup>-</sup> )                          | +0,89                             |

Le Tableau I.8 résume les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles (HO•) [72–76].

**Tableau I.8:** Caractéristiques principales des radicaux hydroxyles (HO•)

| Caractéristique                                  | Description                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule chimique                                 | HO•.                                                                                                                                                                |
| Famille                                          | Espèce réactive de l'oxygène (ERO).                                                                                                                                 |
| Nature chimique                                  | Il possède un radical libre (électron célibataire).                                                                                                                 |
| Masse molaire (g/mol)                            | 17.007.                                                                                                                                                             |
| Charge                                           | Neutre.                                                                                                                                                             |
| Potentiel standard d'oxydation ( $E^\circ$ ) (V) | +2,80 (par rapport à l'électrode normale à hydrogène).                                                                                                              |
| Durée de vie (s)                                 | $10^{-9}$ dans l'eau                                                                                                                                                |
| Mode d'action                                    | Oxydation non sélective, pouvant se produire par abstraction d'un atome d'hydrogène, par addition sur une double liaison ou par transfert d'électron.               |
| Produits finaux                                  | Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ), eau (H <sub>2</sub> O) et sels minéraux (en cas de minéralisation totale des composés organiques).                           |
| Sélectivité                                      | Très faible.                                                                                                                                                        |
| Vitesse de réaction                              | Les constantes de vitesse sont souvent proches de la limite de diffusion, comprises entre $10^8$ et $10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . |
| Sources                                          | Photolyse de l'eau, réaction de Fenton, ozonation et procédés électrochimiques.                                                                                     |
| Couleur                                          | Incolore.                                                                                                                                                           |

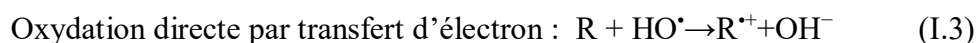
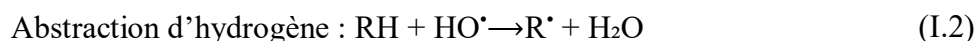
### I.3.3.2 Réactivité des radicaux hydroxyles HO•

La chimie des radicaux hydroxyles (HO•) constitue la base des procédés d'oxydation avancée, en raison de leur capacité à réagir avec une grande variété de polluants selon différents mécanismes. Parmi ces mécanismes, trois sont principalement identifiés, à savoir la réaction d'addition, d'abstraction d'hydrogène et d'oxydation directe d'électrons [1, 76-78] :

- **Réaction d'addition** : ce mécanisme se produit typiquement sur les composés insaturés (alcènes), les composés aromatiques, ainsi que sur les colorants azoïques et polyaromatiques. Le radical HO• attaque soit une double liaison C=C, en se fixant sur l'un des carbones, soit un cycle aromatique, provoquant la rupture de la conjugaison et, dans le cas des colorants, leur décoloration. Cette réaction est très rapide, avec une constante de vitesse proche de  $10^9$  à  $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et se déroule de manière non sélective, car le HO• peut réagir avec la majorité des composés aromatiques. Elle conduit à la formation de radicaux intermédiaires, qui fragmentent la molécule cible et favorisent sa minéralisation finale en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

- **Abstraction d'hydrogène** : dans ce mécanisme, le radical  $\text{HO}\cdot$  arrache un atome d'hydrogène à une molécule organique, générant un radical organique ( $\text{R}\cdot$ ) hautement réactif et de l'eau. Ce processus se produit préférentiellement sur les polluants dont la structure moléculaire rend les liaisons C–H facilement attaquables. Il concerne principalement les hydrocarbures saturés, les alcools et phénols, ainsi que les acides organiques. Les radicaux organiques formés peuvent ensuite réagir avec l'oxygène dissous, conduisant à la dégradation progressive des polluants et à leur minéralisation.
- **Oxydation directe d'électrons** : contrairement aux mécanismes d'addition ou d'abstraction d'hydrogène, l'oxydation directe implique le retrait d'un ou plusieurs électrons d'une molécule ou d'un ion réducteur, sans cibler une liaison chimique spécifique. Ce mécanisme permet d'oxyder rapidement les composés riches en électrons ou les ions métalliques réducteurs, formant des radicaux cationiques ou des produits oxydés stables.

Striolo [80] a proposé les équations I.1, I.2 et I.3 pour représenter les trois principaux mécanismes de réactivité du radical hydroxyle.



### I.3.4 Classification des procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancée se répartissent en plusieurs catégories, selon leur mode de génération des radicaux hydroxyles, des méthodes employées, ainsi que des caractéristiques des milieux dans lesquels ils sont appliqués. Cette diversité permet d'adapter le traitement aux spécificités des différents effluents liquides et d'optimiser l'efficacité globale du procédé. On distingue ainsi quatre grandes catégories de POA [1, 4]:

#### I.3.4.1 Les procédés d'oxydation chimique

Ces procédés reposent sur des réactions en solution, sans recours à une surface catalytique solide, où un oxydant (tel que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou les persulfates) interagit avec un ion métallique dissous, souvent  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette interaction permet de produire des

radicaux hydroxyles, comme c'est le cas dans le procédé de Fenton classique, le système peroxone ( $O_3/H_2O_2$ ) ou encore l'activation des persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ) [75-78]. Ces méthodes présentent l'avantage d'être peu coûteuses et efficaces pour une génération rapide de radicaux. Toutefois, elles nécessitent généralement un pH acide et engendrent la formation de boues métalliques, en particulier dans le cas du procédé Fenton [80-82].

#### **I.3.4.2 Les procédés photocatalytiques**

Ces procédés utilisent une irradiation lumineuse, UV ou solaire, pour activer un catalyseur ou un oxydant, menant à la formation d'espèces réactives. Ils se déclinent en systèmes homogènes, tels que le photo-Fenton, et hétérogènes, utilisant des semi-conducteurs comme le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). Ces procédés présentent l'avantage de fonctionner avec la lumière solaire, de consommer peu de réactifs chimiques, et de recourir à des catalyseurs souvent stables et réutilisables, en particulier dans le cas des systèmes hétérogènes [63, 81, 83].

#### **I.3.4.3 Les procédés d'oxydation sonochimique**

Ces procédés reposent sur l'application d'ultrasons de haute fréquence ( $> 20$  kHz), induisant un phénomène de cavitation acoustique. Lors de l'implosion des microbulles formées, des conditions extrêmes de température ( $\sim 5000$  K) et de pression ( $\sim 1000$  atm) sont localement générées, favorisant la dissociation de l'eau en radicaux  $HO\bullet$  et  $\bullet H$ . Ces procédés, comme le sono-Fenton ou la sono-photocatalyse, présentent l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs chimiques, bien qu'ils requièrent des équipements puissants à ultrasons [84-86].

#### **I.3.4.4 Les procédés d'oxydation électrochimique**

Ils consistent à produire des oxydants puissants directement au sein de cellules électrochimiques, soit à la surface des électrodes, soit dans la solution. Parmi les variantes, on peut citer l'électro-Fenton, le photo électro-Fenton, l'oxydation avec électrodes en diamant dopé au bore (BDD), ainsi que le Galvano-Fenton [64, 83, 87]. Ces méthodes permettent une génération contrôlée d'oxydants, avec un potentiel de couplage avec des sources lumineuses ou des réactifs chimiques. Toutefois, elles impliquent une consommation électrique significative, comme c'est le cas pour le procédé électro-Fenton, qui nécessite une alimentation en courant pour produire les radicaux hydroxyles. De plus, ces systèmes utilisent souvent des matériaux d'électrode coûteux, notamment les anodes de diamant dopé au bore

(BDD) [51, 56-58, 65]. En revanche, le procédé Galvano-Fenton offre une possibilité de production d'énergie grâce au couplage galvanique entre métaux, ce qui peut réduire partiellement la dépendance à l'électricité.

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

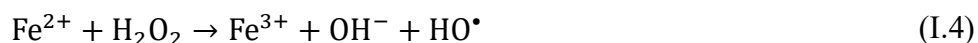
### **I.4.1 Procédé Fenton**

Le procédé Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée les plus répandus, reconnu pour son efficacité pour l'élimination d'une large gamme de polluants organiques récalcitrants (colorants, phénols, produits pharmaceutiques, etc.). Il a été découvert par Henry John Horstman Fenton en 1894, qui a étudié l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) en présence de sels ferreux. Entre les années 1960 et 1980, ce procédé a fait l'objet de nombreuses études et applications dans le traitement des eaux usées. Son principe repose sur la génération de radicaux hydroxyles ( $HO\bullet$ ), extrêmement réactifs, capables d'oxyder rapidement les polluants. Ces radicaux sont produits par l'oxydation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux, dans des conditions de pH acide en milieu aqueux [80, 81, 88, 89]. Le procédé Fenton peut être schématisé en quatre étapes principales : l'ajustement du pH, l'oxydation des polluants, la neutralisation et la coagulation/floculation [90] :

- **Ajustement du pH** : cette étape est cruciale, car l'efficacité de la dégradation des composés organiques dépend fortement du pH. Dans le procédé de Fenton classique, le pH optimal se situe généralement entre 2 et 4. À cette plage, le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) reste soluble, ce qui permet une génération efficace des radicaux hydroxyles ( $HO\bullet$ ), et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) présente une stabilité suffisante pour participer aux réactions d'oxydation. En revanche, un pH trop bas ( $<2$ ) entraîne une décomposition rapide du  $H_2O_2$ , réduisant ainsi l'efficacité du procédé, tandis qu'un pH supérieur à 4 favorise la précipitation du fer et diminue la disponibilité des ions  $Fe^{2+}$  dans le milieu réactionnel.
- **Oxydation des polluants** : cette étape consiste en la production de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton, lesquels dégradent les composés organiques présents dans l'effluent. La durée de cette étape varie généralement de quelques minutes à plusieurs heures, en fonction de la charge polluante à traiter.

- **Neutralisation** : après oxydation, la solution est souvent très acide et nécessite un ajustement vers la neutralité, généralement à l'aide d'une base telle que le NaOH. Cette étape prépare l'effluent pour les traitements ultérieurs.
- **Coagulation/floculation** : enfin, un post-traitement par coagulation/floculation permet de séparer les boues formées. Ces boues contiennent principalement du fer précipité sous forme d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) et peuvent également contenir des produits insolubles issus de l'oxydation partielle des polluants. Cette étape facilite la décantation et la séparation solide-liquide de l'effluent traité [90-93].

Le mécanisme de dégradation des polluants organiques par la réaction de Fenton est illustré par les équations I.4-I.7, dans lesquelles RH désigne les composés organiques [94].



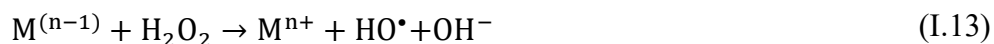
De même, la réaction entre le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  produit du  $\text{Fe}^{2+}$ , comme indiqué dans les équations I.8 et I.9. L'intérêt de ces réactions réside dans la régénération et la formation subséquente du  $\text{Fe}^{2+}$ , phénomène essentiel pour assurer la continuité des réactions de Fenton.



Le  $\text{Fe}^{3+}$  peut également être utilisé dans la réaction de Fenton comme substitut du  $\text{Fe}^{2+}$ . Par conséquent, la réaction entre le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est lente (Équations I.10 et I.11), tandis que la réaction entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est rapide. Dans les deux cas, la formation du radical  $\text{OH}^\bullet$  est générée [95, 96].



Par ailleurs, la réaction de Fenton peut être réalisée en utilisant du fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ). À cet égard, le  $\text{Fe}^0$  constitue un support particulièrement adapté en raison de son efficacité dans la dégradation des contaminants, de sa disponibilité abondante et de son faible coût. De plus, à pH faible, le  $\text{Fe}^0$  se corrode et produit du  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui permet la poursuite des réactions de Fenton, comme illustré dans l'équation I.12. Par la suite, le  $\text{Fe}^{2+}$  réagit avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  disponible selon la réaction conventionnelle de Fenton. La décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut également se produire en présence de complexes métal-ligand de transition, conduisant à la formation de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  réactifs. En conséquence, une réaction de type Fenton utilisant des éléments de bloc d, tels que le cuivre (Cu), est représentée dans l'équation I.13, où M représente un élément de bloc d (métal de transition) [97-101].



La production d'ions ferreux dans le système  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  peut être influencée par l'ajout d'ions métalliques tels que  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Bien que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  soient générés par la réaction de Fenton elle-même, un excès de ces ions peut également favoriser la production supplémentaire d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , comme indiqué dans l'équation I.14 [99].

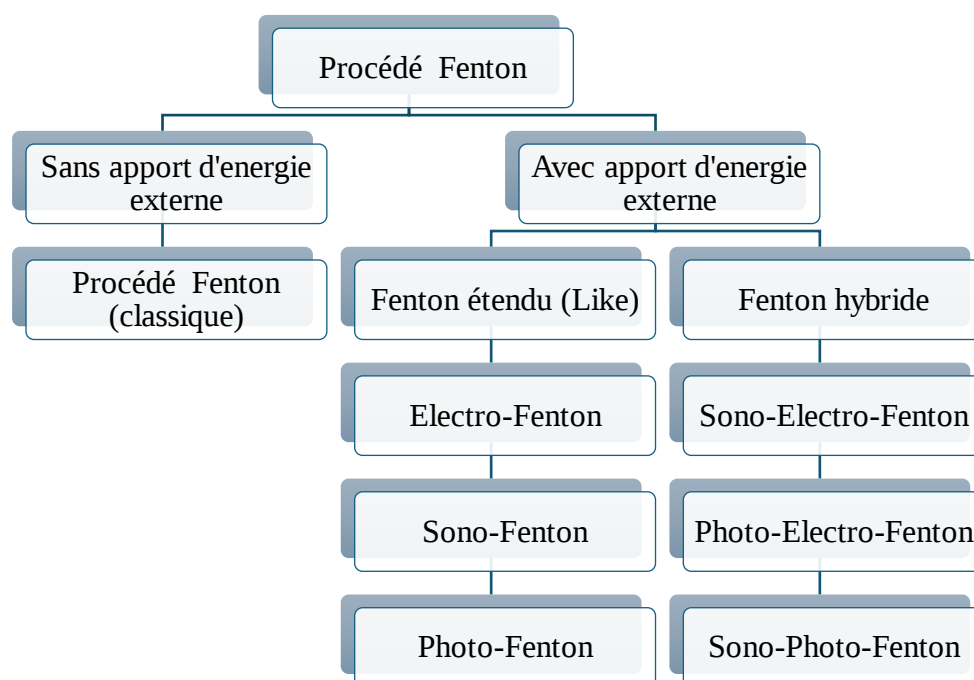


Cependant, l'efficacité du procédé de Fenton peut être limitée par les réactions indiquées dans les équations I.15 - I.18. Ces réactions affectent de manière négative l'efficacité globale du procédé de Fenton [102-104].



Du procédé Fenton découlent deux grandes catégories (Figure I.2) répertoriées en fonction de la nécessité d'un apport d'énergie externe. En effet, certains procédés dits Fenton assistés font appel à une source d'énergie externe, telle que l'électricité, les ultrasons ou la lumière, ce

qui permet d'intensifier la génération de radicaux hydroxyles. Les procédés Fenton hybrides et étendus font partie de cette classe. En revanche, le procédé Fenton classique ou homogène ne requiert aucun apport énergétique externe [80, 81, 98, 105, 106].



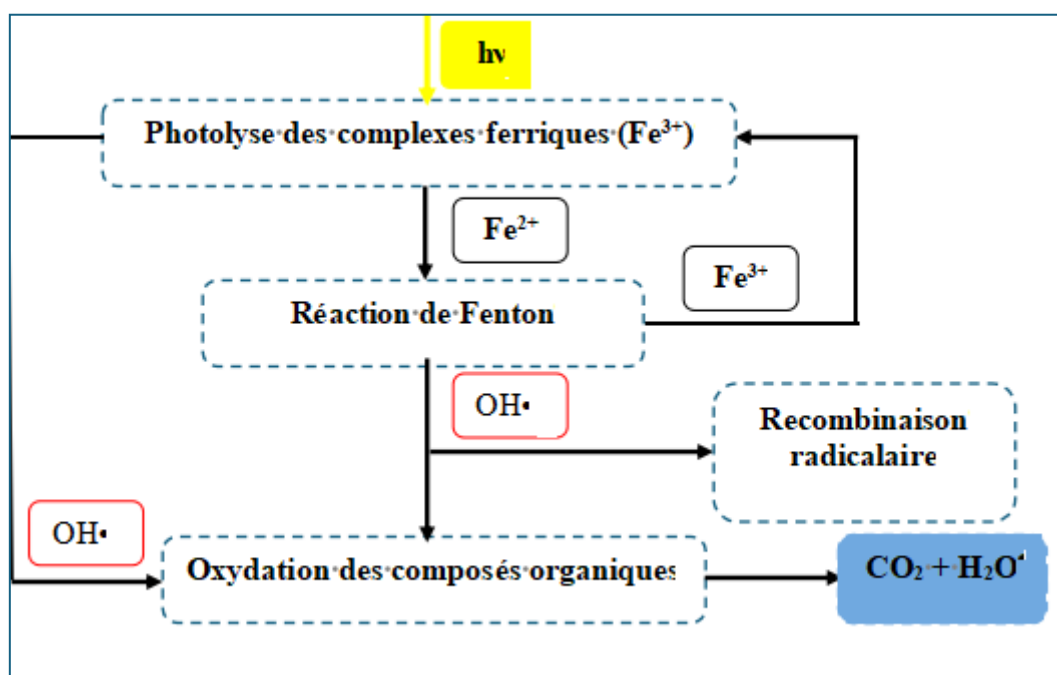
**Figure I. 2:** Classification des procédés Fenton.

### I.4.2 Procédé photo-Fenton

Dans les années 1990, grâce à l'utilisation d'une source lumineuse, le procédé Fenton classique a été amélioré pour donner naissance au procédé photo-Fenton. Cette innovation a permis d'accroître la production de radicaux hydroxyles par une régénération continue du catalyseur ferreux [83]. Par conséquent, la capacité de dégradation des polluants organiques sera supérieure à celle du Fenton classique et la formation de boues excédentaires généralement produites lors du procédé conventionnel sera limitée [107, 108].

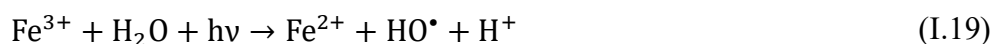
D'après Pignatello et al., l'irradiation UV ou solaire favorise la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  (produit principalement lors de réactions Fenton en  $\text{Fe}^{2+}$ ), ce qui accélère les réactions d'oxydation des polluants. Le principe fondamental du photo-Fenton repose sur la synergie entre l'action oxydante du peroxyde d'hydrogène en milieu homogène et à pH acide et la photo-réduction des complexes ferriques sous l'effet de la lumière, ce qui assure une production continue d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , maintenant ainsi un apport élevé en radicaux hydroxyles [109]. La voie réactionnelle illustrant la photo-réduction des complexes  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , suivie de

l'oxydation de Fenton et de la dégradation subséquente des composés organiques, est présentée à la Figure I.3.



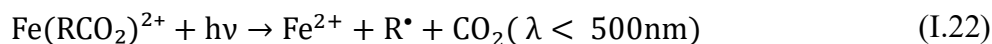
**Figure I. 3:** Mécanisme du procédé photo-Fenton.

Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) supplémentaires formés lors de la phase initiale de ce processus contribuent à renforcer l'efficacité de l'oxydation [110]. Le coût du traitement par le procédé photo-Fenton peut être réduit par l'utilisation de l'énergie solaire (photo-Fenton solaire), ce qui le rend particulièrement adapté pour le traitement à grande échelle des effluents industriels. Lors des procédés photo-Fenton, les radicaux  $\text{OH}\cdot$  peuvent être générés via plusieurs étapes réactionnelles, en complément de leur production classique observée dans le procédé Fenton conventionnel, comme l'illustrent les équations (I.19) et (I.20) [82, 109, 111-114].

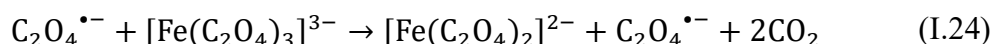
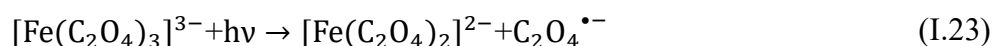


Les complexes de fer ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{RCO}_2)^{2+}$ ) présents à faible pH sont capables d'absorber la lumière lors du procédé photo-Fenton, ce qui entraîne la génération supplémentaire d'ions ferreux, comme indiqué dans les équations (I.21) et (I.22) [115]. Ainsi,

la production de ces ions  $\text{Fe}^{2+}$  additionnels contribue à améliorer l'efficacité globale du procédé Fenton.



Le ferrioxalate peut être utilisé comme composé intermédiaire pour améliorer la dégradation des contaminants organiques dans le procédé photo-Fenton. En effet, à faible pH, le ferrioxalate peut générer à la fois du  $\text{CO}_2$  et des complexes de  $\text{Fe}^{2+}$ . La formation subséquente de  $\text{Fe}^{2+}$  à partir du ferrioxalate fournit ainsi une quantité suffisante de catalyseur pour poursuivre et renforcer l'efficacité du procédé Fenton, comme l'illustrent les équations (I.23) à (I.25) [116, 117].



Actuellement, le procédé photo-Fenton est largement utilisé par de nombreuses entreprises spécialisées dans le traitement des eaux. Par exemple, la société allemande Enviolet GmbH l'emploie pour décomposer les substances nocives présentes dans les effluents liquides. Ce procédé s'avère efficace pour le traitement des effluents à faible turbidité, mais présente certaines limitations lorsqu'il s'agit d'effluents à turbidité élevée [4].

### I.4.3 Procédé photocatalytique-Fenton

#### I.4.3.1 Généralités

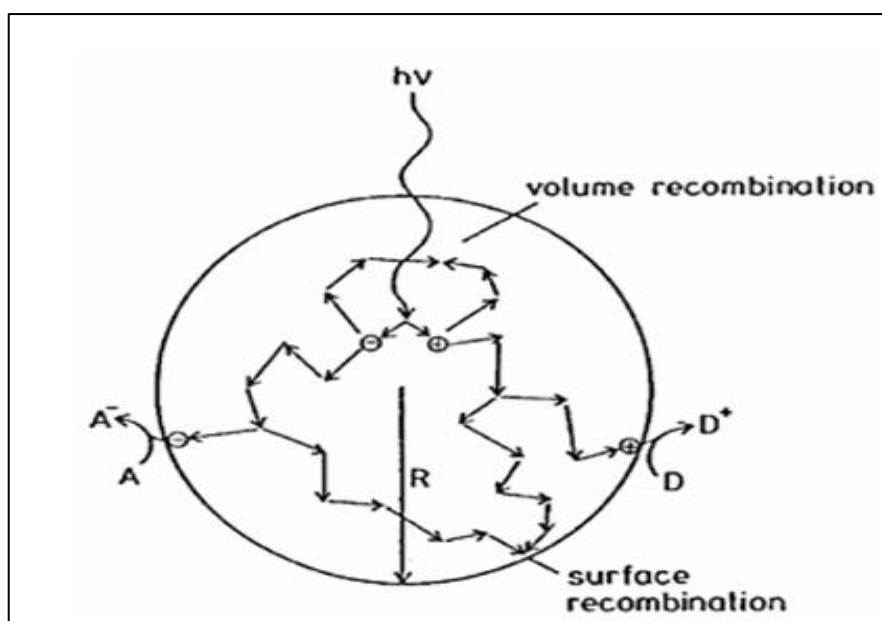
L'émergence du procédé photocatalytique Fenton à la fin des années 1990 et au début des années 2000 a apporté de nouveaux avantages significatifs pour le traitement des eaux usées. Ce procédé repose sur l'ajout d'un semi-conducteur au système Fenton classique, tel que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), capable d'être activé par la lumière UV ou visible. L'activation de ce catalyseur génère des paires électron-trou qui favorisent la formation de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) parallèlement à ceux produits par la réaction Fenton classique [118, 119]. Ce procédé présente plusieurs avantages, notamment sa capacité à fonctionner en phase hétérogène grâce à l'utilisation d'un catalyseur solide séparé du milieu réactionnel, ce qui

facilite sa récupération et sa réutilisation [88, 120-124]. Les électrons dans les semi-conducteurs présentent une caractéristique importante : ils ne possèdent pas de niveaux d'énergie discrets, mais se répartissent en bandes d'énergie continues. La structure électronique des matériaux solides peut ainsi être décrite en termes d'électrons dont les niveaux d'énergie sont si proches qu'ils forment un continu de bandes d'énergie.

Les semi-conducteurs (par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.) peuvent agir comme sensibilisateurs pour les processus redox induits par la lumière, grâce à leur structure électronique caractérisée par une bande de valence (BV) remplie et une bande de conduction (BC) vide. Ces deux bandes sont séparées par un écart énergétique spécifique à chaque semi-conducteur, appelé gap de bande ou band gap ( $E_{\text{bg}}$ ). Lorsque le semi-conducteur est illuminé par une lumière ( $h\nu$ ) dont l'énergie est supérieure à celle du gap de bande, un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi un trou positif dans la bande de valence, comme illustré à la Figure I.4. Après cette séparation, la paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ) peut :

- Se recombiner, ce qui libère de l'énergie sous forme de chaleur, ou,
- Participer à des réactions de transfert électronique avec d'autres espèces en solution, telles que l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) ou la réduction d'un accepteur d'électrons (A).

En l'absence de piègeurs appropriés pour les électrons et les trous, l'énergie ainsi stockée est dissipée en quelques nanosecondes par recombinaison.



**Figure I.4:** Sort des électrons et des trous dans une particule sphérique de semi-conducteur en présence d'un accepteur d'électrons (A) et d'un donneur d'électrons (D) [125].

Pour que les réactions d'oxydation se produisent, la bande de valence (BV) doit présenter un potentiel d'oxydation supérieur à celui du réactif considéré. Les potentiels redox de la bande de valence et de la bande de conduction (BC) des différents semi-conducteurs varient généralement entre +4,0 V et -1,5 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE). Par conséquent, grâce à un choix judicieux du photocatalyseur semi-conducteur, il est possible de traiter une large gamme de polluants par ces procédés. Les oxydes et sulfures métalliques représentent une vaste classe de matériaux semi-conducteurs adaptés à la photocatalyse. Cependant, pour activer le catalyseur, le rayonnement utilisé doit avoir une longueur d'onde ( $\lambda$ ) inférieure ou égale à celle correspondant à l'énergie du gap de bande, calculée par l'équation de Planck (I.26):

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_{bg}} \quad (\text{I.26})$$

Où  $E_{bg}$  représente l'énergie du gap de bande du semi-conducteur,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière.

Une autre caractéristique intéressante des semi-conducteurs tels que le  $\text{TiO}_2$  ou le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  réside dans l'amphotéricité de leur surface. Selon le pH du milieu, une variation de la charge

superficielle peut être observée. En milieu aqueux, la surface de ces oxydes présente des molécules d'eau adsorbées et des groupes hydroxyles ( $M-OH$ ), conférant ainsi le caractère amphotère au  $TiO_2$  et au  $Fe_2O_3$ . Le point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ) du  $TiO_2$  (anatase ou rutile) et du  $Fe_2O_3$  se situe généralement autour de 6 à 7. Cela signifie que, pour un pH inférieur à cette valeur, les groupes  $M-OH$  seront protonés, rendant la surface chargée positivement et favorisant ainsi l'adsorption de molécules ou de surfaces chargées négativement. En revanche, pour un pH supérieur au  $pH_{pzc}$ , les groupes hydroxyles seront déprotonés, rendant la surface chargée négativement et permettant l'adsorption d'espèces chargées positivement [120, 123, 125-127].

#### **I.4.3.2 La photocatalyse par $TiO_2$**

Parmi les nombreux semi-conducteurs connus, le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) s'est révélé être le plus adapté pour de larges applications environnementales. Le  $TiO_2$  est abondant, chimiquement inerte, stable face à la corrosion photochimique et chimique, peu coûteux et relativement non toxique. La toxicité du  $TiO_2$  sous forme de nanoparticules fait actuellement l'objet d'études [128, 129]. Malgré ces préoccupations, le  $TiO_2$  présente un intérêt particulier car il peut exploiter la radiation UV naturelle (solaire). En effet, le  $TiO_2$  possède un écart énergétique approprié entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC), qui peut être excité par l'énergie d'un photon UV solaire. Les énergies des bandes de valence et de conduction du  $TiO_2$  sont respectivement de +3,1 V et de -0,1 V, ce qui correspond à une énergie de gap de 3,2 eV, lui permettant d'absorber la lumière UV proche ( $\lambda < 387$  nm).

Le  $TiO_2$  est utilisé dans de nombreuses applications. Il constitue le pigment blanc le plus employé en raison de sa luminosité et de son indice de réfraction très élevé, qui lui confèrent un excellent pouvoir opacifiant. Environ 4 millions de tonnes de  $TiO_2$  sont consommées chaque année dans le monde. Ses pigments sont utilisés dans les peintures, les revêtements, les plastiques, les papiers, les aliments (E171), les médicaments, les cosmétiques, les dentifrices, les tatouages, etc.

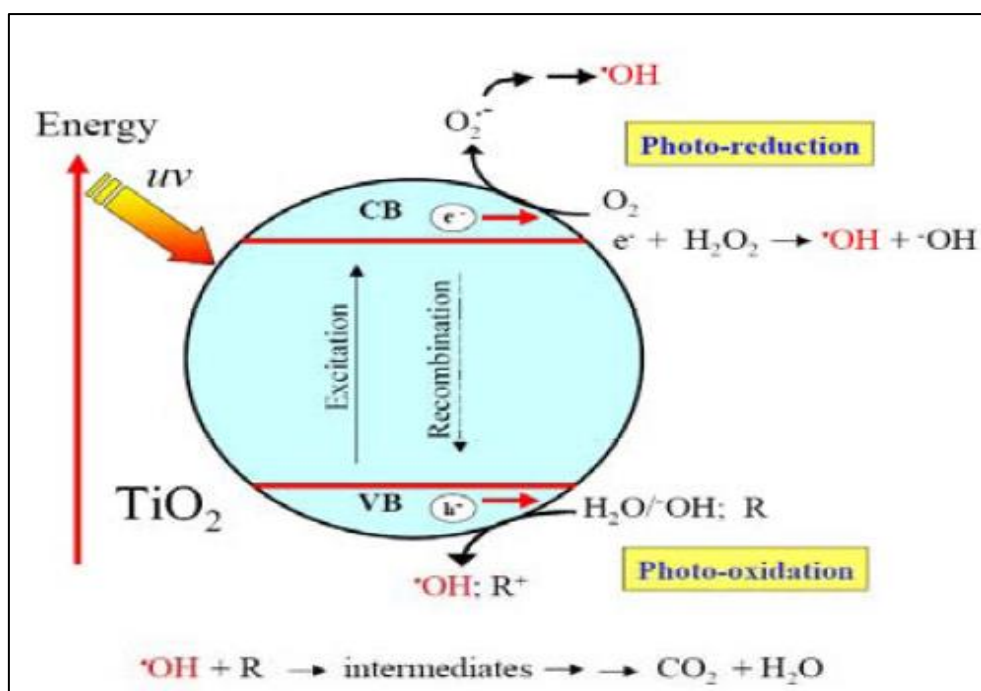
Le  $TiO_2$  existe sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite. L'anatase et le rutile sont les formes les plus courantes, l'anatase étant la plus efficace pour le traitement des eaux usées. Le  $TiO_2$  commercialement disponible, connu sous le nom de Degussa P25, est devenu un photocatalyseur de référence pour les applications environnementales [130-132]. Il est produit par hydrolyse en flamme à haute température (supérieure à 1200°C) du  $TiCl_4$ , en présence d'hydrogène et d'oxygène. Le  $TiO_2$  est ensuite traité à la vapeur pour éliminer le HCl produit en sous-produit. Le produit final est un  $TiO_2$  pur à 99,5 % (rapport anatase :

rutile = 75 : 25), non poreux et sous forme de particules cubiques à bords arrondis. La poudre P25 présente une surface spécifique de  $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un diamètre moyen des particules de 25 à 35 nm. Il est important de noter que 90 % du matériau existe sous forme d'agrégats primaires complexes et irréductibles, d'environ  $0,1 \mu\text{m}$  de diamètre [120].

Les positions des bandes de valence et de conduction pour le Degussa P25 ont été calculées à +2,9 V et -0,3 V respectivement, à pH = 0. À ce jour, la théorie largement acceptée est que le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est la principale espèce oxydante responsable de la photo-oxydation de la majorité des composés organiques étudiés (Équation I.27) [124, 133]. En effet, après absorption de la radiation UV proche ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ), des paires électron-trou sont générées entre la bande de conduction et la bande de valence, comme illustré à la Figure I.5.

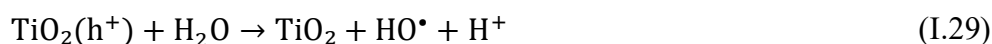


Les différents phénomènes qui se produisent après absorption de la lumière UV par les particules de  $\text{TiO}_2$ , et la génération ainsi que la séparation partielle des électrons ( $e^-$  CB) et des trous ( $h^+$  VB), sont résumés dans les équations 1.28 à 1.35 [120].



**Figure I.5:** Photocatalyse impliquant le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  : schéma illustrant certains événements photochimiques et photophysiques susceptibles de se produire à la surface d'une particule semi-conductrice irradiée.

Trois types de réactions d'oxydation ont été étudiés expérimentalement : le transfert d'électrons depuis un composé organique adsorbé (Équation I.28), depuis l'eau adsorbée (Équation I.29), et depuis les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) adsorbés sur la surface du catalyseur (Équation I.30). Les réactions I.29 et I.30 semblent jouer un rôle prépondérant dans les processus de dégradation oxydative, probablement en raison de la forte concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  adsorbés sur la surface du  $\text{TiO}_2$  :



Pour éviter la recombinaison des paires électron-trou, un accepteur d'électrons doit être présent. L'oxygène moléculaire constitue généralement l'espèce accepteuse dans la réaction de transfert d'électrons avec la bande de conduction du photocatalyseur (Équation I.31). L'anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ou sa forme protonée peut ensuite subir une dismutation (Équations I.32-I.34) pour produire du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou l'anion peroxyde ( $\text{O}_2^{2-}$ ) [134, 135].



Il a également été démontré que l'ajout de peroxyde d'hydrogène augmente considérablement la vitesse de photodégradation, très probablement via l'équation I.35 ou par une dismutation catalysée en surface du  $\text{H}_2\text{O}_2$  [120, 136, 137].



#### I.4.4 Procédé Galvano Fenton

Une des variantes les plus prometteuses du procédé Fenton classique, développée en 2014 et brevetée par Haddour et Kherrat [138], est le procédé Galvano-Fenton. Conçu pour dégrader

les polluants organiques persistants tout en surmontant certaines limites relatives aux procédés d'oxydation avancée, telles que :

- L'ajout direct de catalyseur ferreux,
- La consommation énergétique intense,
- La formation des boues chimiques,
- Le recours à des matériaux expérimentaux onéreux.

Ce procédé électrochimique d'oxydation avancée repose sur l'insertion d'une cellule galvanique composée d'une anode en fer et d'une cathode en cuivre dans un réacteur fermé parfaitement agité. Grâce à la différence de potentiels électrochimiques standards entre les deux électrodes, l'anode sacrificielle en fer se corrode spontanément et assure la génération in situ du catalyseur ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) indispensable à la réaction Fenton (Équation I.36) [138]. Ce dernier réagit avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  ajouté au milieu pour produire les radicaux hydroxyles (Équation I.4). Une fois formés dans le milieu, ces radicaux s'attaquent aux composés organiques et les dégradent en produits minéraux, principalement  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

La production continue de  $\text{Fe}^{2+}$  par corrosion de l'anode sacrificielle assure la durabilité et l'efficacité du procédé, en maintenant une génération soutenue de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) [4, 34, 86, 139-141]. Par ailleurs, le couplage galvanique présente la particularité de produire de l'énergie électrique grâce à la force électromotrice issue de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Les électrons libérés lors de l'oxydation de l'anode circulent spontanément vers la cathode via un circuit externe, où ils permettent la réduction des protons en hydrogène gazeux (Équation I.37). Le transfert des électrons induit l'établissement d'un courant électrique à travers une résistance externe, lequel peut être valorisé pour un usage énergétique [86, 141, 142].

À l'anode :



À la cathode :



Le procédé Galvano-Fenton est donc une solution écologique séduisante et énergétiquement autonome dans le domaine des POA pour le traitement des eaux chargées en micropolluants récalcitrants. Les aspects écologiques de ce procédé résident dans :

- L'absence d'alimentation électrique externe : l'énergie nécessaire est assurée par le couplage galvanique.
- La production in situ de  $\text{Fe}^{2+}$  : pas besoin d'ajouter en excès de réactifs chimiques.
- Les produits d'oxydation sont non toxiques : les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) dégradent les polluants organiques persistants jusqu'à leur minéralisation ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).
- Moins de boues : comparée au Fenton classique, la quantité de boues ferriques est réduite.

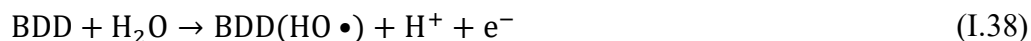
Grâce à des études expérimentales et des modèles mathématiques, il a été validé pour divers polluants/modèles, montrant des rendements supérieurs au Fenton classique ou à l'électro-Fenton, tout en permettant une récupération d'énergie potentielle [86, 139, 140, 142, 143]

#### **1.4.5 Les procédés électrochimiques d'oxydation utilisant une anode en diamant dopée au bore (BDD)**

Le procédé électrochimique d'oxydation constitue une alternative prometteuse aux POA pour l'élimination des polluants organiques [63, 144]. Ce procédé repose principalement sur la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs, produits à la surface de l'anode par décharge de l'eau, en présence d'une anode conductrice permettant le passage du courant électrique appliqué. Ces espèces réactives possèdent la capacité de minéraliser complètement les polluants, conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  lors de leur interaction avec les substances organiques ciblées [144-146].

Dans le cadre de l'oxydation, l'efficacité du procédé est fortement dépendante de la nature du matériau anodique [64, 144, 146]. À cet égard, divers matériaux d'électrode ont été étudiés, tels que le platine [149], les anodes dimensionnellement stables [148], le dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) [149] et le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [150]. Cependant, les électrodes en diamant dopé au bore (BDD) se distinguent par leur efficacité supérieure. En effet, il a été démontré que de nombreux composés bioréfractaires, notamment les phénols, les colorants et les pesticides, peuvent être totalement minéralisés avec des rendements en courant proches de 100 % en présence d'anodes BDD [144, 145, 151-153]. L'efficacité remarquable des anodes BDD s'explique par leur large fenêtre de potentiel électrochimique, et leur inertie chimique exceptionnelle [15]. Ces propriétés permettent la génération de radicaux hydroxyles libres

(HO•) avec un minimum de réactions secondaires, assurant ainsi une oxydation non sélective d'une large gamme de polluants, via une chaîne de réactions présentée par les équations I.38 - I.40 [144-146, 151, 153-156].



Cependant, des réactions secondaires peuvent survenir dans certaines conditions, notamment à des densités de courant élevées, lors de l'oxydation des polluants sur l'électrode BDD. Parmi ces réactions, on distingue l'évolution de l'oxygène (OER) (Équation I.41) ainsi que la recombinaison des radicaux HO• en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Équations I.42 et I.43). Ces deux réactions entrent en compétition avec les radicaux hydroxyles (HO•), limitant ainsi l'efficacité globale du procédé et entraînant une augmentation significative de la consommation énergétique du système [151, 157, 158].



## Conclusion

L'objectif de cette recherche bibliographique est de rassembler les informations fondamentales concernant l'origine, la classification et les principales applications des différents types de colorants présents dans les effluents aqueux. Un aperçu général a été présenté sur le violet de méthyle et le bleu de méthylène, qui constituent les colorants étudiés dans le cadre de cette recherche. Ces deux colorants sont considérés comme récalcitrants, non biodégradables et résistants aux méthodes conventionnelles de traitement et donc le recours aux techniques innovantes d'oxydation s'avère indispensable.

Les procédés d'oxydation avancée objet de la seconde partie de ce chapitre sont développés pour répondre à cette problématique. Ces procédés reposent sur la génération d'espèces oxydantes hautement réactives principalement le radical hydroxyle (HO•), dont la nature non sélective, en fait une alternative prometteuse pour le traitement des eaux colorées. Ils permettent de dégrader, voire de minéraliser totalement et dans la plupart des cas, une

large gamme de polluants organiques, et plus particulièrement les colorants synthétiques. Par ailleurs, les principales classifications ainsi que les propriétés des différents procédés d'oxydation avancée ont été également exposées. À l'issue de cette revue bibliographique, nous avons exposé le principe et les caractéristiques des procédés d'oxydation avancée retenus pour cette étude visant la dégradation des colorants cibles.

## Références bibliographiques

- [1] L. Manel, Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, électro-Fenton et sono-électro-Fenton, (2017). <https://dspace.univ-annaba.dz/handle/123456789/2915> (accessed August 11, 2025).
- [2] R. Shamey, X. Zhao, eds., 1 - Introduction to dyeing and dyehouse automation, in: Model. Simul. Control Dye. Process, Woodhead Publishing, 2014: pp. 1–30. <https://doi.org/10.1533/9780857097583.1>.
- [3] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1009–1018. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N).
- [4] I. Gasmi, Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2022. <https://theses.hal.science/tel-03986015> (accessed August 10, 2025).
- [5] M.A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Actual. Chim. 277–278 (2004) 57–64.
- [6] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, phdthesis, Université de Marne la Vallée, 2008. <https://theses.hal.science/tel-00740155> (accessed August 8, 2025).
- [7] H. Langhals, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger., Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 5291–5292. <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>.
- [8] H. Zollinger, Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, 3rd rev. ed, Verlag Helvetica Chimica Acta; Wiley-VCH, Zürich, Weinheim, 2003. <http://catdir.loc.gov/catdir/toc/wiley041/2004270389.html> (accessed August 12, 2025).
- [9] M. Ouarda, Traitement Sonochimique des Eaux Contaminées par le Vert de Malachite, (2013). <https://dspace.univ-annaba.dz/handle/123456789/2944> (accessed July 29, 2025).
- [10] B. Balachandran, P.C. Sabumon, A comprehensive review on biodegradation of azo dye mixtures, metabolite profiling with health implications and removal strategies, J. Hazard. Mater. Adv. 19 (2025) 100834. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100834>.
- [11] R.A.M. Mussak, T. Bechtold, Natural Colorants in Textile Dyeing, in: Handb. Nat. Color., John Wiley & Sons, Ltd, (2009) 15–337. <https://doi.org/10.1002/9780470744970.ch18>.
- [12] E. Universalis, COLORANTS, Encycl. Universalis (n.d.). <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/> (accessed July 29, 2025).
- [13] H. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Rev. Sci. L'eau J. Water Sci. 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [14] M. Shahid, Shahid-ul-Islam, F. Mohammad, Recent advancements in natural dye applications: a review, J. Clean. Prod. 53 (2013) 310–331. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>.

- [15] F. Shahidi, P. Ambigaipalan, Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review, *J. Funct. Foods* 18 (2015) 820–897. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018>.
- [16] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [17] E.O. Alegbe, T.O. Uthman, A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes, *Heliyon* 10 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>.
- [18] S. Saxena, A.S.M. Raja, Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues, in: S.S. Muthu (Ed.), *Roadmap Sustain. Text. Cloth. Eco-Friendly Raw Mater. Technol. Process. Methods*, Springer, Singapore, 2014: pp. 37–80. [https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0_2).
- [19] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [20] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479–491. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4).
- [21] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée “Electro-Fenton”: application à la minéralisation des colorants synthétiques, These de doctorat, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019), 2004. <https://theses.fr/2004MARN0201> (accessed July 29, 2025).
- [22] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>.
- [23] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).
- [24] F.M. Drumond Chequer, G.A.R. De Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M.V. Boldrin Zanoni, D.P. De Oliveir, Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, in: M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Text. Dye. Finish., InTech*, 2013. <https://doi.org/10.5772/53659>.
- [25] D.R. Waring, G. Hallas, eds., *The Chemistry and Application of Dyes*, Springer US, Boston, MA, 1990. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7715-3>.
- [26] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199808\)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO2-#).
- [27] Y. Roumila, D. Meziani, S. Debaghi, K. Abdmeziem, Degradation of Methyl Violet over Fenton-Like Hydroxyapatite Catalysts, Kinetics and Thermodynamics Studies, (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-569149/v1>.
- [28] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.

- [29] J.M.J. Jenisha, G.A.G. Raj, Efficient Degradation of Methyl Violet 10B Dye by Different Light Sources using Boron-doped TiO<sub>2</sub>-ZnO Photocatalyst, *Asian J. Chem.* 36 (2024) 2556–2560. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2024.32505>.
- [30] G. Hu, E. Bakhtavar, K. Hewage, M. Mohseni, R. Sadiq, Heavy metals risk assessment in drinking water: An integrated probabilistic-fuzzy approach, *J. Environ. Manage.* 250 (2019) 109514. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109514>.
- [31] W. Sebrou, S. Sebgag, Simulation et modélisation d'élimination d'un colorant Bleu de Méthylène par un déchet agroalimentaire (Coquilles d'arachide), Thesis, university ghardaia, 2021. <https://dspace.univ-ghardaia.edu.dz/xmlui/handle/123456789/533> (accessed August 4, 2025).
- [32] C. Purnawan, S. Wahyuningsih, V. Nawakusuma, Methyl Violet Degradation Using Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Processes Over Graphite/PbTiO<sub>3</sub> Composite, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 13 (2018) 127–135. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.1.1354.127-135>.
- [33] R. Benyahia, I. Ghodbane, R. Laieb, S. Guilane, R. Kherrat, H. Mansour, M. Delucchi, S. Alberti, Fe–Cu Galvano–Fenton process for simultaneous dye oxidation and electricity generation, *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00907-x>.
- [34] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, 1952.
- [35] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, Th.B. Devi, J. Nath, Photodegradation of methyl violet 6B and methylene blue using tin-oxide nanoparticles (synthesized via a green route), *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 325 (2016) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.03.032>.
- [36] K. Saeed, I. Khan, T. Gul, M. Sadiq, Efficient photodegradation of methyl violet dye using TiO<sub>2</sub>/Pt and TiO<sub>2</sub>/Pd photocatalysts, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 3841–3848. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0535-3>.
- [37] A. Abdel-Galil, M.A. Assiri, I.S. Yahia, Optical analysis of methyl violet thin films/polymeric substrate for flexible organic technology, *Opt. Quantum Electron.* 52 (2020) 377. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02491-6>.
- [38] E.F.M. El-Zaidia, M.S. Al-Kotb, I.S. Yahia, Deposition of nanostructured methyl violet-10B films/FTO: Optical limiting and optical linearity/nonlinearity, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122074. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122074>.
- [39] A. Tiya-Djowe, E. Acayanka, G. Lontio-Nkouongfo, S. Laminsi, E.M. Gaigneaux, Enhanced discolouration of methyl violet 10B in a gliding arc plasma reactor by the maghemite nanoparticles used as heterogeneous catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 953–960. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.016>.
- [40] Y.-S. Son, I.-H. Jung, S.-J. Lee, P. Koutrakis, J.-C. Kim, Decomposition of sulfur compounds by radiolysis: II. By-products and mechanisms, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.079>.
- [41] A. Danine, J. Schoenleber, J. Ghanbaja, F. Montaigne, C. Boulanger, N. Stein, Microstructure and thermoelectric properties of p-type bismuth antimony telluride nanowires synthesized by template electrodeposition in polycarbonate membranes, *Electrochimica Acta* 279 (2018) 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.071>.
- [42] M. Amourache, Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études.*, Thesis, 2019. <https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/3295> (accessed August 4, 2025).

- [43] Fiche complète - CNESST, (n.d.). [https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=20115](https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=20115) (accessed August 4, 2025).
- [44] B. Gu, V.V. Ordonsky, M. Bahri, O. Ersen, P.A. Chernavskii, D. Filimonov, A.Y. Khodakov, Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 234 (2018) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.025>.
- [45] F. Chast, Les colorants, outils indispensables de la Révolution biologique et thérapeutique du XIXe siècle, (2005). <https://doi.org/10.3406/pharm.2005.5894>.
- [46] T. Luo, Y. Liu, H. Su, R. Xiao, L. Huang, Q. Xiang, Y. Zhou, C. Chen, VO<sub>2</sub> nanostructuré (B) : une cathode à ions magnésium de grande capacité et son mécanisme de réaction électrochimique, *Electrochimica Acta* 260 (2018) 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.042>.
- [47] L.I. Doumic, P.M. Haure, M.C. Cassanello, M.A. Ayude, Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.054>.
- [48] F. Shokry, M. El-Gedawy, S.A. Nosier, M.H. Abdel-Aziz, Optimizing photocatalytic degradation of methyl violet dye in a recirculating slurry-type reactor, *Results Chem.* 13 (2025) 101980. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101980>.
- [49] C. Bouasla, M.E.-H. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination* 254 (2010) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017>.
- [50] U.E.N.C. for E. Assessment, Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, (2009). [https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference\\_id/1316255](https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1316255) (accessed August 5, 2025).
- [51] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2004.
- [52] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2005. <https://doi.org/10.2166/9781780403076>.
- [53] N. Koprivanac, G. Bosanac, Z. Grabaric, S. Papic, Treatment of wastewaters from dye industry, *Environ. Technol.* 14 (1993) 385–390. <https://doi.org/10.1080/09593339309385304>.
- [54] Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Portal Periód. CAPES* (n.d.). <https://www.periodicos.capes.gov.br/index.php/acervo/buscaador.html?task=detalhes&id=W2034393317> (accessed August 5, 2025).
- [55] S.D. Richardson, Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4021–4046. <https://doi.org/10.1021/ac060682u>.
- [56] B.H. Tan, T.T. Teng, A.K.M. Omar, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Res.* 34 (2000) 597–601. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00151-7).
- [57] N. Rimouche, N. Boukella, K. (Encadreur) Rida, Elaboration d'un oxyde mixte pour la dégradation du méthyle orange par des procédés d'oxydation avancée, Thesis, Université de Jijel, 2024. <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/14741> (accessed August 7, 2025).
- [58] M.M. Amoria, I. Hadj Aissa, Traitement des eaux colorées par la méthode de Réactif de Fenton : Application à la dégradation des colorants Vert de méthyle et Rouge de crésol, Thesis,

- UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2024. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/37771> (accessed August 8, 2025).
- [59] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F. Manzano-Agugliaro, Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends, *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 17 (2019) 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>.
- [60] W. Aboussaoud, Étude du rôle d'adsorbants alumino-silicatés dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques, phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. <https://theses.hal.science/tel-04261897> (accessed August 8, 2025).
- [61] S.L. Ambuludi, Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, phdthesis, Université Paris-Est, 2012. <https://theses.hal.science/tel-00807532> (accessed August 8, 2025).
- [62] H. Touati, Modelised elimination of a persistent organic molecule using the electro-photocatalysis technique: industrial application, Thesis, Abdelaziz SAHMI / Abdelkader KHADRAOUI, 2025. <http://dspace.univ-chlef.dz/handle/123456789/2111> (accessed August 8, 2025).
- [63] Y. Liu, X. Wang, W. Ye, D.S. Butenko, P. Lu, Q. Chen, R. Cai, J. Sun, Y. Zhu, D. Yang, Nanoclusters de FeO x décorés de TiO 2 pour stimuler la dégradation photocatalytique de la norfloxacin de type Fenton pilotée par LED blanche, *Sep. Purif. Technol.* 303 (2022) 122194. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122194>.
- [64] M.A. Oturan, Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25 (2021) 100925. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>.
- [65] S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2005. <https://doi.org/10.2166/9781780403076>.
- [66] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman, On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.109>.
- [67] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 609–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.111>.
- [68] C.W. Scheeren, J.N.G. Paniz, A.F. Martins, Comparison of advanced processes on the oxidation of acid orange 7 dye, *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37 (2002) 1253–1261. <https://doi.org/10.1081/ese-120005984>.
- [69] Acid blue 29 decolorization and mineralization by anodic oxidation with a cold gas spray synthesized Sn–Cu–Sb alloy anode, *Chemosphere* 148 (2016) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.015>.
- [70] C. Raghavacharya, Colour removal from industrial effluents : A comparative review of available technologies, *Chem. Eng. World* (1997). <https://www.semanticscholar.org/paper/Colour-removal-from-industrial-effluents-%3A-A-review-Raghavacharya/e5865b7868789aa15b0fe6ed9ad65c171d5b7f91> (accessed August 9, 2025).

- [71] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [72] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [73] H. Zazou, Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA), phdthesis, Université Paris-Est ; Université Ibn Zohr (Agadir), 2015. <https://theses.hal.science/tel-01226447> (accessed August 8, 2025).
- [74] J. Hoigné, H. Bader, W.R. Haag, J. Staehelin, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. Inorganic compounds and radicals, *Water Res.* 19 (1985) 993–1004. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9).
- [75] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [76] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation-Lavoisier, 1989.
- [77] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, phdthesis, Université de Marne la Vallée, 2008. <https://theses.hal.science/tel-00740155> (accessed August 23, 2025).
- [78] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles, phdthesis, INAPG (AgroParisTech), 2004. <https://pastel.hal.science/pastel-00001190> (accessed August 23, 2025).
- [79] P. Striolo, Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : procédé WPO, These de doctorat, Toulouse, INSA, 1992. <https://theses.fr/1992ISAT0006> (accessed August 23, 2025).
- [80] D. Ghime, P. Ghosh, D. Ghime, P. Ghosh, Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, in: *Adv. Oxid. Process. - Appl. Trends Prospects*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90192>.
- [81] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Academic Press, 2018: pp. 49–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>.
- [82] T.T. Dang, Contribution to the development and the intensification of the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process, These de doctorat, Rennes, Ecole nationale supérieure de chimie, 2017. <https://theses.fr/2017ENCR0041> (accessed August 9, 2025).
- [83] M. Umar, H.A. Aziz, Mohd.S. Yusoff, Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Manag.* 30 (2010) 2113–2121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.003>.
- [84] G. Yazdanpanah, M.R. Heidari, N. Amirmahani, A. Nasiri, Heterogeneous Sono-Fenton like catalytic degradation of metronidazole by  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HZSM-5}$  magnetite nanocomposite, *Heliyon* 9 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16461>.

- [85] H. Mei, Z. Gao, K. Zhao, M. Li, M. Ashokkumar, A. Song, J. Cui, F. Caruso, J. Hao, Sono-Fenton Chemistry Converts Phenol and Phenyl Derivatives into Polyphenols for Engineering Surface Coatings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 21529–21535. <https://doi.org/10.1002/anie.202108462>.
- [86] O. Khen, S. Laib, N. (Encadreur) Sayoud, Synthèse verte de nanoparticules de NiO pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, Thesis, Université de Jijel, 2024. <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/15033> (accessed August 9, 2025).
- [87] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, The Galvano-Fenton process: Experimental insights and numerical mechanistic investigation applied to the degradation of acid orange 7, *Electrochimica Acta* 373 (2021) 137897. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137897>.
- [88] C. Saoucha, Y. (Dir ) Bessekhoud, Les techniques d'oxydation avancées :une solution prometteuse pour le traitement de l'eau issue d'élevage, Thesis, École Nationale Supérieure Vétérinaire, 2009. <http://depot.ensv.dz:8080/jspui/handle/123456789/558> (accessed August 10, 2025).
- [89] F. Kastanek, M. Spacilova, P. Krystynik, M. Dlaskova, O. Solcova, Fenton Reaction—Unique but Still Mysterious, *Processes* 11 (2023) 432. <https://doi.org/10.3390/pr11020432>.
- [90] S. Meriç, D. Kaptan, T. Ölmez, Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process, *Chemosphere* 54 (2004) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.010>.
- [91] J. Kochany, E. Lipczynska-Kochany, Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—A comparative study, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.017>.
- [92] N. Kang, D.S. Lee, J. Yoon, Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols, *Chemosphere* 47 (2002) 915–924. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00067-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00067-X).
- [93] N.K. Daud, B.H. Hameed, Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst, *Desalination* 269 (2011) 291–293. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.016>.
- [94] L. Gu, J.-Y. Nie, N. Zhu, L. Wang, H.-P. Yuan, Z. Shou, Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: A pilot scale study, *Chem. Eng. J.* 189–190 (2012) 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.038>.
- [95] D.F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, L.S. Marshall, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 110–117. <https://doi.org/10.1021/i260025a022>.
- [96] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Grätzel, Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1993) 85–99. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80070-T](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80070-T).
- [97] N. Deng, F. Luo, F. Wu, M. Xiao, X. Wu, Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe<sup>0</sup> system, *Water Res.* 34 (2000) 2408–2411. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00099-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00099-3).
- [98] F. Fu, Q. Wang, B. Tang, Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.009>.

- [99] M. Pagano, A. Volpe, A. Lopez, G. Mascolo, R. Ciannarella, Degradation of chlorobenzene by Fenton-like processes using zero-valent iron in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , *Environ. Technol.* 32 (2011) 155–165. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.490855>.
- [100] U. Bali, B. Karagözoğlu, Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and  $\text{H}_2\text{O}_2$ /pyridine/ $\text{Cu}(\text{II})$  system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, *Dyes Pigments* 74 (2007) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.013>.
- [101] L. Pecci, G. Montefoschi, D. Cavallini, Some New Details of the Copper-Hydrogen Peroxide Interaction, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 235 (1997) 264–267. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1997.6756>.
- [102] C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
- [103] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$  in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [104] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}-2$  Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 1041–1100. <https://doi.org/10.1063/1.555739>.
- [105] K.C. Namkung, A.E. Burgess, D.H. Bremner, A Fenton-like Oxidation Process Using Corrosion of Iron Metal Sheet Surfaces in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Batch Process Study Using Model Pollutants, *Environ. Technol.* 26 (2005) 341–352. <https://doi.org/10.1080/09593332608618564>.
- [106] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 2099–2132. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>.
- [107] M. Ahmadi, M. Mohseni, F. Vahabzadeh, Study on Trend of Biodegradability of Phenolic Compounds During Photo-Fenton Advanced Oxidation Process, *Iran. J. Chem. Eng. IJChE* 5 (2008) 23–32.
- [108] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water. Air. Soil Pollut.* 205 (2010) 187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>.
- [109] M.A. Engwall, J.J. Pignatello, D. Grasso, Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Res.* 33 (1999) 1151–1158. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00323-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00323-6).
- [110] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553–597. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5).
- [111] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553–597. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5).
- [112] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.017>.

- [113] I.B.S. Will, J.E.F. Moraes, A.C.S.C. Teixeira, R. Guardani, C.A.O. Nascimento, Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 51–57. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00174-6).
- [114] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigments* 63 (2004) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.03.004>.
- [115] G. Sagawe, A. Lehnard, M. Lübber, D. Bahnemann, The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations, *Helv. Chim. Acta* 84 (2001) 3742–3759. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20011219\)84:12<3742::AID-HLCA3742>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20011219)84:12<3742::AID-HLCA3742>3.0.CO;2-Q).
- [116] C.A. Parker, A NEW SENSITIVE CHEMICAL ACTINOMETER. I. SOME TRIALS WITH POTASSIUM FERRIOXALATE, *Proc Roy Soc Lond.* Vol: A220 (1953). <https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0175>.
- [117] P.A. Carneiro, R.F.P. Nogueira, M.V.B. Zanoni, Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes Pigments* 74 (2007) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.022>.
- [118] H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N.N.M. Jafri, N.S. Suhaimin, A.M. Nasir, N.H. Alias, A Review of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment, *Membranes* 12 (2022) 345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>.
- [119] Y.M. Hunge, A.A. Yadav, S.-W. Kang, H. Kim, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using hydrothermally synthesized two-dimensional molybdenum disulfide/titanium dioxide composites, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.151>.
- [120] F. Mazille, Development of a Photo-Fenton Catalyst Supported on Modified Polymer Films : Preparation, Characterization and Implication for Water Decontamination by Solar Photocatalysis, EPFL, 2010. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4701>.
- [121] Y. Liu, X. Wang, W. Ye, D.S. Butenko, P. Lu, Q. Chen, R. Cai, J. Sun, Y. Zhu, D. Yang, Nanoclusters de FeO x décorés de TiO 2 pour stimuler la dégradation photocatalytique de la norfloxacin de type Fenton pilotée par LED blanche, *Sep. Purif. Technol.* 303 (2022) 122194. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122194>.
- [122] C. Dong, M. Xing, J. Zhang, Recent Progress of Photocatalytic Fenton-Like Process for Environmental Remediation, *Front. Environ. Chem.* 1 (2020). <https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.00008>.
- [123] G. Lofrano, L. Rizzo, M. Grassi, V. Belgiorno, Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes, *Desalination* 249 (2009) 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.068>.
- [124] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, Time-resolved microwave conductivity. Part 2.—Quantum-sized TiO<sub>2</sub> and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3323–3330. <https://doi.org/10.1039/FT9949003323>.
- [125] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Proceedings of the 1st International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992, Elsevier, 1993.

- [126] P.K.J. Robertson, Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process, *J. Clean. Prod.* 4 (1996) 203–212. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(96\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(96)00044-3).
- [127] E. Fernandes, J. Gomes, R.C. Martins, Semiconductors Application Forms and Doping Benefits to Wastewater Treatment: A Comparison of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Catalysts* 12 (2022) 1218. <https://doi.org/10.3390/catal12101218>.
- [128] I.W.G. on the E. of C.R. to Humans, Evaluation and Rationale, in: Carbon Black Titan. Dioxide Talc, International Agency for Research on Cancer, 2010. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK326524/> (accessed August 25, 2025).
- [129] C.S. Ramsden, T.J. Smith, B.J. Shaw, R.D. Handy, Dietary exposure to titanium dioxide nanoparticles in rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): no effect on growth, but subtle biochemical disturbances in the brain, *Ecotoxicol. Lond. Engl.* 18 (2009) 939–951. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0357-7>.
- [130] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 108 (1997) 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- [131] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [132] M.I. Litter, M.A. Blesa, Photodissolution of iron oxides: I. Maghemite in EDTA solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 125 (1988) 679–687. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90035-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90035-5).
- [133] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- [134] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, Time-Dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO<sub>2</sub> Films in Air, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2117–2120. <https://doi.org/10.1021/jp973401i>.
- [135] Y. Nosaka, M. Nakamura, T. Hirakawa, Behavior of superoxide radicals formed on TiO<sub>2</sub> powder photocatalysts studied by a chemiluminescent probe method, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1088–1092. <https://doi.org/10.1039/B108441K>.
- [136] P. Pichat, C. Guillard, L. Amalric, A.-C. Renard, O. Plaidy, Assessment of the importance of the role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>o<sup>-</sup> in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 391–399. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)00231-2](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)00231-2).
- [137] E.J. Wolfrum, D.F. Ollis, Hydrogen Peroxide in Heterogeneous Photocatalysis, in: *Aquat. Surf. Photochem.*, CRC Press, 1994.
- [138] R. Kherrat, N. Haddour, Effluent Treatment Process and Device Producing Electrical Energy, 2016. <https://patentscope.wipo.int/search/en/WO2016097601> (accessed August 21, 2025).
- [139] H. Ferkous, K. Kerboua, O. Hamdaoui, Chapter 19 - Galvano-Fenton process, in: O. Hamdaoui (Ed.), *Innov. Hybrid Adv. Oxid. Process. Water Treat.*, Elsevier, 2025: pp. 473–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14100-3.00019-3>.
- [140] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, Kinetic pathways of iron electrode transformations in Galvano-Fenton process: A mechanistic investigation of in-situ catalyst formation and regeneration, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 116 (2020) 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.026>.

- [141] K. Kerboua, O. Hamdaoui, N. Haddour, A. Alghyamah, Simultaneous Galvanic Generation of  $\text{Fe}^{2+}$  Catalyst and Spontaneous Energy Release in the Galvano-Fenton Technique: A Numerical Investigation of Phenol's Oxidation and Energy Production and Saving, *Catalysts* 11 (2021) 943. <https://doi.org/10.3390/catal11080943>.
- [142] I. Gasmi, N. Haddour, O. Hamdaoui, K. Kerboua, A. Alghyamah, F. Buret, A Novel Energy-from-Waste Approach for Electrical Energy Production by Galvano-Fenton Process, *Molecules* 26 (2021) 4013. <https://doi.org/10.3390/molecules26134013>.
- [143] A.G. Alcalá-Delgado, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, R.M. Fuentes-Rivas, F. Ureña-Núñez, Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems, *J. Water Process Eng.* 22 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.001>.
- [144] A. Abdelhay, I. Jum'h, A. Albsoul, D. Abu Arideh, B. Qatanani, Performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents, *Water Reuse* 11 (2020) 110–121. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.064>.
- [145] H. Afanga, H. Zazou, F.E. Titchou, J.E. Gaayda, F. Sopaj, R.A. Akbour, M. Hamdani, Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD /carbon felt cell, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104498. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104498>.
- [146] A. Katsoni, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos, Sequential treatment of diluted olive pomace leachate by digestion in a pilot scale UASB reactor and BDD electrochemical oxidation, *Water Res.* 57 (2014) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.010>.
- [147] S.E. Aggadi, N. Loudiyi, A. Chadil, O. Cherkaoui, A.E. Hourch, Electrochemical oxidation of textile azo dye reactive orange 16 on the Platinum electrode, *Mediterr. J. Chem.* 10 (2020) 82–89. <https://doi.org/10.13171/mjc10102001311108sea>.
- [148] R.M. Belal, M.A. Zayed, R.M. El-Sherif, N.A.A. Ghany, Electrochemical Degradation and Degree of Mineralization of the BY28 Dye in a Supporting Electrolyte Mixture Using an Expanded Dimensionally Stable Anode, *Electrocatalysis* 13 (2022) 26–36. <https://doi.org/10.1007/s12678-021-00680-9>.
- [149] S. Tabti, A. Benchettara, F. Smaili, A. Benchettara, S.E. Berrabah, Electrodeposition of lead dioxide on Fe electrode: application to the degradation of Indigo Carmine dye, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2022) 1207–1217. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01709-7>.
- [150] J. Teng, D. Liu, X. Zhang, J. Guo, PANI coated NiMoOP nanoarrays as efficient electrocatalyst for oxygen evolution, *J. Electroanal. Chem.* 908 (2022) 116129. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116129>.
- [151] N. Rabaaoui, M.E.K. Saad, Y. Moussaoui, M.S. Allagui, A. Bedoui, E. Elaloui, Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.027>.
- [152] X. Chen, G. Chen, Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.024>.
- [153] B.R. Garza-Campos, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, E.J. Ruiz-Ruiz, Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine, *Chemosphere* 97 (2014) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.044>.

- [154] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO<sub>2</sub> Anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6816–6820. <https://doi.org/10.1021/ie8001292>.
- [155] Y. Yao, K. Zhu, Y. Liu, Q. Liu, L. Huang, Effect of Persulfate Activation by Electrogenated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Anodic Oxidation on the Color Removal of Dye Solutions at Pt and BDD Anodes, *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 19 (2022) 15688. <https://doi.org/10.3390/ijerph192315688>.
- [156] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.017>.
- [157] D. Miao, Z. Li, Y. Chen, G. Liu, Z. Deng, Y. Yu, S. Li, K. Zhou, L. Ma, Q. Wei, Preparation of macro-porous 3D boron-doped diamond electrode with surface micro structure regulation to enhance electrochemical degradation performance, *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132366>.
- [158] W. Yang, J. Tan, Y. Chen, Z. Li, F. Liu, H. Long, Q. Wei, L. Liu, L. Ma, K. Zhou, Z. Yu, Relationship between substrate type and BDD electrode structure, performance and antibiotic tetracycline mineralization, *J. Alloys Compd.* 890 (2022) 161760. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161760>.

## **Chapitre II**

# **Dégradation électrochimique du méthyle violet 2B par une anode en diamant dopé au bore (BDD)**

## Chapitre II: Dégradation électrochimique du méthyle violet 2B par une anode en diamant dopé au bore (BDD)

### Introduction

Les POA se révèlent être une approche particulièrement efficace et prometteuse pour surmonter les limitations des méthodes conventionnelles. Cette famille regroupe un certain nombre de procédés tels que le procédé Fenton, l'électro-Fenton, et le photo-Fenton [1-3], ainsi que l'oxydation électrochimique[4]. Ces procédés constituent des technologies avancées de traitement des eaux usées, particulièrement efficaces pour l'élimination de composés récalcitrants tels que les colorants, les pesticides ou divers micropolluants organiques. Leur principe repose sur l'application d'un courant électrique à la surface d'une anode de haute tension d'oxygène, induisant l'oxydation de l'eau (Équation II.1 et II.2) et la formation d'espèces oxydantes hautement réactives adsorbées à la surface d'anode, principalement les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), capables de minéraliser une large gamme de polluants organiques.

En milieu acide :



Hydrolyse en milieu basique :



Cette approche permet de limiter, voire d'éviter, l'utilisation massive de réactifs chimiques. L'oxydation se distingue des autres procédés par sa grande efficacité, son coût relativement réduit, sa simplicité opérationnelle ainsi que la faible quantité de boues générées, ce qui en fait une alternative prometteuse et durable pour la dépollution des effluents aqueux [5].

Le principal défi associé à l'oxydation réside dans le choix d'une anode présentant à la fois un potentiel élevé et une grande stabilité chimique, conditions indispensables pour la génération d'espèces oxydantes puissantes, principalement les radicaux hydroxyles. Ces derniers, caractérisés par leur nature non sélective et leur potentiel standard d'oxydoréduction

élevé ( $E^\circ = 2,81 \text{ V/ENH}$ ), confèrent au procédé une grande efficacité pour le traitement des eaux polluées. D'autres critères doivent également être pris en considération lors de la sélection d'une anode : sa résistance en milieu fortement acide, sa durabilité, une surtension élevée vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène, ainsi que sa longévité en conditions électrolytiques sévères [4–7].

L'anode la plus couramment utilisée dans le cadre de l'oxydation électrochimique pour l'élimination de polluants organiques présents dans les effluents industriels est le diamant dopé au bore (BDD). Cette prédominance s'explique par ses propriétés particulières qui répondent aux critères essentiels : une large fenêtre de potentiel électrochimique, une inertie chimique exceptionnelle et une surtension élevée vis-à-vis de l'évolution de l'oxygène, ce qui freine les réactions parasites responsables de la consommation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et de l'énergie du système et favorise la génération appropriée de  $\bullet\text{OH}$ . Le BDD assure donc une efficacité accrue de dégradation d'un large éventail de contaminants [6,8,9].

Dans ce contexte, nous avons examiné l'élimination électrochimique d'un colorant cationique, le triphénylméthane Méthyle 2B (VM2B) en utilisant une anode en diamant dopé au bore (BDD). L'influence des principaux paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé a été étudiée de manière systématique, notamment la densité de courant appliquée, la concentration de l'électrolyte support, le pH initial, la température, l'ajout de NaCl, le débit de circulation ainsi que la concentration initiale en MV2B.

La consommation énergétique a également été suivie tout au long du traitement afin d'évaluer la durabilité globale du procédé. De plus, la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) a été analysée, apportant des éléments clés pour le développement de ces méthodes électrochimiques avancées dédiées à l'élimination des colorants cationiques des effluents industriels.

## II.1 Matériel et méthodes

### II.1.1 Produits chimiques

Le violet de méthyle 2B, connu sous le nom de Basic Violet 2 (C.I. 42535), a été obtenu auprès de Sigma Aldrich. Il se présente sous forme de poudre de couleur variant du vert clair au vert foncé, avec une formule moléculaire  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$ , une masse molaire de  $393,9 \text{ g.mol}^{-1}$ , et une longueur d'onde d'absorption maximale de  $583 \text{ nm}$ .

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ont également été acquis auprès de Sigma Aldrich.

Le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ont été fournis de chez Merck KGaA.

### II.1.2 Dispositif expérimental

L'oxydation électrochimique du MV2B a été réalisée dans une cellule électrolytique à circulation (Figure II.1) présentant une capacité utile de 500 mL. La cellule est équipée d'une anode en diamant dopé au bore (BDD) et d'une cathode en acier inoxydable (AISI 304). Les deux électrodes, de forme circulaire et de surface géométrique identique ( $50 \text{ cm}^2$ ), sont fixées sur un disque porteur d'électrodes avec une distance inter-électrode maintenue à 0,5 cm afin d'optimiser le transfert ionique.

Les solutions à traiter, préparées à la concentration souhaitée en colorant cible (MV2B) et en électrolyte support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 50 mM), sont stockées dans un réservoir thermostatique ( $V=350 \text{ mL}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), puis mises en circulation à travers le réacteur électrochimique au moyen d'une pompe centrifuge assurant un débit compris entre 100 et 300 L/h. Ce dispositif permet de garantir l'homogénéité du milieu réactionnel et de limiter les phénomènes de diffusion.

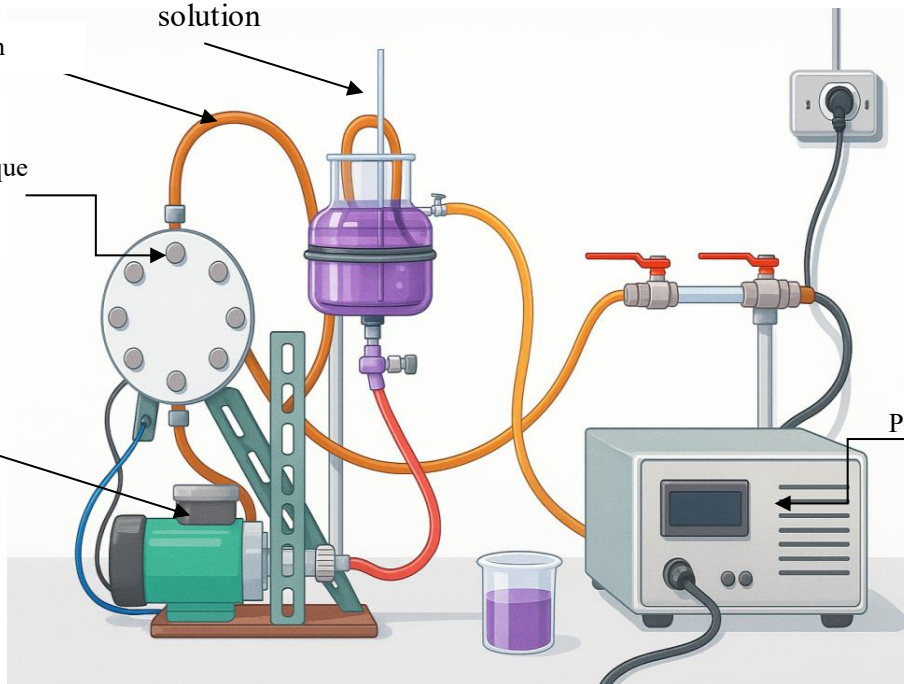
L'alimentation électrique est assurée par un potentiostat/galvanostat AMEL 2055, permettant l'application d'un courant continu entre l'anode et la cathode de la cellule électrochimique. L'électrode de travail est soigneusement nettoyée avant chaque utilisation afin de garantir la reproductibilité des résultats. Ce prétraitement consiste en une oxydation réalisée à une densité de courant de  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  pendant 30 min dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,1 M, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

solution

Conduite de circulation

Réacteur électrochimique  
(BDD/AISI 304)

Pompe centrifuge

Potentiostat/galvanostat  
AMEL 2055

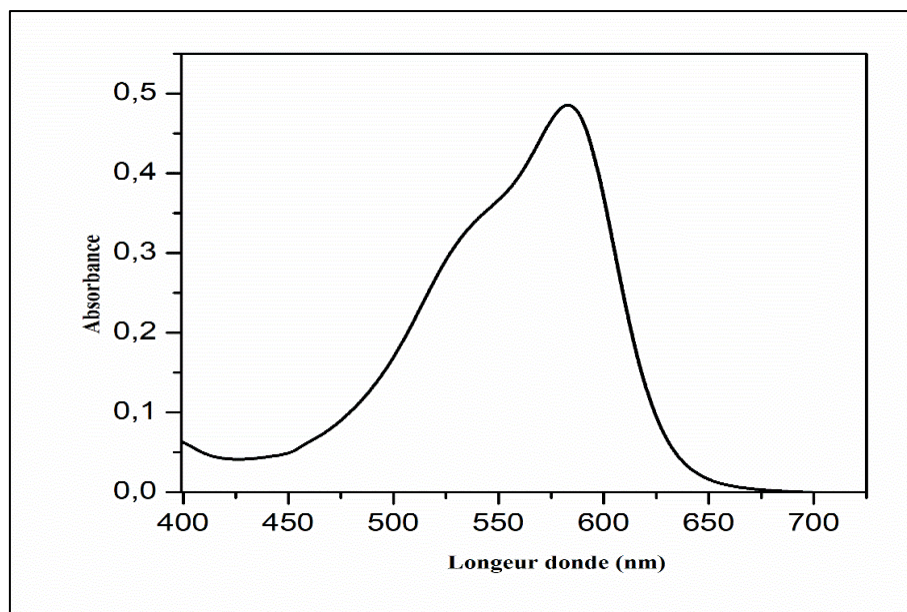
**Figure II.1:** Dispositif expérimental pour l'oxydation électrochimique du MV2B.

### II.1.3 Suivi analytique

#### II.1.3.1 Suivi de la concentration du méthyle violet par spectroscopie UV-Vis

Un balayage spectral a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible JASCO V-630, utilisant des cuves en verre de 1 cm de trajet optique, dans la gamme 400-700 nm, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du MV2B et de suivre sa concentration résiduelle lors de son traitement par oxydation sur anode en diamant dopé au bore (BDD).

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MV2B ( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ ), présenté dans la Figure II.2, révèle l'existence d'une bande d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) située à 583 nm, correspondant à la transition électronique caractéristique du groupement chromophore du colorant cible. Cette longueur d'onde a été retenue comme référence pour assurer le suivi qualitatif et quantitatif de la dégradation du MV2B au cours des expériences présentées dans cette section [10,11].



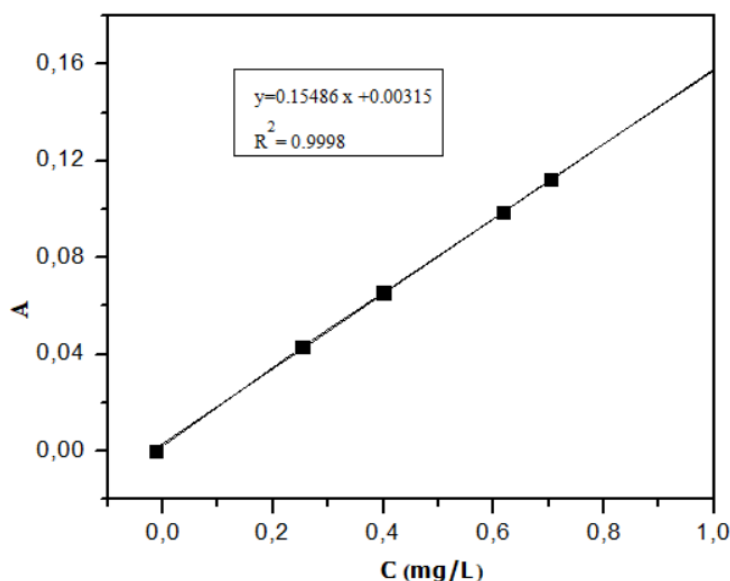
**Figure II.2:** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MV2B à pH 6,5.

Les concentrations des solutions du MV2B ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage de la Figure II.3, établie à pH 6,5 pour des concentrations du MV2B comprises entre 0,02 et 1 mg·L<sup>-1</sup>.

Conformément à la loi de Beer-Lambert, des dilutions appropriées pour les solutions concentrées ont été réalisées, afin de permettre la détermination précise des concentrations initiales et résiduelles du colorant au cours du traitement en multipliant par le facteur de dilution. Le pourcentage de décoloration est calculé à partir de l'équation (II.1) :

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :  $C_0$  représente la concentration initiale du colorant (mg·L<sup>-1</sup>) et  $C_t$  sa concentration (mg·L<sup>-1</sup>) au temps  $t$  (min).



**Figure II.3:** Courbe d'étalonnage du MV2B en solution aqueuse à pH=6,5.

### II.1.3.2 Suivi de la consommation énergétique

La consommation énergétique du système électrochimique a été évaluée par le suivi du potentiel électrochimique en fonction du courant appliqué par un potentiostat/galvanostat AMEL 2055, pendant une durée  $t$ . Elle est estimée à partir de l'équation (II.2) qui exprime l'énergie électrique consommée par unité de volume de solution à traiter[12].

$$EC = \frac{U * I * t}{3600 * V} \quad (II.2)$$

Où: EC correspond à la consommation énergétique spécifique du système (kWh/m<sup>3</sup>),  $U$  représente la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes (V),  $I$  l'intensité du courant (A),  $t$  le temps de traitement (s), et  $V$  le volume total de la solution traitée (dm<sup>3</sup>).

### II.1.4 Préparation des solutions

La solution mère du MV2B a été préparée par dissolution de la quantité appropriée de colorant dans de l'eau distillée, puis des solutions filles de différentes concentrations ont ensuite été obtenues par dilution de cette solution mère, en présence de la masse appropriée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le pH de ces solutions a été ajusté par addition d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et/ou de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1 mol/L) à l'aide d'un pH-mètre type Hanna Instrument.

### II.1.5 Démarche expérimentale

L'oxydation du MV2B sur anode en diamant dopé au bore (BDD) a été réalisée dans le réacteur électrochimique décrit précédemment (Figure II.1, section II.1.2.1), et ce, sous les conditions expérimentales suivantes :

- $[MV2B] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- $\text{pH} = 6,5$ ;
- Débit d'écoulement ( $Q$ ) = 300 L/h;
- $I = 0,25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;
- $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ;
- $T_{\text{amb}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{MV2B} = 350 \text{ mL}$ .

Le début de l'oxydation correspond à l'application du courant électrique. Des échantillons ont ensuite été prélevés à des intervalles de temps réguliers afin de mesurer l'absorbance résiduelle du MV2B. Ces prélèvements sont effectués de telle façon que le volume total prélevé ne doit pas dépasser 10 % du volume initial de la solution du MV2B afin de préserver la représentativité du milieu réactionnel.

Par ailleurs, l'évaluation de la qualité de l'eau traitée a été effectuée par mesure de l'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) avant et après dégradation d'une solution du MV2B à  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , sous les conditions optimales, à l'aide d'un spectrophotomètre Dr. Lange LASA50, conformément à la méthode décrite par Labiadh et al. [13].

## II.2 Étude cinétique

Afin de mieux comprendre les mécanismes et la cinétique de dégradation du MV2B par oxydation électrochimique sur une anode en diamant dopé au bore, l'ensemble des données expérimentales a été ajusté selon les modèles cinétiques de pseudo-ordre zéro, de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, décrits respectivement par les équations (II.3, II.4, et II.5) [14–16]:

$$C = C_0 - k_0 t \quad (\text{II.3})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (\text{II.4})$$

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = k_2 t \quad (\text{II.5})$$

Où :  $C_0$  et  $C$  désignent respectivement la concentration initiale du colorant et sa concentration à l'instant  $t$ , respectivement,  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$ , correspondent aux constantes apparentes des modèles de pseudo-ordre zéro, pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, respectivement.

## II.3 Résultats et discussion

### II.3.1 Effet des conditions opératoires

#### II.3.1.1 Effet de la densité de courant

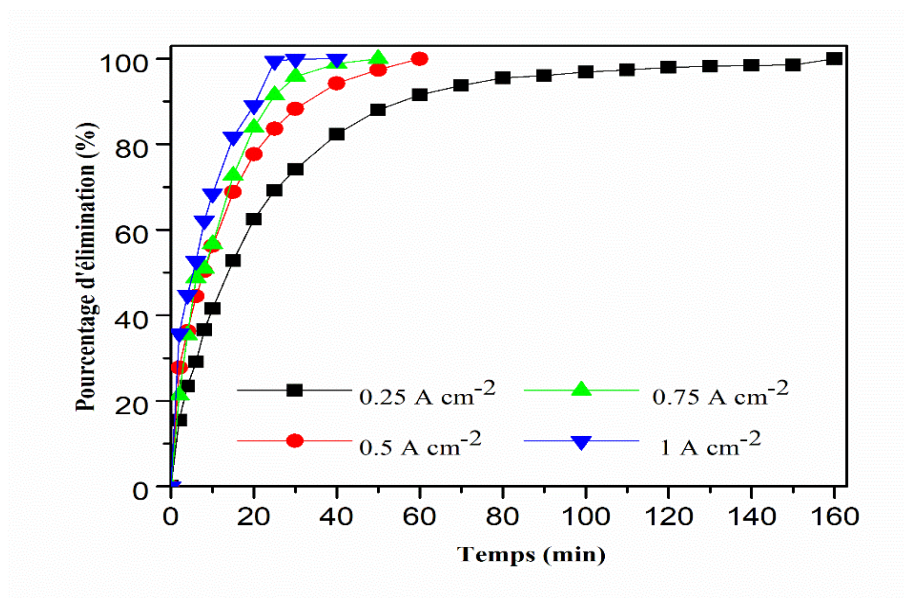
La densité de courant ( $j$ ) constitue le paramètre prépondérant dans le processus d'oxydation électrochimique destiné à la dégradation des colorants. Elle exprime la quantité de charge électrique transférée par unité de surface de l'électrode (Équation II.6) et conditionne la formation des espèces oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  générés au niveau de l'anode en diamant dopé au bore (BDD). Les travaux publiés dans la littérature [3, 23] indiquent que l'augmentation de la densité de courant favorise la génération de  $\bullet\text{OH}$  et d'autres espèces hautement réactives ; toutefois, à des valeurs trop élevées, elle entraîne également une consommation énergétique excessive. Dans cette optique, nous avons choisi de travailler avec quatre faibles densités de courant, à savoir :  $0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0,50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0,75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

$$j = I/A \quad (\text{II.6})$$

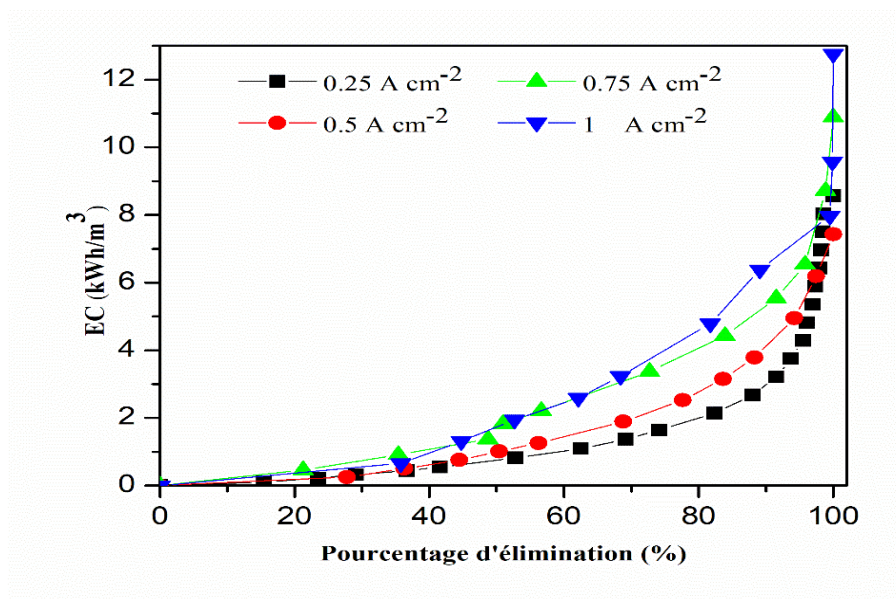
Les Figures II.4 et II.5 illustrent respectivement l'effet de la densité de courant sur l'efficacité de dégradation du MV2B ainsi que sur la consommation énergétique du procédé. Il apparaît, pour l'ensemble des densités de courant appliquées, que l'efficacité de dégradation augmente rapidement au début de la réaction puis elle se stabilise après un certain temps (temps d'équilibre) pour atteindre un palier correspondant à une efficacité d'élimination d'environ 100 %, mais avec des temps de réaction variant en fonction des densités appliquées. Ainsi, une densité de  $0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  nécessite 120 minutes pour une dégradation complète, tandis qu'une densité de  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  réduit ce temps à seulement 40 minutes. On constate également que les courbes correspondant aux densités de  $0,75$  et  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont très adjacentes, ce qui suggère qu'au-delà d'un certain seuil, l'augmentation de la densité de courant n'apporte pas de gain significatif en termes de rendement d'oxydation du

MV2B. Cependant, cette accélération de la dégradation s'accompagne d'une consommation énergétique significative (Tableau II.1), avec des valeurs respectives de 8,57 ; 7,42 ; 10,89 et 12,76 kWh/m<sup>3</sup> pour des densités de 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1 A·cm<sup>-2</sup>. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la densité de courant induit une production accrue de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) à la surface de l'anode BDD, ce qui intensifie la dégradation oxydative du MV2B et accélère sa cinétique d'oxydation, conformément aux équations (I.38-I.40) [18,19]. En revanche, à des densités de courant élevées ( $> 0,50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), des réactions parasites apparaissent, notamment l'évolution de l'oxygène (OER, Équation I.41), qui concurrence la génération de  $\bullet\text{OH}$  et réduit le rendement faradique. De plus, la recombinaison des  $\bullet\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Équations I.42, I.43) contribue à accroître la consommation énergétique sans bénéfice proportionnel en termes de minéralisation, entraînant ainsi une dépense électrique supplémentaire qui alourdit le coût global du procédé [4,20,21].

D'un point de vue pratique, une densité de courant de  $0,50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  apparaît comme la condition optimale, offrant un compromis satisfaisant entre une dégradation complète (100 % après seulement 60 minutes) et une consommation énergétique modérée ( $\sim 8 \text{ kWh/m}^3$ ). Ce compromis revêt une importance particulière pour des applications à grande échelle, où les coûts énergétiques constituent une part significative des dépenses d'exploitation.



**Figure II.4:** Influence de la densité de courant sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II.5:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation du MV2B pour différentes densités de courant.

**Tableau II.1:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de la densité de courant appliqué.

| Densité de courant ( $A \cdot cm^{-2}$ ) | 0,25 | 0,50 | 0,75  | 1     |
|------------------------------------------|------|------|-------|-------|
| EC ( $kWh/m^3$ )                         | 8,57 | 7,42 | 10,89 | 12,76 |

### II.3.1.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support

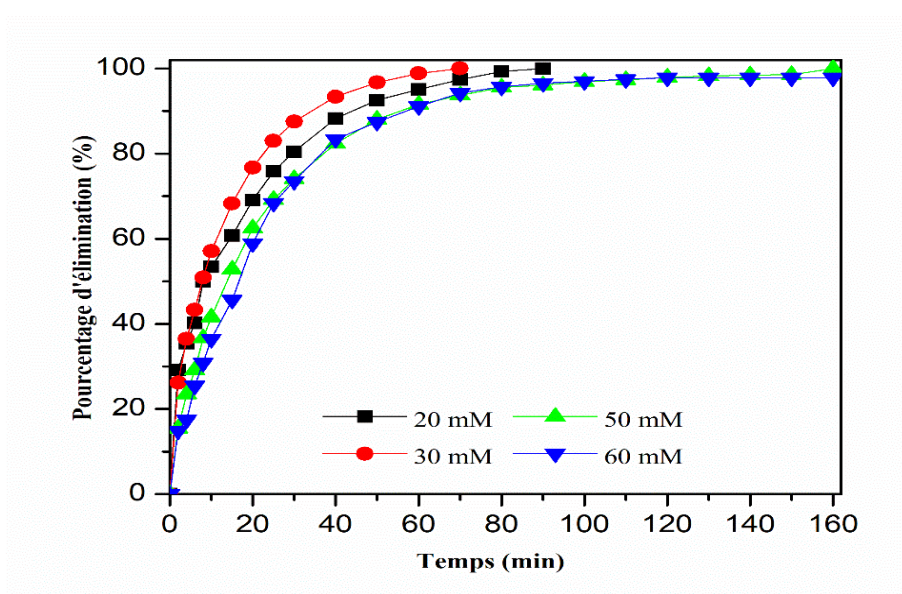
La concentration d'électrolyte support exerce une influence notable sur l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique. Plusieurs solutions électrolytiques peuvent être utilisées, notamment le sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ), l'électrolyte le plus couramment employé en raison de sa grande solubilité, de sa stabilité chimique et de sa compatibilité environnementale. Ces propriétés favorisent la génération d'espèces oxydantes puissantes, telles que le radical hydroxyle ( $\bullet OH$ ), sur des anodes à fort potentiel d'oxydation comme le diamant dopé au bore (BDD) [6,9]. Il en résulte une amélioration de l'efficacité de dégradation et une réduction de la consommation énergétique du système [4,22].

A cet effet, différentes concentrations en  $Na_2SO_4$  (20, 30, 50 et 60 mM) ont été testées pour l'étude de la dégradation du MV2B par oxydation électrochimique sur BDD. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures II.6 et II.7, ainsi que dans le Tableau II.2. Il ressort que la dégradation du MV2B est totale pour des concentrations de  $Na_2SO_4$

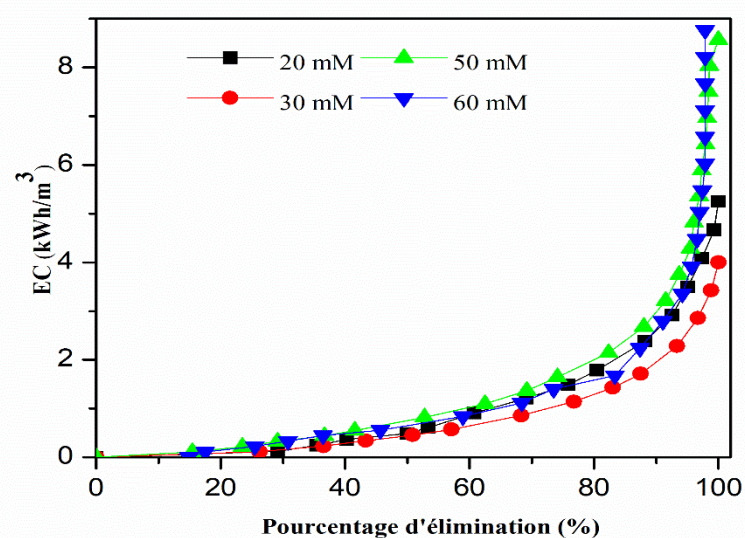
comprises entre 20 et 30 mM. Au-delà de cet intervalle, et plus particulièrement à 60 mM, l'efficacité chute sensiblement (97,85 %). Ce comportement s'explique par le fait qu'une augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (de 20 à 30 mM) favorise la formation d'ions peroxodisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) par recombinaison des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), lesquels participent à la dégradation du colorant (Équation II.7). En revanche, une concentration excessive en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\geq 30$  mM) conduit à la consommation et au piégeage des radicaux par l'excès d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , ce qui inhibe l'efficacité globale du procédé électrochimique (Équation II.8).



Parallèlement, une augmentation notable de la consommation énergétique est observée, passant de 5,24 à 8,76 kWh/m<sup>3</sup> lorsque la concentration en électrolyte support augmente de 20 à 60 mM (Tableau II.2). De plus, la dégradation complète du MV2B a été obtenue durant un temps de traitement relativement court pour une concentration de 30 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (70 minutes), alors que des durées plus longues ont été nécessaires pour 20 mM (~90 minutes) et 50 mM (~160 minutes). Cette concentration (30 mM) correspond à la consommation énergétique la plus faible (4 kWh/m<sup>3</sup>), ce qui nous permet de considérer cette valeur comme optimale pour la dégradation du MV2B par anode BDD. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nidheesh & Gandhimathi [23] et selon Rabaaoui et al. [4].



**Figure II. 6:** Influence de la concentration de l'électrolyte support sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II.7:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation du MV2B pour différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau II. 2:** Evolution de la consommation énergétique pour différentes concentrations du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

| $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mM) | 20   | 30   | 50   | 60   |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> )        | 5,25 | 4,00 | 8,57 | 8,76 |

### II.3.1.3 Effet du pH

Le pH initial du milieu réactionnel joue un rôle déterminant dans les procédés de traitement des eaux en général et dans l'oxydation électrochimique en particulier. Les études théoriques menées sur l'influence du pH rapportent des résultats variés, voire contradictoires. Rabaaoui et al. [4], ont enregistré des rendements de dégradation optimaux en milieu acide, tandis que Pacheco et al. ont mis en évidence une amélioration de l'efficacité en milieu basique [24]. À l'inverse, Xu et al. [25], ont conclu que le pH a un impact négligeable sur l'élimination des polluants organiques. Ces divergences suggèrent que l'efficacité du procédé dépend à la fois de la nature de l'électrode utilisée, du comportement du polluant cible et des caractéristiques du milieu réactionnel [6,7].

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre, la dégradation du MV2B a été étudiée dans une gamme de pH comprise entre 1 et 10. Les résultats correspondants sont exposés dans les Figures II.8 et II.9, ainsi que dans le Tableau II.3.

D'après la Figure II.8, le colorant a subi une dégradation significative sur l'ensemble de la plage de pH étudiée (pH 1-10). Les conditions acides se sont révélées les plus favorables :

pour des valeurs de pH de 1, 2, 3 et 4, l'élimination complète a été obtenue après 10, 30, 50 et 60 minutes de traitement, respectivement. À pH neutre (pH = 7), la dégradation totale est obtenue après 60 minutes de traitement. En revanche, en milieu basique (pH = 10), l'efficacité de dégradation diminue fortement, atteignant seulement 84,34 % après un temps de traitement prolongé d'environ 140 minutes.

L'efficacité élevée de dégradation du MV2B en milieu acide ( $\text{pH} \leq 4$ ) s'explique par le fait que la production de radicaux hydroxyles atteint son maximum sous ces conditions [4]. En effet, la concentration élevée en ions  $\text{H}^+$  en milieu acide agit, d'une part, comme inhibiteur de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), qui limite la disponibilité des radicaux hydroxyles et, d'autre part, ralentit la recombinaison des radicaux, conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène. Ces effets contribuent à maintenir une concentration plus élevée de  $\bullet\text{OH}$  dans le milieu réactionnel [4,26]. De plus, la faible présence d'ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) en conditions acides favorise l'oxydation directe des molécules d'eau (Équation II.9) et des ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (Équation II.10) à l'anode. Ce mécanisme favorise donc la production de radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface de l'anode BDD (physisorption) [4,27–29].



À pH neutre, la dégradation totale du MV2B nécessite un temps de réaction relativement long (60 minutes) par rapport à celui observé en milieu fortement acide (10 et 30 minutes pour pH = 1). Ces résultats sont en accord avec les travaux d'Ambauen et al. [31], lors de l'oxydation de composés ammoniums quaternaires par anode BDD, où un taux de dégradation modéré a été observé en conditions neutres. Les auteurs ont attribué ce comportement aux réactions qui concurrencent la production des  $\bullet\text{OH}$ , telles que la recombinaison radicalaire ou certaines réactions secondaires impliquant des intermédiaires.

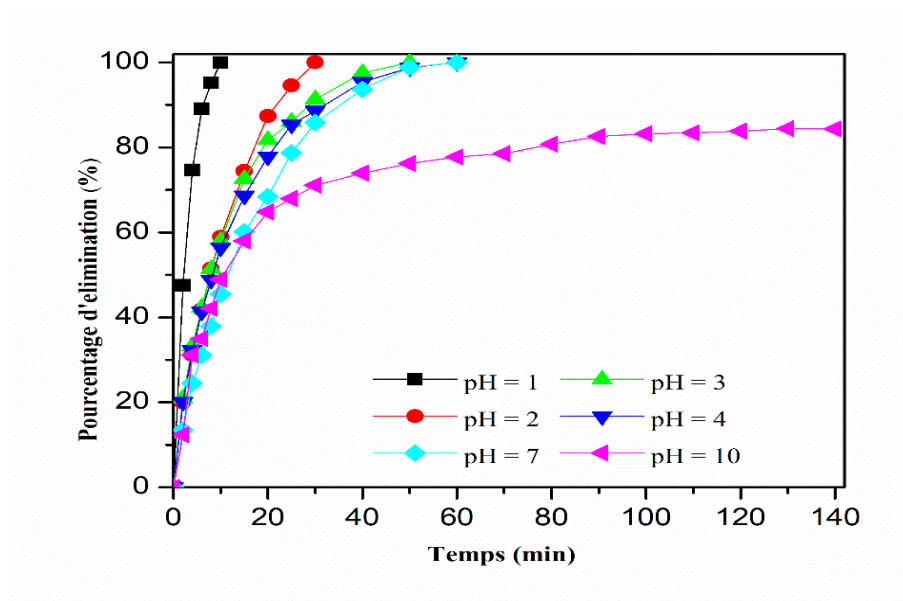
A pH alcalin, la dégradation du MV2B nécessite un temps de réaction plus long, plusieurs facteurs en sont la cause tels que :

- La compétition des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ), présents en excès, et des molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à l'interface électrode/électrolyte [4,22], limitant ainsi la formation des  $\bullet\text{OH}$ .

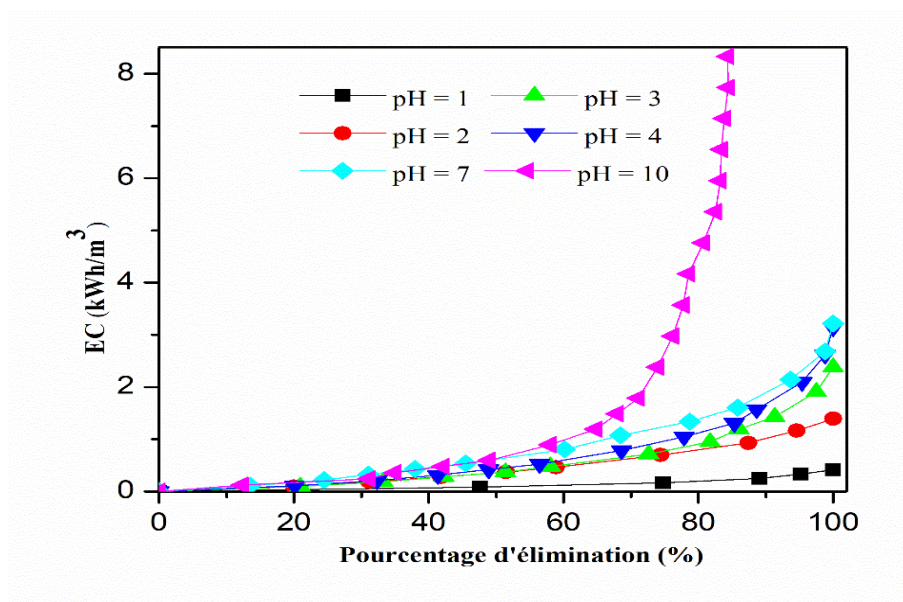
- Les réactions de polymérisation à la surface de l'anode et qui conduisent l'électrode à son potentiel de passivation [26].
- La réaction d'évolution de l'oxygène, ce qui réduit le rendement faradique et limite la génération de radicaux hydroxyles [4,6,22].

Sous un autre angle, et d'après le Tableau II.3, la consommation énergétique est minimale pour des valeurs de pH acides ( $\text{pH} \leq 3$ ), ce qui indique que les conditions acides sont favorables à la dégradation du MV2B par oxydation sur une anode BDD. Toutefois, il convient de noter que des valeurs trop basses de pH ( $1 < \text{pH} < 2$ ) peuvent accélérer la corrosion et détériorer les électrodes. Par ailleurs, les contraintes réglementaires relatives au rejet des effluents industriels imposent également des limites sur le pH et la composition chimique des eaux rejetées afin de protéger l'environnement et les organismes aquatiques. Ainsi, un pH modérément acide constitue le meilleur compromis permettant d'optimiser la production de radicaux hydroxyles tout en réduisant les effets indésirables liés à une acidité excessive. C'est pourquoi un pH de 3 a été retenu comme condition optimale pour la dégradation du MV2B par anode BDD [30,31].

De plus, comme indiqué sur le Tableau II.3 et la Figure II.9, la consommation énergétique augmente sensiblement avec le pH du milieu. Elle atteint environ 0,4166 ; 1,3928 ; 2,3809 et 3,1428 kWh/m<sup>3</sup> pour des pH de 1 à 4, respectivement. Pour un pH neutre ( $\text{pH} = 7$ ), la consommation s'élève à 3,2149 kWh/m<sup>3</sup>, tandis qu'en milieu basique ( $\text{pH} = 10$ ), elle s'élève à un niveau élevé d'environ 8,3330 kWh/m<sup>3</sup>.



**Figure II. 8:** Influence du pH sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II.9:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation pour différentes valeurs de pH.

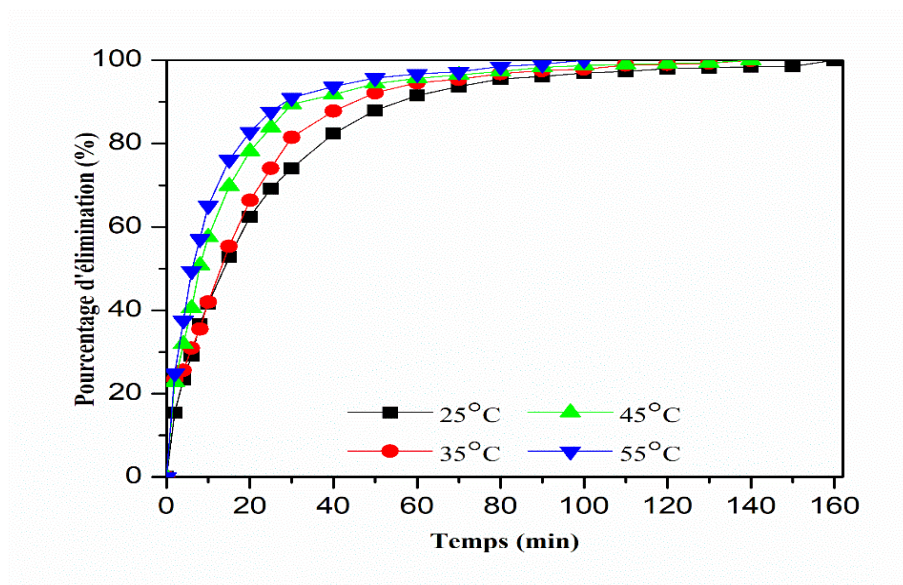
**Tableau II. 3:** Evolution de la consommation énergétique pour différentes valeurs de pH.

| pH                       | 1      | 2      | 3      | 4      | 7      | 10     |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> ) | 0,4166 | 1,3928 | 2,3809 | 3,1428 | 3,2149 | 8,3330 |

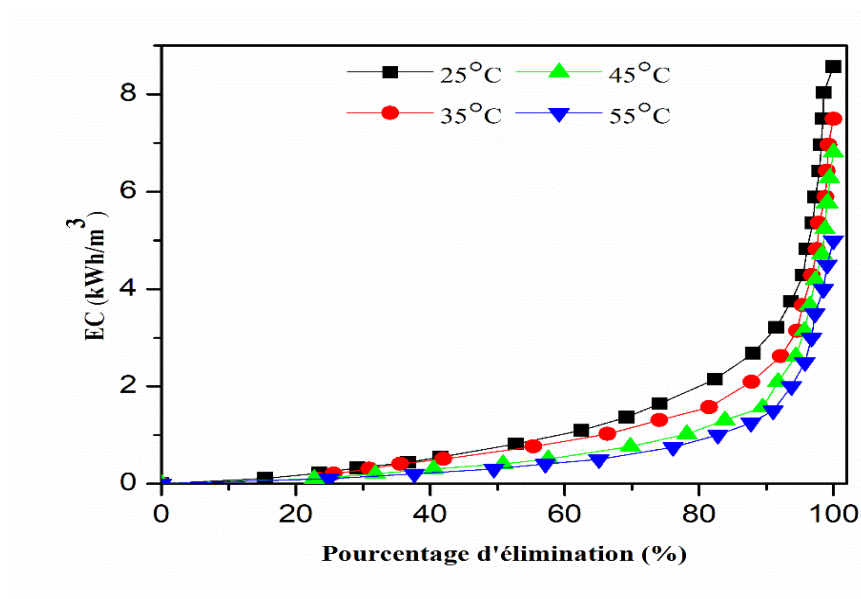
### II.3.1.4 Effet de la température

La Figure II.10 illustre l'influence de la température sur l'oxydation du MV2B, réalisée à une concentration initiale en MV2B de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et sous une densité de courant de  $0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ces résultats révèlent qu'une élévation de la température de 25 à 55 °C favorise la cinétique d'oxydation du colorant en réduisant le temps de réaction de 160 à 100 minutes. Par ailleurs, comme l'indiquent la Figure II.11 et le Tableau II.4, l'augmentation de la température du milieu entraîne une diminution notable de la consommation énergétique, ce qui réduit le coût global du procédé. Selon Elaoud et al. [32], l'élévation de la température du milieu favorise le transfert de la matière organique de la solution vers la surface de l'anode BDD, ce qui stimule sa décomposition. De plus, Li et al. [17] ont montré que l'efficacité élevée observée à haute température avec les systèmes utilisant des anodes en BDD ne résulte pas uniquement d'un transfert de masse intensifié, mais également d'une amélioration des cinétiques de dégradation, liée à une production soutenue de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), renforçant ainsi l'efficacité de dégradation du MV2B. Par ailleurs, l'électrogénération d'agents oxydants particulièrement puissants, notamment issus du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , contribue également à l'augmentation du pouvoir oxydant avec la température (Équation II.11). Enfin, la réaction de dégagement d'oxygène (OER) devient moins compétitive à haute température, en raison de la faible solubilité de l' $\text{O}_2$ , ce qui limite la perte de  $\bullet\text{OH}$  et améliore l'efficacité de la dégradation [4,32–34].





**Figure II.10:** Influence de la température de courant sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II. 11:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation pour différentes températures.

**Tableau II. 4:** Evolution de la consommation énergétique pour différentes températures.

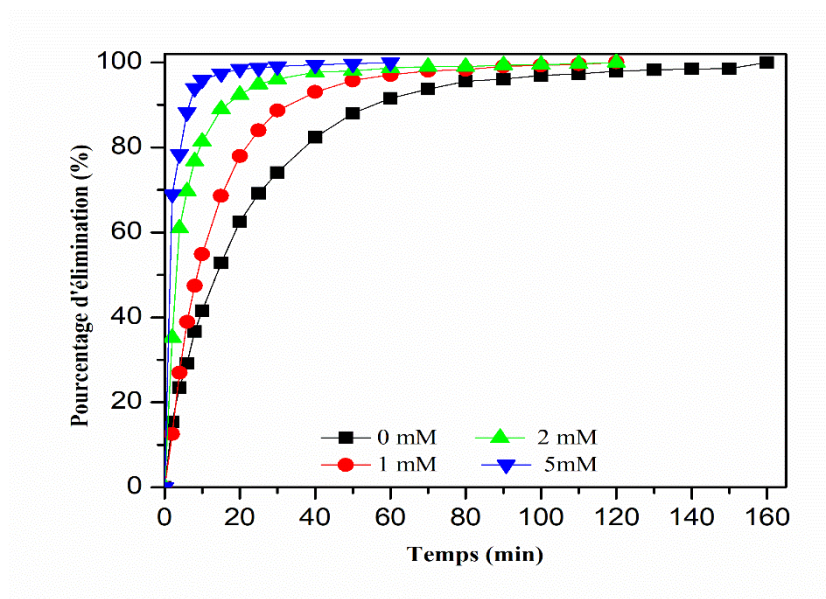
| T (°C)                   | 25     | 35  | 45     | 55 |
|--------------------------|--------|-----|--------|----|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> ) | 8,5714 | 7,5 | 6,8095 | 5  |

### II.3.1.5 Effet du NaCl

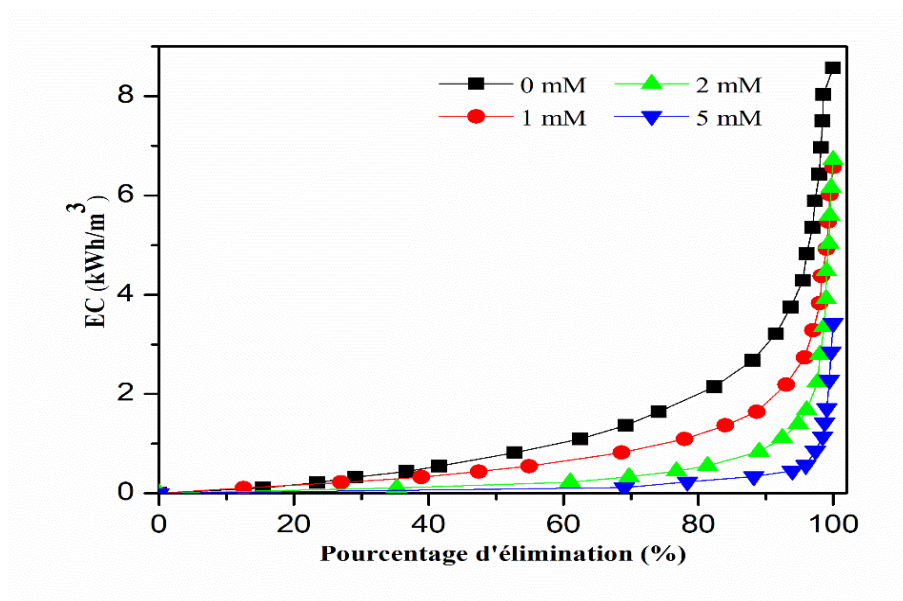
Cette section vise à étudier l'influence de l'ajout de NaCl, à des concentrations de 1, 2 et 5 mM sur l'efficacité de dégradation du MV2B. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures II.12 et II.13 et le Tableau II.5. Il apparaît clairement que l'ajout de NaCl accélère considérablement la cinétique de dégradation du MV2B, comme en témoigne la réduction du temps requis pour atteindre une dégradation complète du colorant. En effet, ce temps passe d'environ 160 minutes en l'absence de NaCl à seulement 60 minutes pour une addition de 5 mM de NaCl. De plus, cette amélioration s'accompagne d'une diminution de la consommation énergétique, passant de 8,5714 kWh/m<sup>3</sup> sans NaCl à 3,4285 kWh/m<sup>3</sup> pour une concentration de 5 mM de NaCl. Ces résultats s'expliquent par la génération de puissants oxydants secondaires à proximité de l'anode BDD lors de l'oxydation du chlore, notamment le dichlore moléculaire (Cl<sub>2</sub>, Équation II.12), lequel s'hydrolyse partiellement pour donner naissance à l'acide hypochloreux (HClO, Équation II.13) puis, selon le pH du milieu, peut se dissocier en ions hypochlorite (ClO<sup>-</sup>, Équation II.14). Ces espèces possèdent un potentiel redox élevé ( $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$ ) qui leur confère un fort pouvoir oxydant vis-à-vis des polluants organiques. Par ailleurs, contrairement aux radicaux hydroxyles (•OH), dont la durée de vie est extrêmement brève et la diffusion est limitée à l'interface électrode/électrolyte, Cl<sub>2</sub>, HClO et ClO<sup>-</sup> se distinguent par une plus grande stabilité et une capacité de diffusion élevée, ce qui favorise une attaque plus homogène et plus profonde des polluants organiques [4,35,36].



Cependant, une concentration élevée en NaCl favorise la production intensive d'espèces chlorées oxydantes, susceptibles d'interagir entre elles ou avec les molécules organiques. Ces interactions conduisent à la formation de composés organiques halogénés adsorbables (AOX), entraînant une décomposition partielle du polluant et la formation de sous-produits potentiellement toxiques. Dans ce contexte, une concentration modérée de 1 mM en NaCl s'avère efficace et optimale pour la dégradation du MV2B, permettant une élimination complète en 120 minutes de traitement [37–39].



**Figure II.12:** Influence de la concentration de NaCl sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II. 13:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation pour différentes concentrations de NaCl.

**Tableau II. 5:** Evolution de la consommation énergétique pour différentes concentrations de NaCl.

| NaCl (mM)                | 0      | 1      | 2      | 5      |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> ) | 8,5714 | 6,5714 | 6,7142 | 3,4285 |

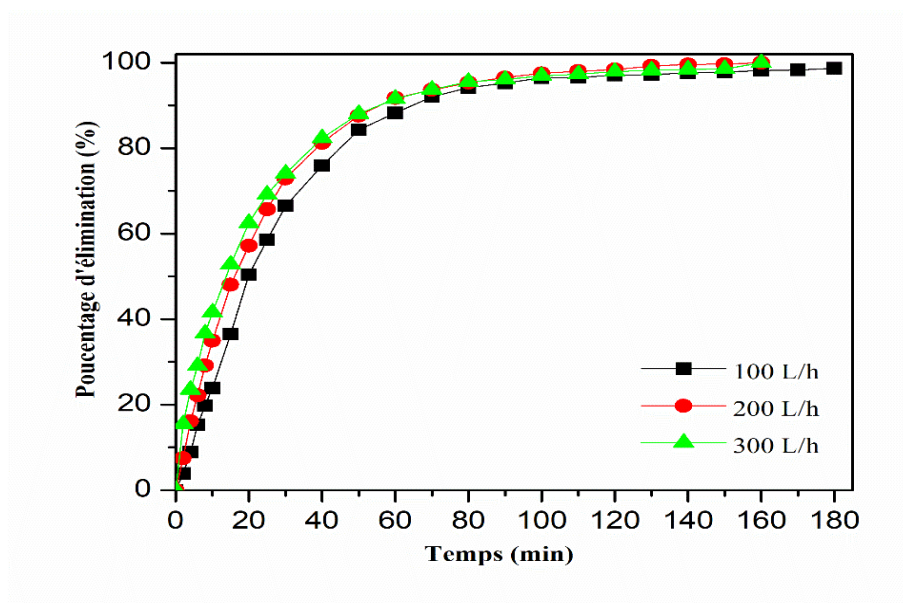
### II.3.1.6 Effet du débit

Afin d'évaluer l'influence des conditions hydrodynamiques sur la dégradation du MV2B par oxydation sur une anode en BDD, des essais ont été réalisés à trois débits, de 100, 200 et 300 L/h. Les résultats correspondants sont présentés à la Figure II.14, on constate que :

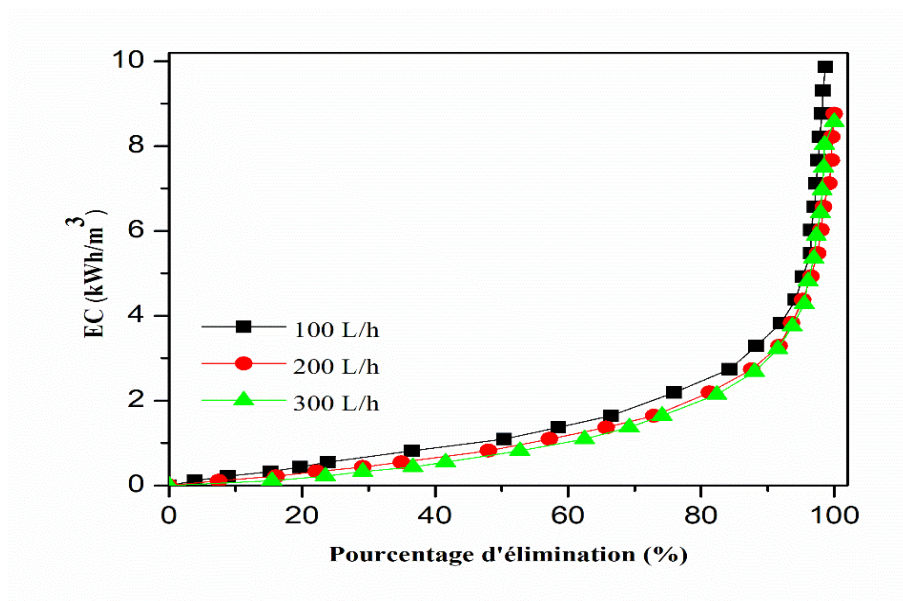
- Dans les trois cas d'étude, l'élimination du colorant est rapide au cours des premières minutes de traitement (0 à 60 min), puis une phase de stabilisation est atteinte pour des valeurs de capacité d'environ 100 % après 120 à 150 minutes. Ce qui nous permet de dire que l'augmentation du débit a une influence notable sur la cinétique réactionnelle de dégradation du MV2B, en favorisant le transfert de matière à l'interface électrode/électrolyte. Toutefois, au-delà de 120 min, l'influence du débit demeure négligeable et les courbes convergent vers une élimination totale du colorant.
- Pour un débit de 100 L/h, la cinétique de dégradation du MV2B au début de la réaction est légèrement lente comparée aux autres débits (200 et 300 L/h), la courbe correspondante est au-dessous des deux autres jusqu'à environ 80 min, ensuite elle trace le même chemin que les autres débits avec un taux de dégradation de 98,68 % après 3 heures de traitement. Ces résultats révèlent que le débit de circulation a un impact sur la cinétique mais ne modifie pas l'efficacité finale du procédé.

H. Chen et al. [40], lors de l'oxydation d'une solution de caramel sur des électrodes en BDD, ont constaté que l'augmentation du débit facilite le transport des molécules organiques vers l'anode BDD, augmentant considérablement le contact entre ces molécules et les radicaux hydroxyles générés. Ces radicaux réagissent entre eux, favorisant ainsi la dégradation du colorant conformément aux équations (I.38 – I.39), tout en réduisant les pertes et en améliorant l'efficacité globale du procédé [13].

La Figure II.15 et le Tableau II.6 révèlent que pour un débit de 100 L/h, la consommation énergétique est élevée (9,8571 kWh/m<sup>3</sup>), notamment au-delà de 80 % d'élimination. Tandis que pour les débits de 200 et 300 L/h, la consommation énergétique est quasi similaire et chute d'environ 13 % (de 9,8571 kWh/m<sup>3</sup> à 8,5714 kWh/m<sup>3</sup>) ; ces résultats indiquent qu'un débit plus important améliore l'efficacité énergétique du procédé en minimisant les pertes associées aux contraintes de transfert de matière et en optimisant l'utilisation du courant appliqué, tout en diminuant l'impact des réactions secondaires (Équations I.41- I.43), qui sont des réactions indésirables consommant de l'énergie.[41].



**Figure II.14:** Influence du débit sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



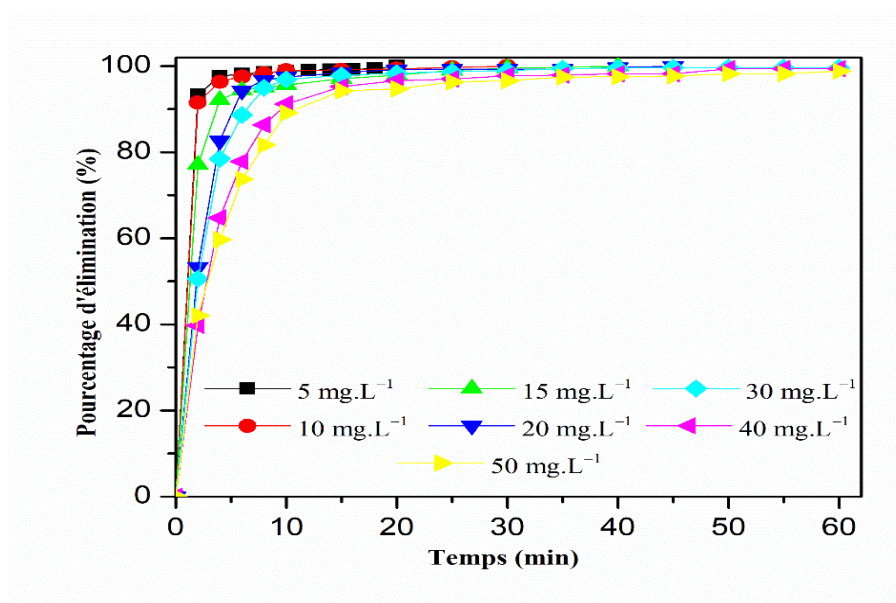
**Figure II.15:** Evolution de la consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation pour différents débits.

**Tableau II.6:** Evolution de la consommation énergétique pour différents débits.

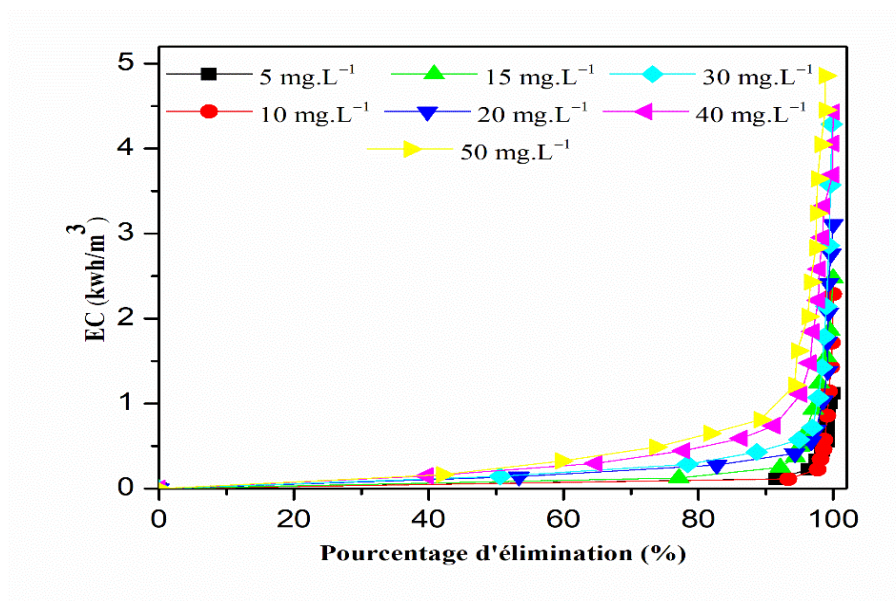
| Q (L/h)                  | 100    | 200    | 300    |
|--------------------------|--------|--------|--------|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> ) | 9,8571 | 8,7619 | 8,5714 |

### II.3.1.7 Effet de la concentration initiale en méthyle violet 2B

Les concentrations en colorants dans les effluents industriels, en particulier ceux du secteur textile, présentent une variabilité notable. Dans ce contexte, il est nécessaire d'évaluer l'influence de la concentration initiale en MV2B sur le processus de dégradation. À cet effet, la concentration en MV2B a été variée de 5 à 50 mg·L<sup>-1</sup>, dans des conditions acides (pH = 3), à température ambiante (T ≈ 25 °C), avec 30 mM d'électrolyte support (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et 1 mM de NaCl, sous une densité de courant de 0,5 A·cm<sup>-2</sup>. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures II.16 et II.17 ainsi que dans le Tableau II.7.



**Figure II. 16:** Influence de la concentrations initiales sur l'efficacité de dégradation du MV2B.



**Figure II.17:** Evolution de la Consommation énergétique en fonction de l'efficacité de dégradation pour différentes concentrations du MV2B.

D'après la Figure II.16, on remarque une décoloration totale pour des concentrations en MV2B de 5, 10, 15 et 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , avec des temps de réaction de 20, 30, 40 et 45 minutes respectivement. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en colorant entraîne une diminution de l'efficacité de décoloration, qui est de 99,68, 99,41, et 98,83 % pour des concentrations de 30, 40, et 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette diminution de l'efficacité s'explique par le fait qu'une concentration élevée implique un plus grand nombre de molécules à dégrader, alors que la quantité d'espèces oxydantes ( $\bullet\text{OH}$ ) reste approximativement constante. Ainsi, le rapport  $[\bullet\text{OH}/\text{colorant}]$  devient faible, ce qui ralentit le processus de dégradation et réduit l'efficacité globale [13,22,40].

De même, les résultats illustrés à la Figure II.17 et consignés au Tableau II.7 montrent que l'augmentation de la concentration en colorant de 5 à 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  induit une augmentation significative de la consommation énergétique d'environ 76 %. Cela peut être attribué, d'une part, au temps de traitement plus long requis pour éliminer une forte charge de colorant ( $[\text{MV2B}] \geq 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), entraînant une consommation énergétique accumulée, et, d'autre part, à la formation d'intermédiaires récalcitrants ou concurrents pour les radicaux  $\bullet\text{OH}$ , phénomène généralement observé à haute concentration [4,42].

**Tableau II.7:** Evolution de la consommation énergétique pour différentes concentrations initiales du MV2B.

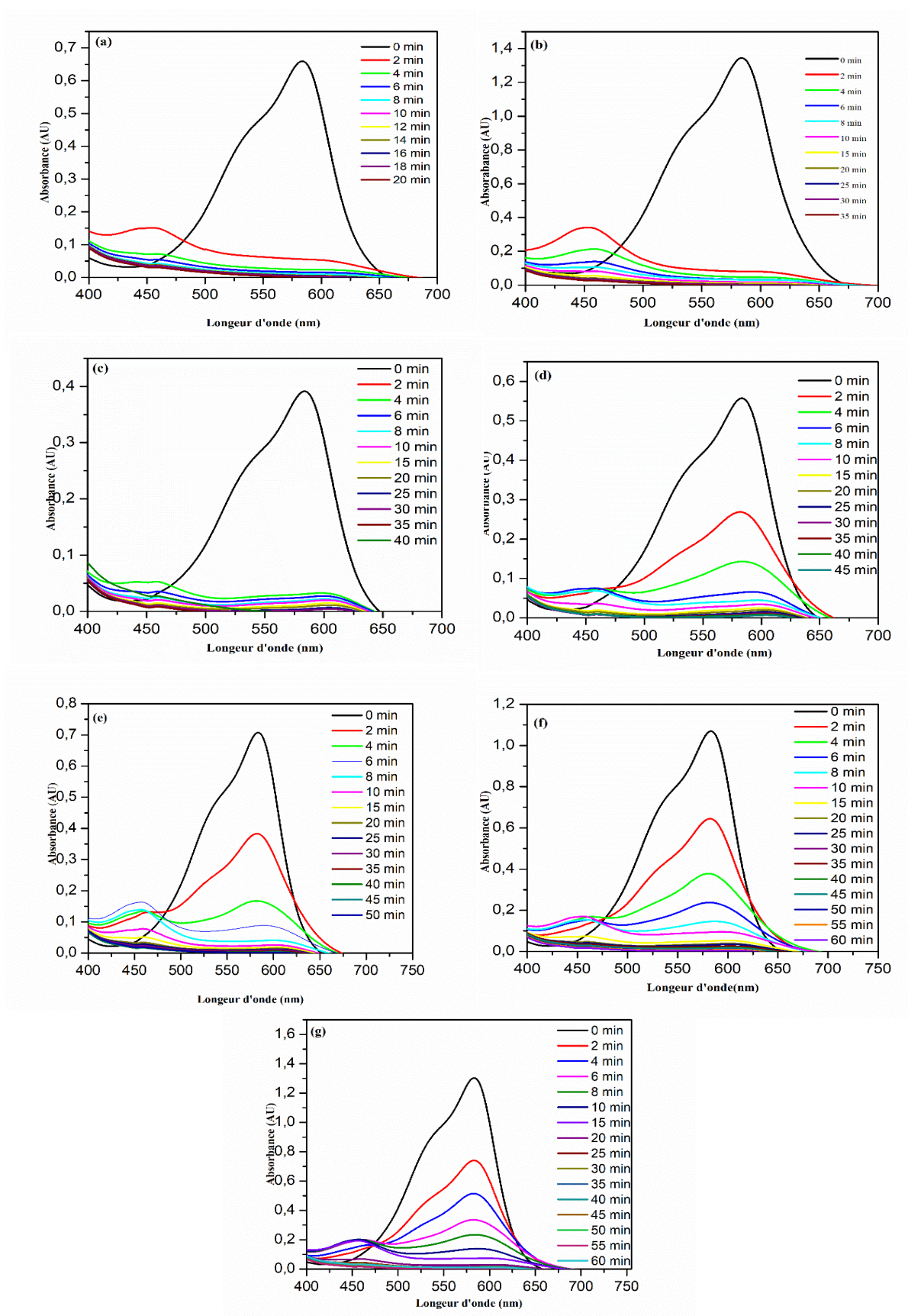
| [MV2B] (mg·L <sup>-1</sup> ) | 5    | 10   | 15   | 20   | 30   | 40   | 50   |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| EC (kWh/m <sup>3</sup> )     | 1.11 | 2.28 | 2.47 | 3.10 | 4.28 | 4.42 | 4.85 |

## II.3.2 Analyse des produits de dégradation

### II.3.2.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible

La dégradation des solutions du MV2B, préparées à des concentrations initiales comprises entre 5 et 50 mg·L<sup>-1</sup>, a été suivie par spectroscopie UV-Visible en surveillant le pic d'absorbance caractéristique du colorant à  $\lambda_{\text{max}} = 583$  nm. Comme l'illustre la Figure II.18, l'intensité de ce pic s'atténue rapidement au cours du temps de traitement, traduisant la destruction progressive des chromophores responsables de la couleur de la molécule. Pour les faibles concentrations initiales (5 à 20 mg·L<sup>-1</sup>), cette atténuation se produit de manière particulièrement marquée et conduit à la disparition quasi complète du pic après un temps relativement court (20 à 40 min). En revanche, pour des concentrations plus élevées (30 à 50 mg·L<sup>-1</sup>), l'absorbance diminue graduellement. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la charge organique, qui requiert une production plus importante d'espèces oxydantes pour aboutir à une décoloration complète. Fernandes et al. [43] ont observé un effet similaire lors de la dégradation du colorant orange 7 sur anode BDD, confirmant que le traitement des solutions colorées par une anode en BDD conduit à une haute efficacité de dégradation. Des résultats analogues ont été rapportés par Fernandes et al. [46] lors de la dégradation du colorant Orange 7 sur anode BDD, confirmant que ce type d'anode présente une efficacité remarquable pour l'élimination de divers colorants organiques, même si la cinétique de décoloration peut varier selon la concentration et la nature du polluant étudié.

L'absence de nouveaux pics d'absorbance au cours du suivi spectroscopique indique que le processus correspond à une dégradation effective du MV2B, plutôt qu'à une simple transformation en intermédiaires stables ou en sous-produits dotés de signatures spectrales distinctes. Cette observation témoigne d'une minéralisation complète ou d'une transformation avancée de la molécule, sans accumulation significative de composés intermédiaires détectables dans la plage spectrale étudiée.



**Figure II.18:** Spectres de dégradation UV-Vis du MV2B par oxydation électrochimique sur une anode en BDD, enregistrés en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (a = 5 mg · L<sup>-1</sup>; b = 10 mg · L<sup>-1</sup>; c = 15 mg · L<sup>-1</sup>; d = 20 mg · L<sup>-1</sup>; e = 30 mg · L<sup>-1</sup>; f = 40 mg · L<sup>-1</sup>; g = 50 mg · L<sup>-1</sup>).

### II.3.2.2 Analyse par mesure de l'abattement en DCO

Afin de confirmer la minéralisation d'une solution aqueuse du MV2B à  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , une analyse physico-chimique de la demande chimique en oxygène (DCO) a été réalisée sous les conditions optimales. Les résultats, présentés dans le Tableau II.8, révèlent une diminution d'environ 72 % de la DCO au cours du traitement, démontrant que l'oxydation du MV2B par une anode en BDD contribue non seulement à la décoloration de la solution en éliminant le pic caractéristique du colorant, mais améliore également la qualité de l'eau traitée, confirmant ainsi l'efficacité du système étudié et suggérant ainsi son utilisation à l'échelle industrielle [44].

**Tableau II.8:** Réduction de la DCO lors de l'oxydation électrochimique du MV2B par oxydation sur une anode en BDD.

|                                           | Avant traitement | Après traitement | Abattement |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|------------|
| DCO ( $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 680              | 190,4            | 72%        |

### II.3.3 Étude cinétique

Afin d'analyser la cinétique réactionnelle de l'élimination du MV2B par oxydation électrochimique sur une anode en BDD, nous avons ajusté les données expérimentales par les modèles cinétiques de pseudo-ordre-zéro, de pseudo-premier ordre et de pseudo-secondordre brièvement décrits dans la section II.2.

#### II.3.3.1 Principe

D'une manière générale, la variation de la concentration au cours du temps peut être décrite par la relation (II.15) :

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (\text{II.15})$$

Où C, est la concentration du MV2B et n est l'ordre de la réaction

Selon la valeur de « n », plusieurs modèles peuvent être appliqués notamment le pseudo-ordrezéro ( $n=0$ ), le pseudo-premier ordre ( $n=1$ ) et pseudo second ordre ( $n=2$ ) :

- **Modèle de pseudo-ordre zéro**

Dans le modèle cinétique de pseudo-ordrezéro, la vitesse de réaction est indépendante de la concentration des réactifs. Cela se traduit par l'équation II.16.

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (\text{II.16})$$

L'intégration de l'équation II.16 conduits à l'expression suivante :

$$C = C_0 - k_0 t \quad (\text{II.17})$$

Où :  $C_0$  et  $C$  : la concentration de la substance au début du procédé et à l'instant  $t$ , respectivement ;  $k_0$  : constante apparente du modèle de pseudo-ordre zéro.

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

La vitesse de réaction de pseudo-premier ordre est donnée par l'équation (II.18) :

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (\text{II.18})$$

La forme linéaire de cette équation est donnée par la relation (II.19)

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (\text{II.19})$$

$k_1$  : la constante apparente du modèle de pseudo-premier ordre.

- **Modèle de pseudo-second ordre**

Le modèle de pseudo-second ordre est couramment utilisé lorsque la vitesse de réaction dépend de la concentration des deux réactifs (Équation II.20).

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad (\text{II.20})$$

La linéarisation de l'équation (II.20) conduit à la relation (II.21) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (\text{II.21})$$

$k_2$  : constante apparente de modèle de pseudo-second ordre.

### II.3.3.2 Modélisation de la dégradation du MV2B en utilisant une anode BDD

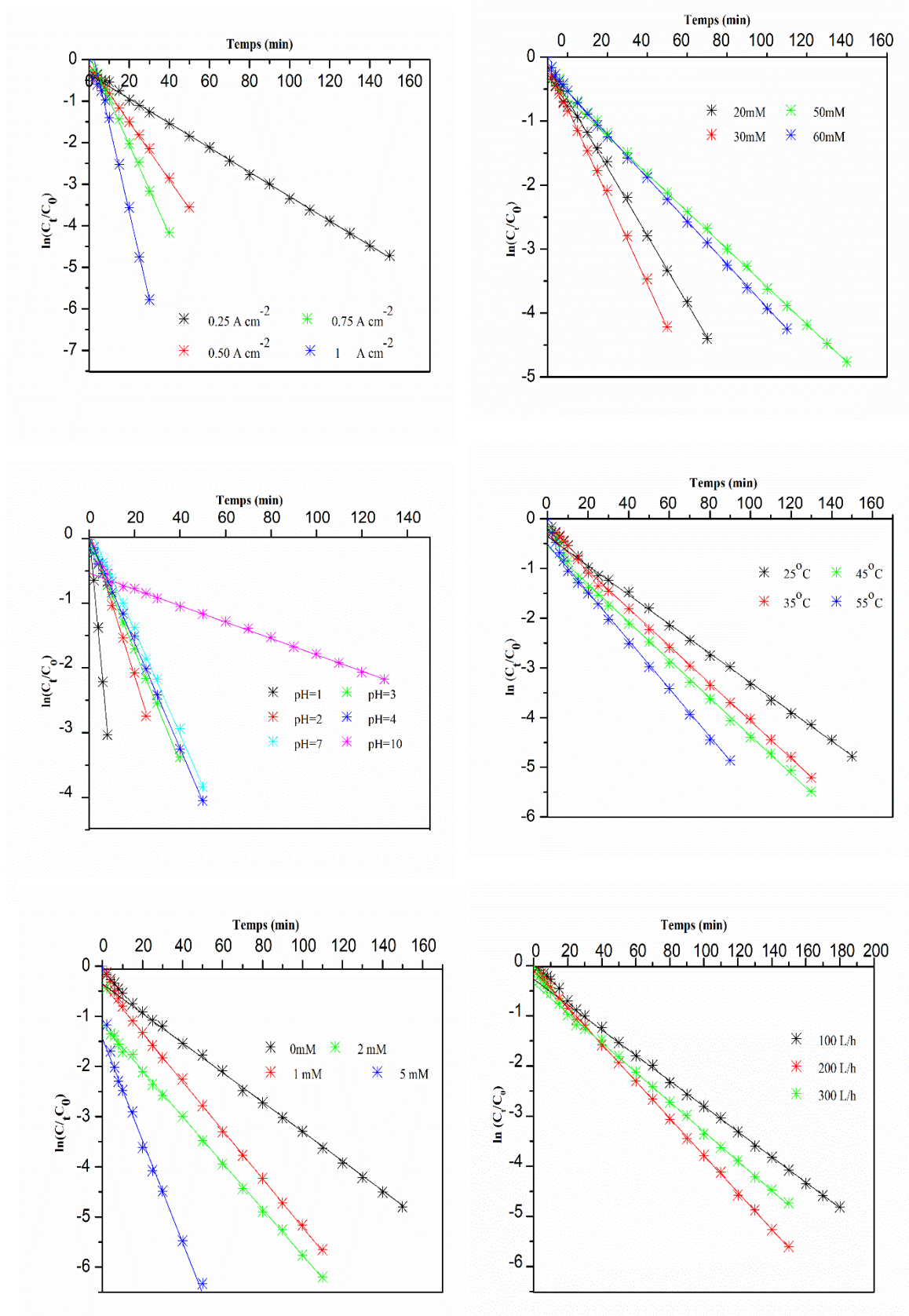
La modélisation des données expérimentales par les modèles proposés pour différentes densités de courants, concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH, températures, concentration de  $\text{NaCl}$ , débit d'écoulement et concentrations en MV2B est présentée dans le Tableau II.9. Les résultats de cette modélisation indiquent une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse déterminées varient entre 0,0140 et 0,3817  $\text{min}^{-1}$ , avec des coefficients de corrélation  $R^2$  compris entre 0,9044 et 0,9973. Ces valeurs de  $R^2$  sont supérieures à celles obtenues par les modèles de pseudo-ordre zéro et de pseudo-second ordre ( $R^2 < 0,9$ ),

confirmant le bon ajustement des résultats expérimentaux par le modèle de pseudo-premier ordre.

La Figure II.19, représentant  $\ln (C_t/C_0)$  en fonction du temps (t), illustre la linéarisation des données expérimentales selon le modèle de pseudo-premier ordre. Cette représentation, parfaitement linéaire, confirme que la dégradation du colorant par le procédé électrochimique étudié obéit à une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre.

**Tableau II.9:** Paramètres cinétiques de la dégradation du MV2B par oxydation sur une anode BDD selon les modèles cinétique de pseudo ordre-zéro, le pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre.

| Paramètre                               |      | Pseudo-ordre zéro                                |                | Pseudo-premier ordre          |                | Pseudo-deuxième ordre |                |
|-----------------------------------------|------|--------------------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|
|                                         |      | $k_0$<br>(mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $k_1$<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $k_2$ (L/mol·min)     | R <sup>2</sup> |
| I (A·cm <sup>-2</sup> )                 | 0,25 | 0,0249                                           | 0,6963         | 0,0306                        | 0,9763         | 0,860                 | 0,9285         |
|                                         | 0,50 | 11,0650                                          | 0,7762         | 0,0694                        | 0,992          | 0,1216                | 0,7773         |
|                                         | 0,75 | 8,5610                                           | 0,7825         | 0,1079                        | 0,9869         | 0,3225                | 0,6607         |
|                                         | 1    | 7,7639                                           | 0,7639         | 0,2095                        | 0,9951         | 4,1888                | 0,5196         |
| [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mM) | 20   | 0,0439                                           | 0,7614         | 0,0531                        | 0,9771         | 0,0820                | 0,8110         |
|                                         | 30   | 0,0588                                           | 0,7463         | 0,0688                        | 0,9934         | 0,2050                | 0,6688         |
|                                         | 50   | 0,0249                                           | 0,6963         | 0,0306                        | 0,9763         | 0,0860                | 0,9285         |
|                                         | 60   | 0,3360                                           | 0,7511         | 0,0338                        | 0,9804         | 0,0727                | 0,9431         |
| [NaCl] (mM)                             | 0    | 0,0249                                           | 0,6963         | 0,0306                        | 0,9763         | 0,0860                | 0,9285         |
|                                         | 1    | 0,0320                                           | 0,6163         | 0,0484                        | 0,9790         | 0,2896                | 0,7838         |
|                                         | 2    | 0,0200                                           | 0,3866         | 0,0460                        | 0,9044         | 0,4361                | 0,8231         |
|                                         | 5    | 0,0320                                           | 0,2683         | 0,0140                        | 0,9523         | 1,1634                | 0,8896         |
| T (°C)                                  | 25   | 0,0249                                           | 0,6963         | 0,0306                        | 0,9763         | 0,0860                | 0,9285         |
|                                         | 35   | 0,0285                                           | 0,6896         | 0,0377                        | 0,9842         | 0,1608                | 0,8068         |
|                                         | 45   | 0,0246                                           | 0,5868         | 0,0382                        | 0,9666         | 0,2053                | 0,8333         |
|                                         | 55   | 0,0350                                           | 0,5922         | 0,0484                        | 0,9620         | 0,1769                | 0,8166         |
| Q (L/h)                                 | 100  | 0,0254                                           | 0,7139         | 0,0253                        | 0,9553         | 0,0708                | 0,9328         |
|                                         | 200  | 0,0273                                           | 0,7141         | 0,0510                        | 0,0753         | 0,1919                | 0,5811         |
|                                         | 300  | 0,0249                                           | 0,6963         | 0,0306                        | 0,9763         | 0,0860                | 0,9285         |
| pH                                      | 1    | 0,4694                                           | 0,8458         | 0,3817                        | 0,9973         | 0,4674                | 0,8273         |
|                                         | 2    | 0,1574                                           | 0,9191         | 0,1116                        | 0,9806         | 0,1178                | 0,7715         |
|                                         | 3    | 0,0907                                           | 0,7990         | 0,0862                        | 0,9899         | 0,1486                | 0,6971         |
|                                         | 4    | 0,0740                                           | 0,7784         | 0,0815                        | 0,9861         | 0,2315                | 0,6312         |
|                                         | 7    | 0,0811                                           | 0,8545         | 0,0801                        | 0,9590         | 0,2256                | 0,5669         |
|                                         | 10   | 0,0212                                           | 0,6181         | 0,1170                        | 0,9117         | 0,0079                | 0,9425         |



**Figure II. 19:** Modélisation des données cinétiques de l'oxydation électrochimique du MV2B selon le modèle de pseudo-premier ordre.

### II.3.3.3 Détermination de l'énergie d'activation

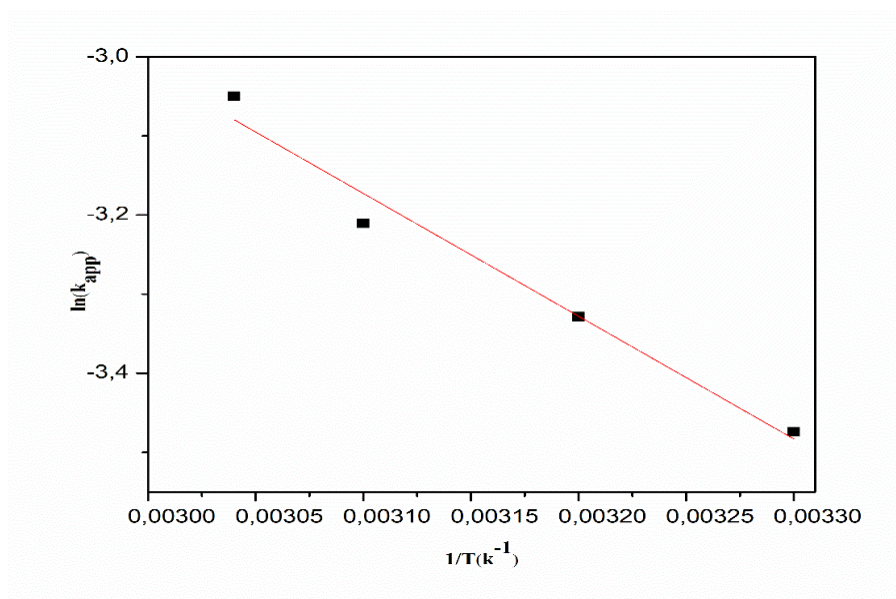
Afin de mieux élucider les mécanismes réactionnels et les transformations physiques mises en jeu, il est essentiel de déterminer l'énergie d'activation de notre système et pour ce faire les équations d'Arrhenius (Équation II.22, et II.23) ont été utilisées.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II.22})$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.23})$$

Où : A représente le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence) ;  $E_a$  : l'énergie d'activation (J/mol) ; R : la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ; et T : la température absolue de la réaction (K).

L'énergie d'activation du système peut être évaluée à partir de la forme linéaire de l'équation d'Arrhenius (Équation II.23), en représentant ( $\ln(k)$ ) en fonction de ( $1/T$ ). Cette linéarisation de l'équation d'Arrhenius permet d'estimer l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite obtenue (voir Figure II.20), et qui correspond à ( $-E_a/R$ ). L'énergie d'activation est estimée à environ  $11,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Par ailleurs, une température ambiante de  $25^\circ\text{C}$  est suffisante pour atteindre une dégradation complète du MV2B, rendant l'augmentation de la température inutile ; celle-ci nécessiterait un apport calorifique supplémentaire au système, entraînant ainsi des coûts accrus. Par conséquent, le choix d'une température ambiante est considéré comme optimal pour nos études de dégradation du MV2B sur une anode BDD [14,45].



**Figure II.20:** Diagramme d'Arrhenius du système d'oxydation sur anode BDD : représentation de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'oxydation électrochimique du MV2B en solution aqueuse sur une anode en BDD a été étudiée. L'analyse des résultats obtenus sous différentes conditions opératoires a permis de démontrer que :

- La dégradation du MV2B a été efficacement assurée par oxydation électrochimique sur une anode en diamant dopé au bore (BDD). Une élimination totale (100 %) a été obtenue pour des concentrations initiales comprises entre 5 et 20  $mg \cdot L^{-1}$ , tandis que des taux de dégradation de 99,68 %, 99,41 % et 98,83 % ont été enregistrés pour des concentrations de 30, 40 et 50  $mg \cdot L^{-1}$ , respectivement. Ces résultats illustrent la robustesse du procédé étudié.
- L'augmentation de la température, du débit de circulation, de la concentration de NaCl ainsi que de la concentration de l'électrolyte support favorise la dégradation du MV2B. En revanche, une meilleure efficacité a été enregistrée avec la diminution de la concentration du colorant cible en pH acide.
- L'énergie d'activation apparente, estimée à environ 11,49  $kJ \cdot mol^{-1}$ , suggère que le processus d'oxydation via l'anode BDD est principalement gouverné par le transport de masse.

- La diminution d'environ 72 % de la demande chimique en oxygène (DCO) confirme la minéralisation du MV2B par le présent procédé, offrant ainsi une alternative attrayante et efficace pour le traitement des effluents industriels.

## Références bibliographiques

- [1] H. Zazou, Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA), phdthesis, Université Paris-Est ; Université Ibn Zohr (Agadir), 2015. <https://theses.hal.science/tel-01226447> (accessed August 8, 2025).
- [2] H. Ferkous, K. Kerboua, O. Hamdaoui, Chapter 19 - Galvano-Fenton process, in: O. Hamdaoui (Ed.), *Innovative and Hybrid Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, Elsevier, 2025: pp. 473–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14100-3.00019-3>.
- [3] Adnan, A. Shah, T. Sharif, M.M. Khan, Z. ul Abidin, M. Sohail, F.M. Zada, N. Khan, F. Ali, S. Zafar, Photocatalytic Degradation of Methyl Violet and Auramine-O Dyes Using Ni/ZnO Nanocomposites for An Environmental Solution for Dye Wastewater, *Biosensors and Nanotheranostics* 3 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.25163/biosensors.319940>.
- [4] N. Rabaaoui, N.B. Hamadi, M. Cherif, A. Guesmi, W.A. El-Fattah, H. Naïli, Anodic oxidation of paraquat herbicide on BDD electrode: comparative evaluation of variable effects and degradation mechanisms, *RSC Adv.* 15 (2025) 19146–19157. <https://doi.org/10.1039/D5RA02763B>.
- [5] C.Q.-M. Gnamba, F.T.A. Appia, E.M.H. Loba, I. Sanogo, L. Ouattara, Electrochemical oxidation of amoxicillin in its pharmaceutical formulation at boron doped diamond (BDD) electrode, *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 5 (2015) 129–143. <https://doi.org/10.5599/jese.186>.
- [6] H. Afanga, H. Zazou, F.E. Titchou, J.E. Gaayda, F. Sopaj, R.A. Akbour, M. Hamdani, Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD /carbon felt cell, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104498. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104498>.
- [7] X. Chen, G. Chen, Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects, *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.024>.
- [8] A. Katsoni, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos, Sequential treatment of diluted olive pomace leachate by digestion in a pilot scale UASB reactor and BDD electrochemical oxidation, *Water Research* 57 (2014) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.010>.
- [9] A. Abdelhay, I. Jum'h, A. Albsoul, D. Abu Arideh, B. Qatanani, Performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents, *Water Reuse* 11 (2020) 110–121. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.064>.
- [10] G. Vinitha, A. Ramalingam, Spectral characteristics and nonlinear studies of methyl violet 2B dye in liquid and solid media, *Laser Phys.* 18 (2008) 37–42. <https://doi.org/10.1134/S1054660X08010076>.

- [11] A. Abdel-Galil, M.A. Assiri, I.S. Yahia, Optical analysis of methyl violet thin films/polymeric substrate for flexible organic technology, *Opt Quant Electron* 52 (2020) 377. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02491-6>.
- [12] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO<sub>2</sub> Anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6816–6820. <https://doi.org/10.1021/ie8001292>.
- [13] L. Labiadh, A. Barbucci, M.P. Carpanese, A. Gadri, S. Ammar, M. Panizza, Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO<sub>2</sub>, BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 766 (2016) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.036>.
- [14] Y. Roumila, D. Meziani, I. Belkhettab, K. Abdmeziem, M. Trari, Hydroxyapatite Fenton-like catalysis for methyl violet degradation. Effect of operating parameters and kinetic study, *J Mater Sci: Mater Electron* 34 (2023) 909. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10327-8>.
- [15] A. Boutemedjet, S. Djerad, L. Tifouti, K. Bachari, Effet de la teneur en Fe<sup>0</sup> sur l'efficacité du catalyseur Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le procédé Fenton, *Journal of Water Process Engineering* 41 (2021) 102079. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102079>.
- [16] Y. Roumila, D. Meziani, S. Debaghi, K. Abdmeziem, Degradation of Methyl Violet over Fenton-Like Hydroxyapatite Catalysts, *Kinetics and Thermodynamics Studies*, (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-569149/v1>.
- [17] W. Li, G. Liu, D. Miao, Z. Li, Y. Chen, X. Gao, T. Liu, Q. Wei, L. Ma, K. Zhou, Z. Yu, Electrochemical oxidation of Reactive Blue 19 on boron-doped diamond anode with different supporting electrolyte, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103997. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103997>.
- [18] Y. Tang, D. He, Y. Guo, W. Qu, J. Shang, L. Zhou, R. Pan, W. Dong, Electrochemical oxidative degradation of X-6G dye by boron-doped diamond anodes: Effect of operating parameters, *Chemosphere* 258 (2020) 127368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127368>.
- [19] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 627 (2009) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.017>.
- [20] D. Miao, Z. Li, Y. Chen, G. Liu, Z. Deng, Y. Yu, S. Li, K. Zhou, L. Ma, Q. Wei, Preparation of macro-porous 3D boron-doped diamond electrode with surface micro structure regulation to enhance electrochemical degradation performance, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022) 132366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132366>.
- [21] W. Yang, J. Tan, Y. Chen, Z. Li, F. Liu, H. Long, Q. Wei, L. Liu, L. Ma, K. Zhou, Z. Yu, Relationship between substrate type and BDD electrode structure, performance and antibiotic tetracycline mineralization, *Journal of Alloys and Compounds* 890 (2022) 161760. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161760>.

- [22] N. Rabaaoui, M.E.K. Saad, Y. Moussaoui, M.S. Allagui, A. Bedoui, E. Elaloui, Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Journal of Hazardous Materials* 250–251 (2013) 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.027>.
- [23] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination* 299 (2012) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>.
- [24] M.J. Pacheco, V. Santos, L. Ciriaco, A. Lopes, Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1033–1041. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.108>.
- [25] L. Xu, Z. Guo, L. Du, Anodic oxidation of azo dye C.I. Acid Red 73 by the yttrium-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes, *Front. Chem. Sci. Eng.* 7 (2013) 338–346. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-1335-4>.
- [26] Q. Dai, J. Zhou, X. Meng, D. Feng, C. Wu, J. Chen, Electrochemical oxidation of cinnamic acid with Mo modified PbO<sub>2</sub> electrode: Electrode characterization, kinetics and degradation pathway, *Chemical Engineering Journal* 289 (2016) 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.054>.
- [27] N. Ambauen, J. Muff, F. Tscheikner-Gratl, T.T. Trinh, C. Hallé, T. Meyn, Application of electrochemical oxidation in cold climate regions – Effect of temperature, pH and anode material on the degradation of Bisphenol A and the formation of disinfection by-products, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104183. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104183>.
- [28] O.T. Can, M. Bayramoglu, M. Sozbir, O. Aras, Mineralization of o-tolidine by electrooxidation with BDD, Ti/Pt and MMO anodes, *Desalination and Water Treatment* 141 (2019) 377–385. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23311>.
- [29] C.F. Zorzo, L.L. Albornoz, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, F.H. Borba, S.W. da Silva, Electrochemical oxidation for the rapid degradation of emerging contaminants: Insights into electrolytes and process parameters for phytotoxicity reduction, *Chemosphere* 377 (2025) 144363. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144363>.
- [30] L.A. Castillo-Suárez, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, M. Esparza-Soto, M.D.L.Á. Mier-Quiroga, Biodegradability index enhancement of landfill leachates using a Solar Galvanic-Fenton and Galvanic-Fenton system coupled to an anaerobic–aerobic bioreactor, *Solar Energy* 188 (2019) 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.010>.
- [31] A.G. Alcalá-Delgado, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, R.M. Fuentes-Rivas, F. Ureña-Nuñez, Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems, *Journal of Water Process Engineering* 22 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.001>.
- [32] S.C. Elaoud, M. Panizza, G. Cerisola, T. Mhiri, Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode, *Desalination* 272 (2011) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.011>.

- [33] M.B. Brahim, S. Soukrata, H.B. Ammar, Y. Samet, Study on anodic oxidation parameters for removal of pesticide imidacloprid on a modified tantalum surface by lead dioxide film., (2020). <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20203228126> (accessed July 9, 2025).
- [34] F. Liu, Z. Deng, D. Miao, W. Chen, Y. Wang, K. Zhou, L. Ma, Q. Wei, A highly stable microporous boron-doped diamond electrode etched by oxygen plasma for enhanced electrochemical ozone generation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106369. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106369>.
- [35] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>.
- [36] J.E.L. Santos, M.A. Gómez, D.C. de Moura, M. Cerro-López, M.A. Quiroz, C.A. Martínez-Huitle, Removal of herbicide 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (DNCB) from aqueous solutions by electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) and PbO<sub>2</sub> electrodes, *J Hazard Mater* 402 (2021) 123850. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123850>.
- [37] F. El-Athman, L. Zehlike, A. Kämpfe, R. Junek, H.-C. Selinka, D. Mahringer, A. Grunert, Désinfection de l'eau de piscine par traitement ozone-brome : évaluation de l'efficacité du désinfectant et de l'apparition et de la toxicité in vitro des sous-produits de désinfection bromés, *Water Research* 204 (2021) 117648. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117648>.
- [38] Y. Hao, H. Ma, F. Proietto, A. Galia, O. Scialdone, Electrochemical treatment of wastewater contaminated by organics and containing chlorides: Effect of operative parameters on the abatement of organics and the generation of chlorinated by-products, *Electrochimica Acta* 402 (2022) 139480. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139480>.
- [39] P. Saha, J. Wang, Y. Zhou, L. Carlucci, A.W. Jeremiasse, H.H.M. Rijnaarts, H. Bruning, Effect of electrolyte composition on electrochemical oxidation: Active sulfate formation, benzotriazole degradation, and chlorinated by-products distribution, *Environmental Research* 211 (2022) 113057. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113057>.
- [40] H. Chen, G. Yoshida, F.J. Andriamanohiarisoamanana, I. Ihara, Electro-oxidation combined with electro-Fenton for decolorization of caramel colorant aqueous solution using BDD electrodes, *Journal of Water Process Engineering* 47 (2022) 102672. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102672>.
- [41] D. Pangotra, L.-I. Csepei, A. Roth, V. Sieber, L. Vieira, Anodic generation of hydrogen peroxide in continuous flow, *Green Chemistry* 24 (2022) 7931–7940. <https://doi.org/10.1039/D2GC02575B>.
- [42] S. Fierro, L. Ouattara, E.H. Calderon, E. Passas-Lagos, H. Baltruschat, C. Comninellis, Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2053–2061. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.060>.

- [43] A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7, *Dyes and Pigments* 61 (2004) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.008>.
- [44] V.V. Gerasimov, I.L. Rozenfeld, Effect of temperature on the rate of corrosion of metals, *Russ Chem Bull* 6 (1957) 1192–1197. <https://doi.org/10.1007/BF01167386>.
- [45] I.-K. Kim, C.-P. Huang, P.C. Chiu, Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Water Research* 35 (2001) 4370–4378. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00176-2).

# **Chapitre III**

## **Étude de la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) par le procédé Galvano-Fenton**

## Chapitre III : Étude de la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) par le procédé Galvano-Fenton

### Introduction

Les procédés d'oxydation avancée, en particulier les procédés électrochimiques, se sont imposés comme des techniques puissantes pour l'élimination de manière quasi totale des polluants organiques persistants, grâce à leur potentiel oxydant élevé et à leur caractère non sélectif. Cependant, malgré leur efficacité, ces méthodes restent limitées par une consommation énergétique élevée et l'utilisation de matériaux coûteux, ce qui constitue un frein à leur déploiement à grande échelle[1-3].

Face à la crise énergétique mondiale et à l'inégale distribution des ressources entre les nations, la mise au point de procédés d'oxydation avancée (POA) moins énergivores et utilisant des quantités réduites de catalyseurs ferreux se révèle comme une voie de recherche stratégique et porteuse d'avenir [4]. C'est dans ce cadre que nous abordons, dans ce chapitre, l'analyse d'un procédé dérivé des POA, dénommé Galvano-Fenton (GF) breveté en 2014 par R. Kherrat et N. Haddour [5]. Ce procédé se distingue par son efficacité tout en présentant un avantage économique notable, notamment en termes de consommation énergétique et d'utilisation réduite de catalyseur ferreux. Le procédé GF repose principalement sur le couplage d'une cellule galvanique composée de deux électrodes dont une cathode en cuivre et une anode en fer. La corrosion spontanée de l'anode en fer (anode sacrificielle) alimente le milieu réactionnel par le catalyseur ferreux qui va réagir selon la réaction Fenton (Équation I.4) avec le peroxyde d'hydrogène ajouté au milieu pour produire les radicaux hydroxyles caractérisés par leurs potentiels oxydants éminents. Ce système offre en plus l'avantage de produire de l'énergie électrique grâce au flux d'électrons généré spontanément par l'oxydation du fer, et qui peut potentiellement être exploité [6-8].

Cette étude a pour but d'examiner la dégradation du méthyle violet 2B (MV2B) présent en solution aqueuse par le procédé GF ainsi que la production énergétique associée.

Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés, tels que le pH, la distance inter-électrodes, le temps d'immersion, la concentration en  $H_2O_2$ , la température et la concentration initiale en colorant. Parallèlement, une étude cinétique et thermodynamique de la dégradation du colorant a été réalisée. L'élimination de la matière organique (MV2B) dans la solution aqueuse a été suivie à travers différents indicateurs physico-chimiques (DCO, COT, DBO et

MES), afin de vérifier la minéralisation partielle ou totale du polluant cible. Enfin, les résultats obtenus ont été confrontés aux données disponibles dans la littérature.

### **III.1 Matériel et méthodes**

#### **III.1.1 Produits chimiques**

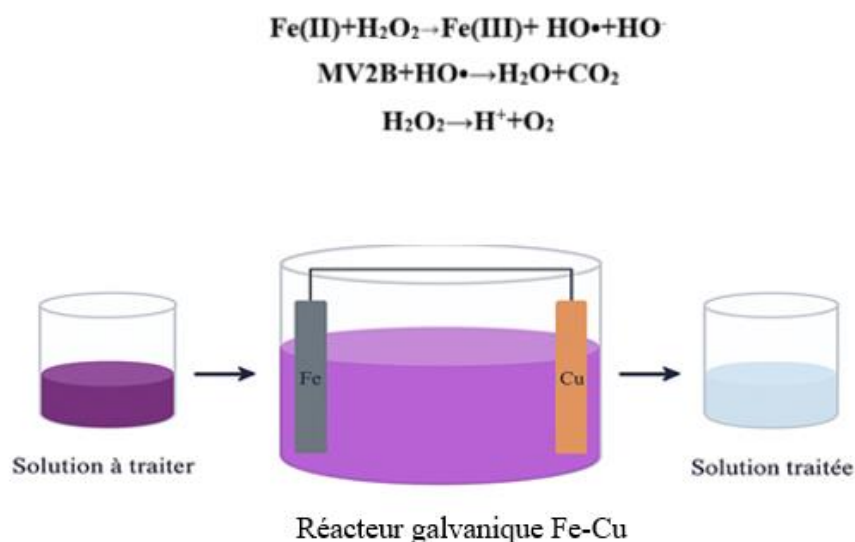
Le méthyle violet 2B, utilisé comme colorant modèle, ainsi que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et le tert-butanol ( $\geq 99\%$ ) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich.

#### **III.1.2 Dispositif expérimental**

##### **III.1.2.1 Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du colorant cible**

L'étude de la dégradation du MV2B par le procédé GF a été réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité, présentant un diamètre interne de 10,8 cm et un diamètre externe de 11,4 cm (Figure III.1).

Le montage expérimental comprend un réacteur thermostatique (thermostat Techne Tempette TE8A) de 500 mL, équipé d'une cellule galvanique à deux électrodes Fe-Cu, mesurant chacune 25 mm de longueur et 18 mm de largeur, servant respectivement d'anode et de cathode de la cellule galvanique, un agitateur mécanique, un thermomètre pour le contrôle de la température, une micropipette pour le prélèvement des échantillons et un stéréomicroscope WILD M3Z (Heerbrugg, Suisse) pour examiner les modifications de l'état de surface de l'anode sacrificielle. La hauteur d'immersion de chaque électrode est fixée à 20 mm. Il convient de noter qu'avant chaque utilisation, les électrodes sont polies mécaniquement à l'aide de papier de silicate, rincées à l'eau distillée, puis séchées à l'air.



**Figure III.1:** Dispositif expérimental du procédé Galvano-Fenton.

### III.1.2.2 Dispositif expérimental pour l'évaluation du gain énergétique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat/ZRA Gamry Interface 1010<sup>E</sup> relié à une cellule électrochimique à deux électrodes Fe-Cu, pour une vitesse de balayage de 10 mV·s<sup>-1</sup> et un potentiel allant de la tension du circuit ouvert jusqu'à une tension nulle (0 V).

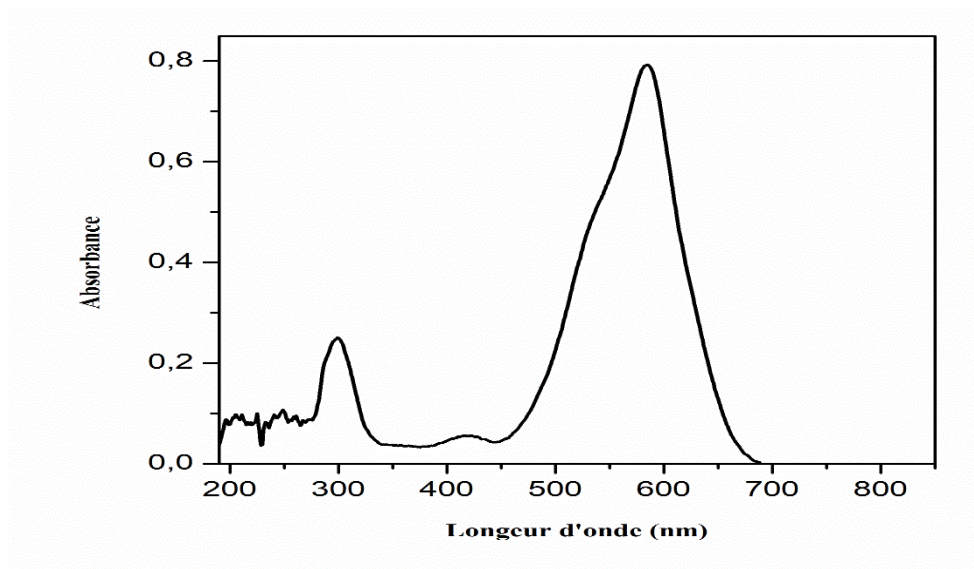
La technique proposée dans le cadre de ce travail permet la mesure du courant résultant de la corrosion spontanée de l'anode sacrificielle en fer et la puissance du procédé Galvano-Fenton (GF) en multipliant la tension par l'intensité du courant mesurée.

### III.1.3 Suivi analytique

#### III.1.3.1 Suivi analytique pour l'étude de la dégradation du colorant cible

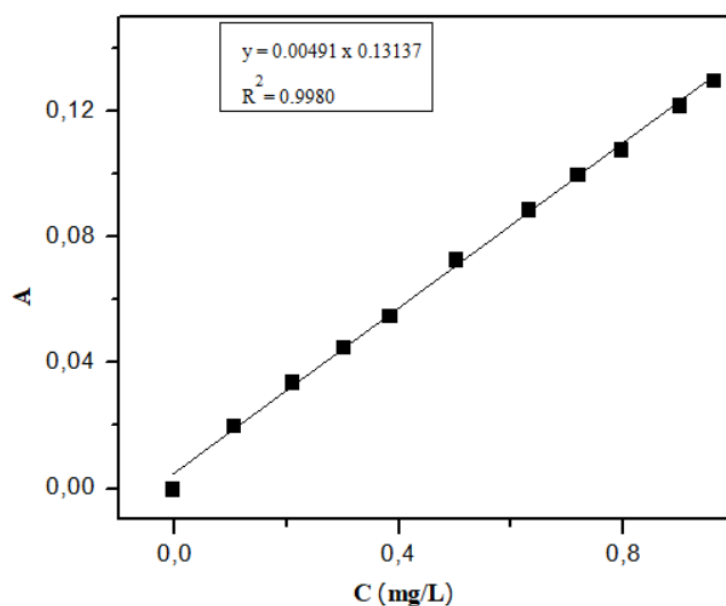
Un balayage spectral a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (BiochromLibra S6, France) utilisant des cuves en verre présentant un trajet optique de 1 cm pour une gamme de longueurs d'onde variant entre 200 et 800 nm, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du MV2B et de permettre le suivi de sa concentration résiduelle. Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MV2B (5 mg·L<sup>-1</sup>) à pH 3 est présenté dans la Figure III.2. L'analyse de ce spectre révèle la présence de deux bandes caractéristiques :

- Une première bande d'absorption située entre 250 et 350 nm, attribuée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles aromatiques phényles et des groupements amines ;
- Une seconde bande intense, localisée entre 580 et 590 nm, correspondant à la transition caractéristique du système conjugué triphénylméthane, responsable de la coloration violette du colorant [9, 10].
- 



**Figure III.2:** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du MV2B à pH 3.

Pendant le traitement, les échantillons du MV2B ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible à 584 nm, correspondant au maximum d'absorbance du colorant. La variation de la concentration a été suivie à l'aide d'une courbe d'étalonnage (Figure III.3), établie à pH 3 pour des concentrations du MV2B comprises entre 0,02 et 1 mg·L<sup>-1</sup>, conformément aux protocoles expérimentaux présentés au chapitre II, section II.1.3.1.



**Figure III.3:** Courbe d'étalonnage du MV2B en solution aqueuse à pH=3.

### III.1.3.2 Suivi analytique pour l'évaluation du gain énergétique

La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) a été employée pour étudier le comportement électrochimique à l'interface électrode/solution au cours de la dégradation du MV2B par le procédé Galvano-Fenton. Cette technique permet l'établissement des courbes de polarisation qui représentent la relation entre le courant généré et le potentiel d'électrode.

### III.1.4 Préparation des solutions

#### III.1.4.1 Préparation des solutions du colorant cible

La solution mère du MV2B a été préparée par dissolution de la quantité appropriée du colorant dans de l'eau distillée puis des solutions filles de différentes concentrations ont été obtenues par dilution de cette solution mère et ajustées au pH désiré par addition d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et/ou de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1 mol/L) à l'aide d'un pH-mètre type Hanna Instrument.

#### III.1.4.2 Préparation des solutions de peroxyde d'hydrogène

La concentration de la solution commerciale de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) a été déterminée par titrage iodométrique. Cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure ( $I^-$ ) en diiode ( $I_2$ ) sous l'action du  $H_2O_2$  selon l'équation (III.1). La diode ainsi formée se combine avec l'excès des ions iodure en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur pour former les ions triiodure ( $I_3^-$ ) conformément à l'équation (III.2) :



La formation des ions  $\text{I}_3^-$  est suivie par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [11, 12].

L'analyse de la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été effectuée en mélangeant 200  $\mu\text{L}$  de la solution à doser avec 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M)[8,13,14]. Le mélange est soigneusement agité et l'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est calculée selon l'équation III.3:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon l d} \quad (\text{III.3})$$

Où :

- A : absorbance de la solution ;
- $\epsilon$  : coefficient d'absorption des ions  $\text{I}_3^-$  à 353 nm ;
- l : longueur de la cellule (1 cm) ;
- d : facteur de dilution.

Une fois la concentration de la bouteille de  $\text{H}_2\text{O}_2$  déterminée, des dilutions ont été réalisées afin d'obtenir des solutions de peroxyde d'hydrogène à la concentration souhaitée.

### III.1.5 Démarche expérimentale

Les expériences de dégradation du MV2B par le procédé GF ont été effectuées dans le réacteur décrit précédemment (Figure III.1, section III.1.2.1), selon les conditions expérimentales suivantes :

- $[\text{MV2B}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- $\text{pH} = 3$  ;
- Temps d'immersion = 2 minutes ;
- Hauteur d'immersion = 20 mm ;
- Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{ mL}$  ;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$  ;
- Vitesse d'agitation = 200 tr/min.

Le début de chaque expérience est marqué par l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des échantillons sont ensuite prélevés à des intervalles de temps prédéfinis, pour le suivi de la concentration

résiduelle du colorant cible. La reproductibilité des résultats a été analysée par des mesures d'absorbance effectuées en triplicat, avec une précision de  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ .

L'influence des différents paramètres opératoires a été étudiée de manière systématique, en faisant varier un paramètre à la fois, tandis que les autres paramètres étaient maintenus constants.

Une mesure des paramètres physico-chimiques, notamment les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO) et la turbidité, a été effectuée avant et après chaque essai, à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Pastel UV, Secomam, Alès, France), afin d'estimer la qualité de l'eau traitée.

## **III.2 Étude cinétique**

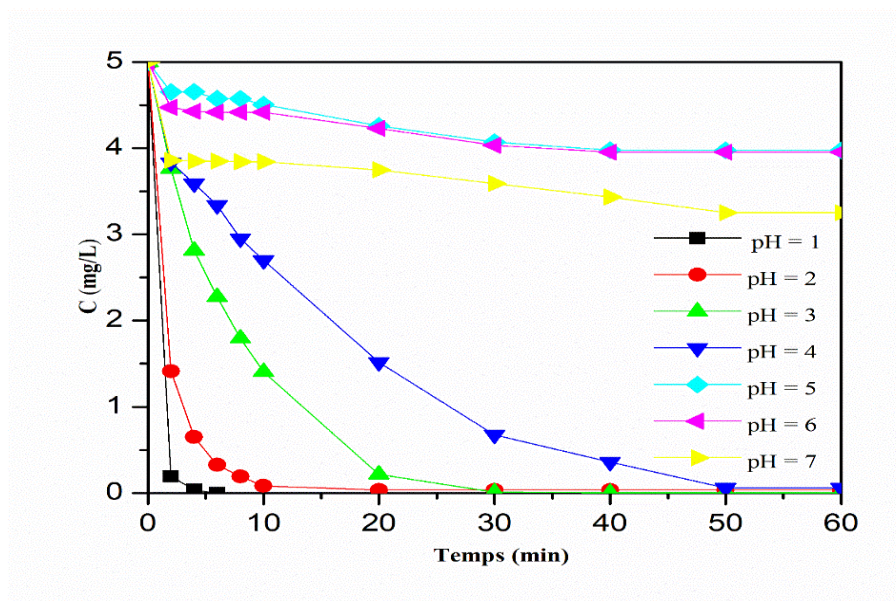
L'étude cinétique de la dégradation du MV2B par le procédé GF a été réalisée en appliquant les équations (II.3, II.4 et II.5) et en utilisant les modèles de pseudo-ordre zéro, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre présentés précédemment (chapitre II, section II.2).

## **III.3 Résultats et discussions**

### **III.3.1 Effet des conditions opératoires sur la dégradation du méthyle violet**

#### **III.3.1.1 Effet du pH initial**

Afin d'étudier l'influence du pH sur la dégradation du MV2B, des essais ont été menés pour différentes valeurs comprises entre 1 et 7. Le pH est ajusté par addition de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et/ou de  $\text{NaOH}$ , tandis que les autres paramètres expérimentaux sont maintenus constants, comme indiqué dans la section III.1.5 relative à la démarche expérimentale. L'influence du pH sur la dégradation du colorant est présentée dans la Figure III.4.



**Figure III.4:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.

D'après la Figure III.4, on remarque que la dégradation du MV2B dépend fortement du pH du milieu réactionnel. Des taux de dégradation de MV2B de 100 %, 99,29 % et 99,92 % ont été obtenus en moins de 30 min pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 3. En revanche, l'augmentation du pH dans la plage allant de 4 à 7 entraîne une diminution significative de l'efficacité de dégradation, atteignant seulement 20 %, 21 % et 35 %.

Ces résultats vont dans le même sens que ceux représentés dans la Figure III.5 qui illustre :

- la variation de la densité du courant généré en fonction du potentiel de la cellule galvanique pour différentes valeurs de pH (Figure III.5a),
- et la production énergétique en fonction de la densité du courant générée pour différents pH (Figure III.5b).

Il apparaît clairement que la densité de courant ainsi que la densité de puissance énergétique diminuent avec l'augmentation du pH. Ainsi, dans la gamme de pH comprise entre 1 et 7, les valeurs maximales de densité de courant passent de 2,46 mA à 0,59 mA, tandis que les densités maximales de puissance varient respectivement de 140 à 40  $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Ces constats révèlent l'efficacité accrue de la réaction Fenton en milieu acide. Dans ces conditions, l'oxydation rapide du fer favorise la formation de l'ion ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), catalyseur essentiel pour la génération des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), espèces hautement réactives capables de minéraliser les polluants organiques les plus tenaces. Par ailleurs, l'acidité du milieu intensifie la corrosion de l'anode sacrificielle en fer, ce qui accroît ainsi le flux

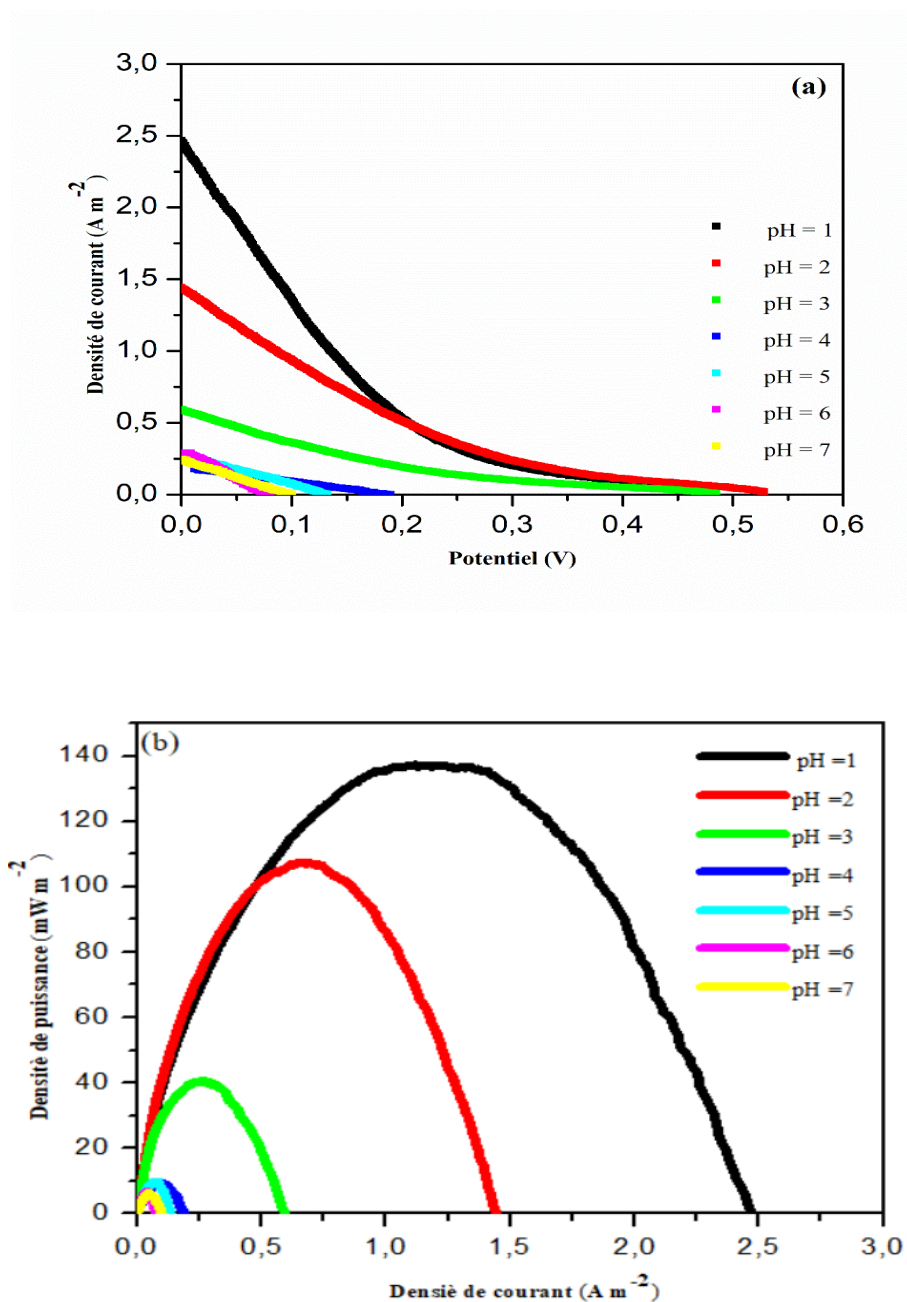
d'électrons disponible. Ce mécanisme contribue simultanément à la production d'énergie électrique et à l'augmentation du courant de corrosion généré par le procédé.

La diminution de l'efficacité de dégradation, ainsi que la baisse de la puissance électrique et du courant de corrosion observées à des pH supérieurs à 3, peuvent être attribuées à la précipitation des ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sous forme d'hydroxydes de fer ( $(\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) [15-22], limitant ainsi la disponibilité des espèces catalytiques nécessaires à la formation de radicaux hydroxyle lors de leur réaction avec le peroxyde d'hydrogène. De plus, à des pH supérieurs à 5,5, le peroxyde d'hydrogène tend à se décomposer, entraînant une perte significative de l'agent oxydant et, par conséquent, une diminution de la génération de radicaux hydroxyles, ce qui réduit davantage l'efficacité du procédé en milieu alcalin [23-25]. Ce constat est confirmé par des travaux publiés dans la littérature, lesquels indiquent que la précipitation des hydroxydes entraîne la passivation de l'anode et, par conséquent, l'épuisement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le milieu réactionnel [16, 26-30]. Par ailleurs, selon d'autres sources, les réactions de Fenton sont plus efficaces en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 4$ ), car ce domaine de pH limite la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes et prévient, à pH très acide ( $< 2$ ), les réactions de dismutation responsables de la consommation des radicaux hydroxyles [18, 31-34].

Les résultats obtenus confirment que le milieu acide favorise le fonctionnement du procédé GF, avec un pH optimal de 1. À cette valeur, la dégradation du colorant et la production d'électricité atteignent leurs niveaux maximaux. Toutefois, un pH aussi fortement acide risque d'accélérer la corrosion des électrodes de la cellule galvanique, compromettant ainsi la durabilité du système. Par ailleurs, de telles conditions sont généralement incompatibles avec les normes réglementaires encadrant les rejets des effluents industriels, ce qui limite considérablement l'applicabilité du procédé à grande échelle. Par conséquent, pour le procédé étudié, un pH modérément acide (généralement compris entre 3 et 4) est souvent recommandé afin d'optimiser la génération de radicaux hydroxyles tout en limitant les effets indésirables d'une acidité extrême [12, 16, 20, 34, 35]. En tenant compte de ces éléments, il apparaît que le meilleur compromis consiste à maintenir le pH à une valeur égale à 3.

Il a été rapporté dans la littérature que, concernant la production énergétique, des résultats similaires ont été obtenus avec des systèmes comparables à celui étudié dans le présent travail. Ainsi, Alcalá Delgado et al. [16] ont quantifié un courant d'environ 2 mA à  $\text{pH} = 3$  pour le traitement des eaux industrielles avec un système Galvano-Fenton Fe-Cu. De leur part, Lugo-Lugo et al. [20] ont utilisé des réacteurs bimétalliques Cu-Fe pour la réduction du chrome hexavalent ( $\text{Cr}(\text{VI})$ ) dans les eaux usées avec des densités de courant de 1 à 10

$\text{mA}/\text{cm}^2$  observées à  $\text{pH}=2$ . Enfin, Castillo-Suárez et al. [35] ont relevé des courants remarquables (1-10 mA et 5-20 mA) dans des conditions acides comparables pour le traitement de lixiviats via un système Galvano-Fenton solaire.

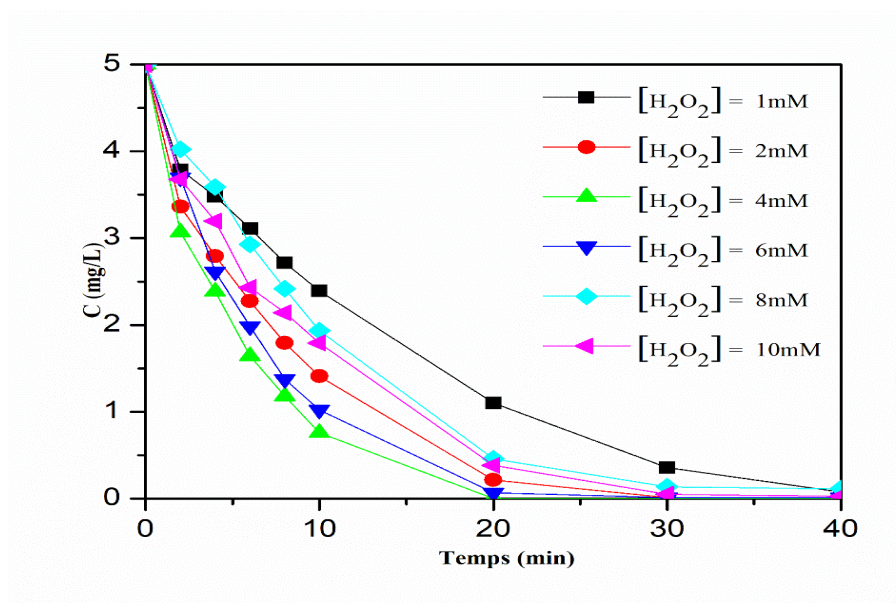


**Figure III. 5:** a) Courbes de polarisation pour différents pH ; b) Courbes de puissance du système Galvano-Fenton (Fe-Cu) à différents pH.

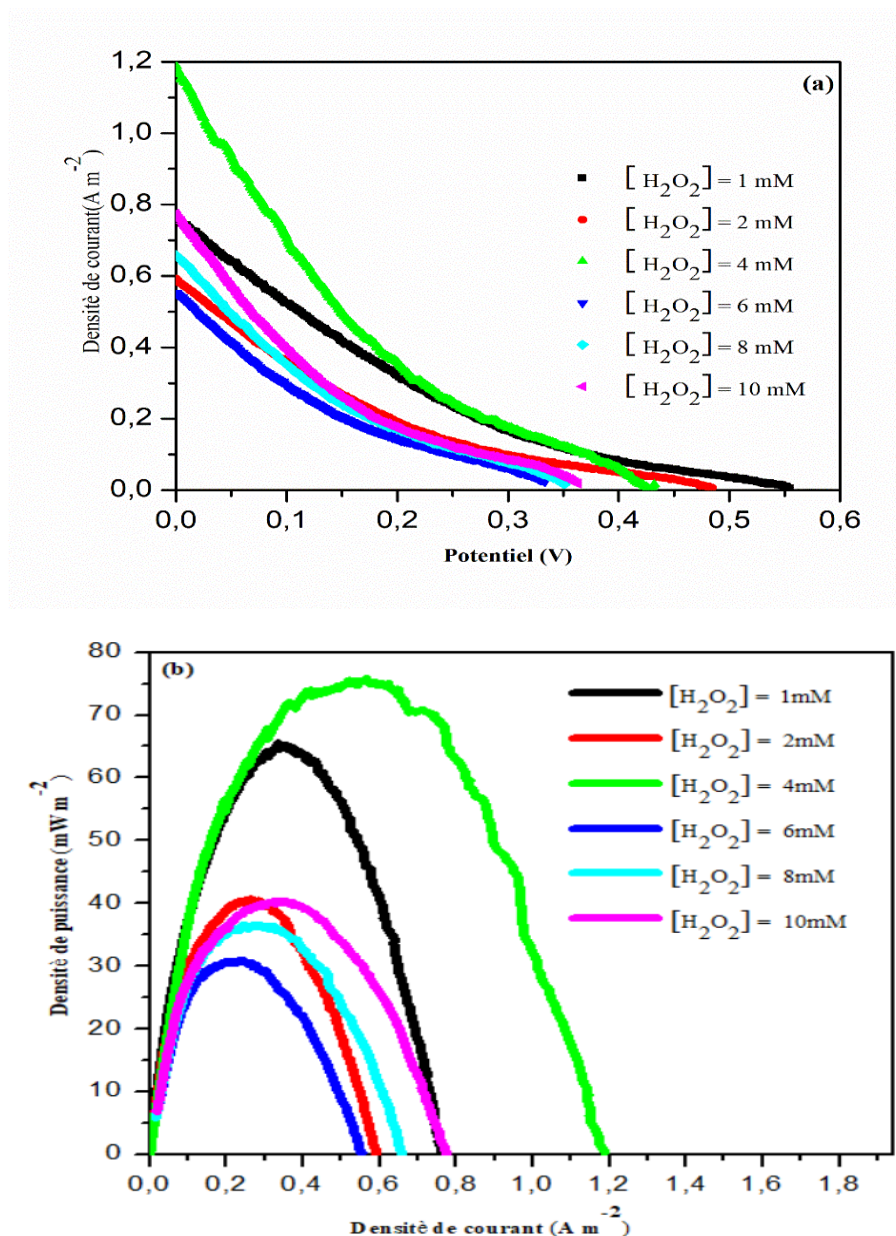
### III.3.1.2 Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Cette étude vise à déterminer la concentration optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour la dégradation du MV2B par le procédé GF. Le domaine de concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'étend de 1 mM à 10 mM. D'après

les Figures III.6 et III.7, on note que l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2 à 4 mM entraîne simultanément une amélioration des taux de dégradation du MV2B ainsi qu'une augmentation de la production d'énergie et une réduction du temps de réaction. En effet, pour une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1 mM, la dégradation totale est atteinte en 40 min, tandis qu'avec une concentration de 4 mM, ce temps est réduit à 20 min. Cela révèle que l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  accroît, comme attendu, le taux de production de radicaux hydroxyles, augmentant ainsi la probabilité de dégradation du colorant et favorisant le cycle  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , garantissant ainsi la poursuite des réactions redox indispensables au procédé de Fenton et à la réaction galvanique [17, 18, 26, 37]. En revanche, l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 4 à 10 mM a un effet négatif sur l'oxydation du MV2B. Cela peut être expliqué par le fait que l'excès de molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut piéger les radicaux hydroxyles par la formation de sous-produits indésirables selon l'équation (I.15), diminuant ainsi la concentration globale de  $\text{HO}^\bullet$ , principale espèce réactive responsable de la dégradation du colorant. Ce qui entraîne une diminution du taux de dégradation et de la production d'énergie [38-40].



**Figure III. 6:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps pour différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

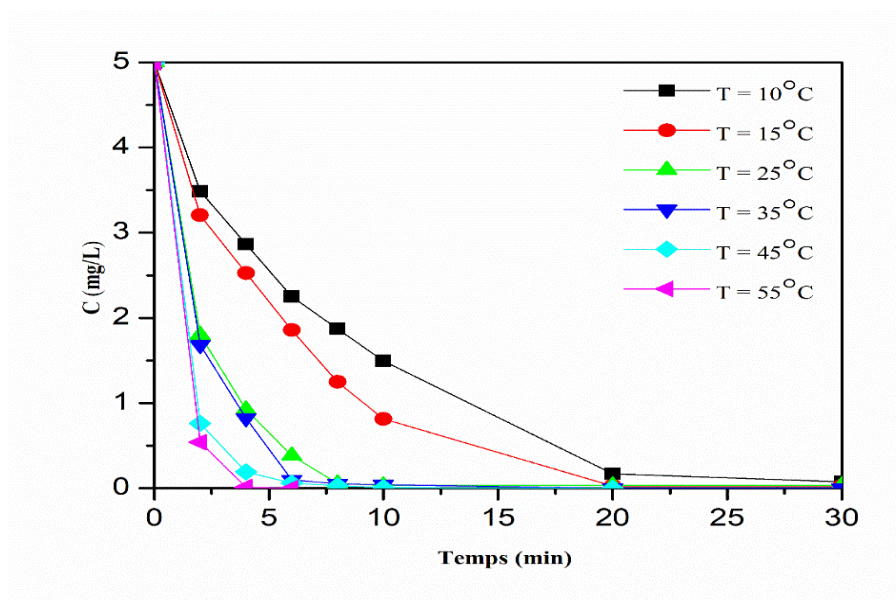


**Figure III.7:** a) Courbes de polarisation pour différentes concentrations du  $H_2O_2$ ; b) Courbes de puissance du système Galvano-Fenton (Fe-Cu) à différentes concentrations de  $H_2O_2$ .

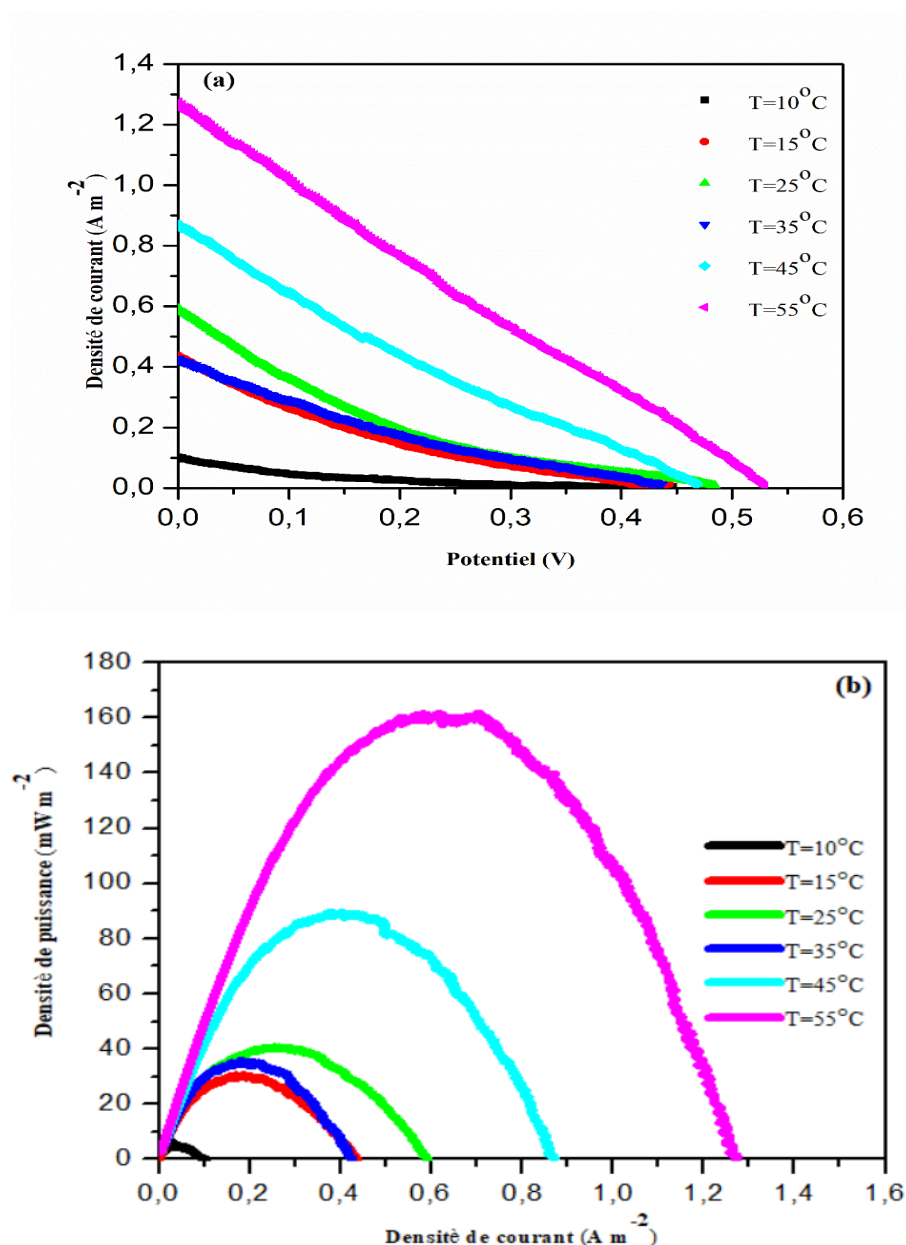
### III.3.1.3 Effet de la température

Les Figures III.8 et III.9 illustrent l'effet de la température sur la dégradation du MV2B et sur la production de l'énergie, dans un intervalle allant de 10 à 55 °C. On remarque que la température influence de manière significative le temps de dégradation du MV2B, la densité de courant générée et la production d'énergie. A titre d'exemple, à 10 °C, le temps de réaction est de 30 min, avec un pourcentage de dégradation de 98,50 % et une production d'énergie de 5 mW/m<sup>2</sup> ; tandis qu'à 55 °C, la dégradation du colorant est totale après seulement 6 min, avec une production d'énergie associée de 160 mW/m<sup>2</sup>.

Ce comportement démontre que la température accélère et facilite l'interaction entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène, ce qui favorise la formation des radicaux hydroxyles. De plus, une température élevée fournit aux molécules réactives l'énergie nécessaire pour franchir la barrière d'énergie [21, 36, 40]. L'augmentation de la température accélère également la corrosion de l'électrode de fer en fer ionique, jouant le rôle de catalyseur dans la réaction de Fenton. Cela entraîne une augmentation du courant et améliore l'efficacité de la production d'énergie ainsi que le taux de décoloration du colorant cible [26, 30, 41]. Cependant, selon la littérature, il n'est pas recommandé de dépasser 55 °C, car cela peut entraîner une décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, réduisant ainsi l'efficacité globale d'oxydation. De plus, l'électrode de fer peut subir une corrosion soutenue conduisant à sa destruction et à la diminution de la durée de vie du système [42-44].



**Figure III. 8:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps pour différentes températures.



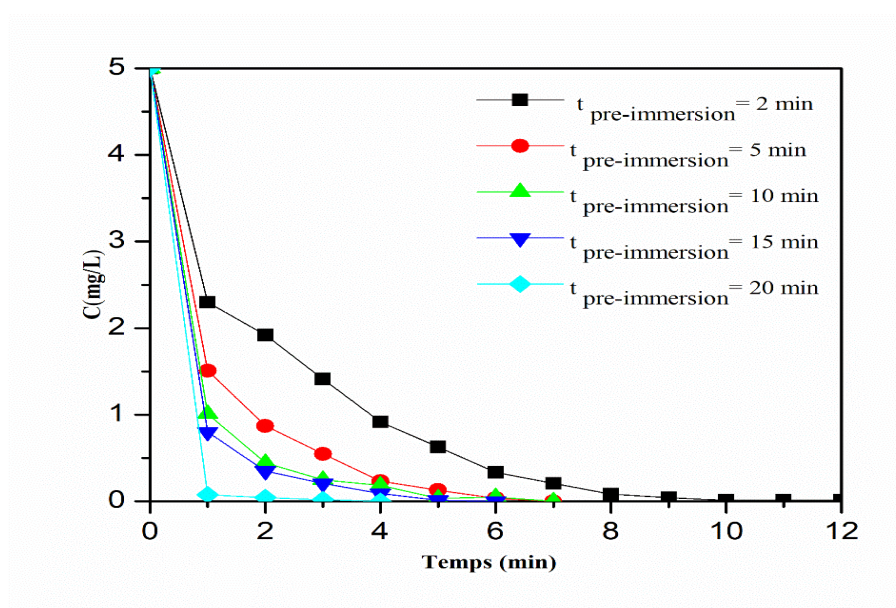
**Figure III.9:** a) Courbes de polarisation pour différentes températures ; b) Courbes de puissance du système Galvano-Fenton (Fe-Cu) à différentes températures.

#### III.3.1.4 Effet du temps de pré-immersion

L'influence du temps de pré-immersion des électrodes de la cellule galvanique (défini comme la durée écoulée avant l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur la dégradation du colorant a été étudiée sous les conditions suivantes :  $[\text{MV2B}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ , pour des durées d'immersion comprises entre 2 et 20 minutes.

La Figure III.10 illustre l'influence du temps de pré-immersion des électrodes sur la cinétique de dégradation du colorant par le procédé GF. On remarque que l'augmentation du temps de pré-immersion accélère significativement la disparition du polluant. En effet, pour

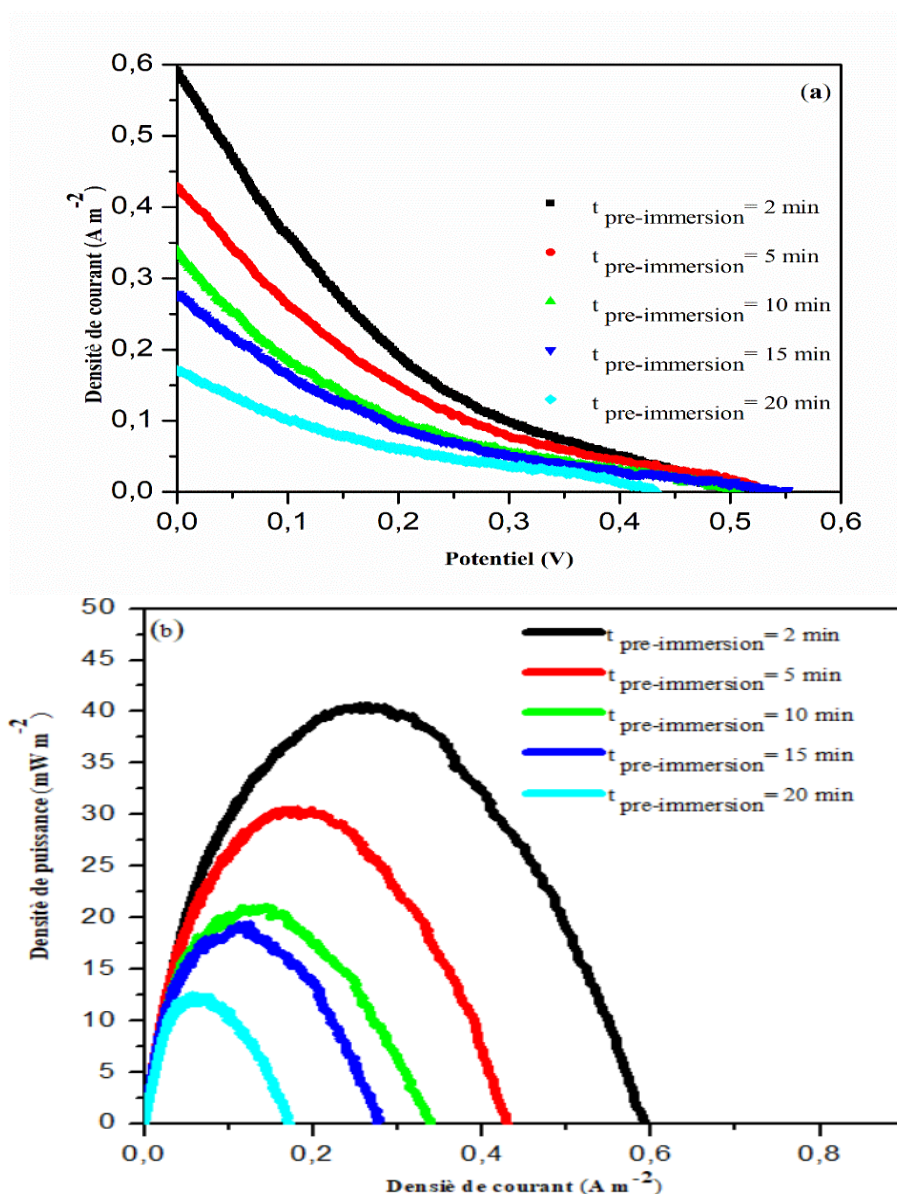
un temps de pré-immersion de 2 minutes, la dégradation est relativement lente et la concentration résiduelle du colorant devient quasi nulle après environ 10 minutes de réaction. En revanche, lorsque le temps de pré-immersion atteint 20 minutes, l'élimination est beaucoup plus rapide : la concentration chute fortement dès les premières minutes et une dégradation totale est obtenue en moins de 4 minutes. Cette amélioration de la cinétique peut être attribuée à l'activation progressive des électrodes durant la pré-immersion, favorisant une dissolution accrue du fer et, par conséquent, une génération plus importante de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), responsables de l'oxydation efficace du colorant [8].



**Figure III.10:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps pour différentes durées d'immersion.

La Figure III.11 représente la variation de la densité de courant en fonction du potentiel et la variation de la densité de puissance en fonction de la densité de courant. On constate une diminution de la densité de courant et de la densité de puissance avec l'augmentation du temps de pré-immersion contrairement au taux de dégradation. La diminution de la densité de courant et de la densité de puissance avec l'augmentation du temps de pré-immersion peut s'expliquer par :

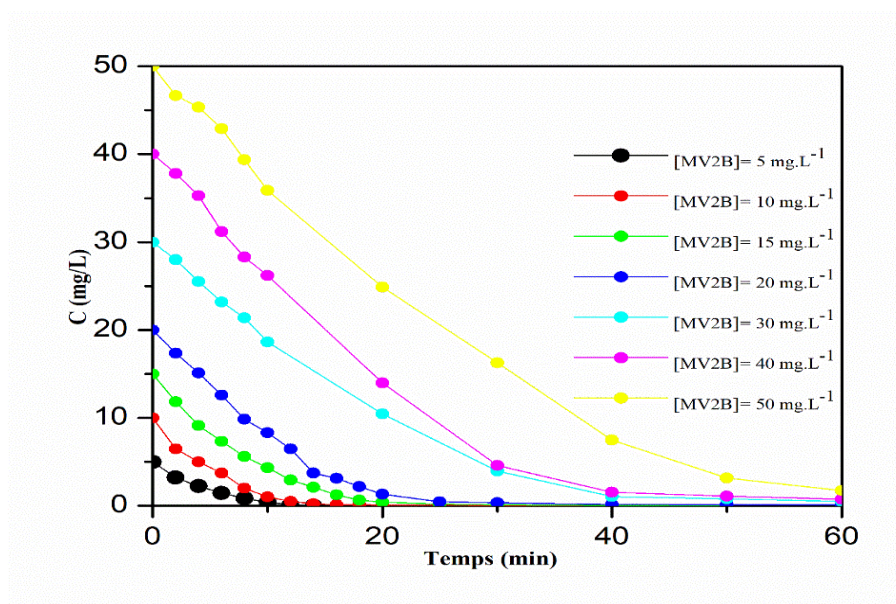
- la formation d'une couche passive d'oxyde ou d'hydroxyde de fer à la surface de l'électrode de travail. Cette couche réduit la conductivité de surface et limite les transferts électroniques, ce qui entraîne une baisse du courant généré.
- Une corrosion importante de l'anode, diminuant la surface électrochimiquement active disponible pour les réactions redox [7, 28, 30, 26, 45-47].



**Figure III.11:** a) Courbes de polarisation pour différentes durées d'immersion ; b) Courbes de puissance du système Galvano-Fenton (Fe-Cu) à différentes durées d'immersion.

### III.3.1.5 Effet de la concentration initiale en MV2B

L'impact de la concentration initiale en MV2B sur l'efficacité de sa dégradation par le procédé GF a été étudié en faisant varier cette concentration de 5 à 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , sous des conditions fixes ( $T = 25^\circ\text{C}$ , de  $\text{pH} = 3$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ mM}$ ). Les résultats sont présentés à la Figure III.12.



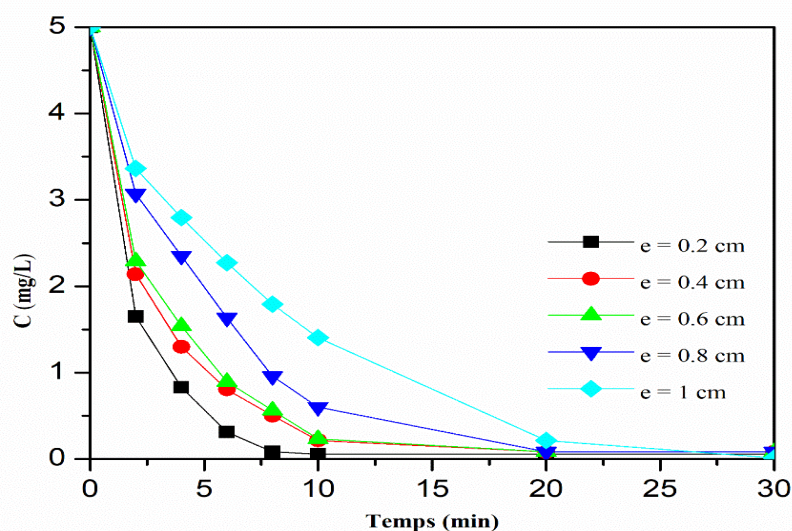
**Figure III. 12:** Cinétique de dégradation du MV2B pour différentes concentrations initiales.

A partir de la Figure III.12, on constate que la dégradation complète du colorant est obtenue après 14, 40 et 50 minutes pour des concentrations initiales de méthyle violet égales à 5, 10 et 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement. L'augmentation de la concentration initiale du colorant de 15 à 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  entraîne une diminution en termes d'efficacité du processus de dégradation. Ce constat peut être expliqué par l'augmentation du nombre de molécules de colorant à traiter pour un nombre identique de radicaux hydroxyles disponibles [26, 32, 48]. Des comportements similaires ont été rapportés dans la littérature, en particulier lors de la dégradation du méthyle violet par le procédé Fenton ainsi que par des procédés apparents de type Fenton. Ces travaux ont montré que l'augmentation de la concentration initiale en colorant entraîne une diminution significative de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée, confirmant que ce phénomène ne se limite pas à notre système mais représente une caractéristique générale inhérente à ces méthodes d'oxydation [32, 49, 50].

### III.3.1.6 Effet de la distance inter-électrodes (Fe-Cu)

La distance séparant les électrodes de la cellule galvanique Fe-Cu constitue un paramètre clé susceptible d'affecter l'efficacité globale du procédé électrochimique. En effet, une augmentation de cet écart entraîne généralement une élévation de la résistance ohmique et, par conséquent, des pertes énergétiques notables [51, 52]. Dans cette optique, l'influence de ce paramètre a été étudiée afin d'optimiser le rendement du procédé. A cet effet, cinq distances différentes entre l'anode et la cathode ont été testées, à savoir : 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 cm.

Les résultats relatifs à la dégradation du MV2B sont présentés dans la Figure III.13. Il apparaît que la réduction de la distance entre la cathode et l'anode de la cellule galvanique favorise l'élimination du MV2B. En effet, selon la loi d'Ohm, la diminution de la distance inter-électrode entraîne une baisse de la résistance, qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Par conséquent, le courant de corrosion augmente, favorisant ainsi la dissolution du fer dans la solution et la génération de radicaux hydroxyles  $\text{HO}\cdot$  (Équation I.4) [7, 29, 53-55], ce qui permet d'affirmer que la distance optimale entre les électrodes de la cellule galvanique est de 0,2 cm. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Nagai et al. [57] qui ont testé plusieurs configurations pour optimiser la distance entre les électrodes. Ils ont montré que l'efficacité maximale de dégradation est atteinte lorsque les électrodes sont adjacentes, avec une distance optimale située entre 0,1 et 0,2 cm.



**Figure III.13:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps pour différentes distances entre électrodes.

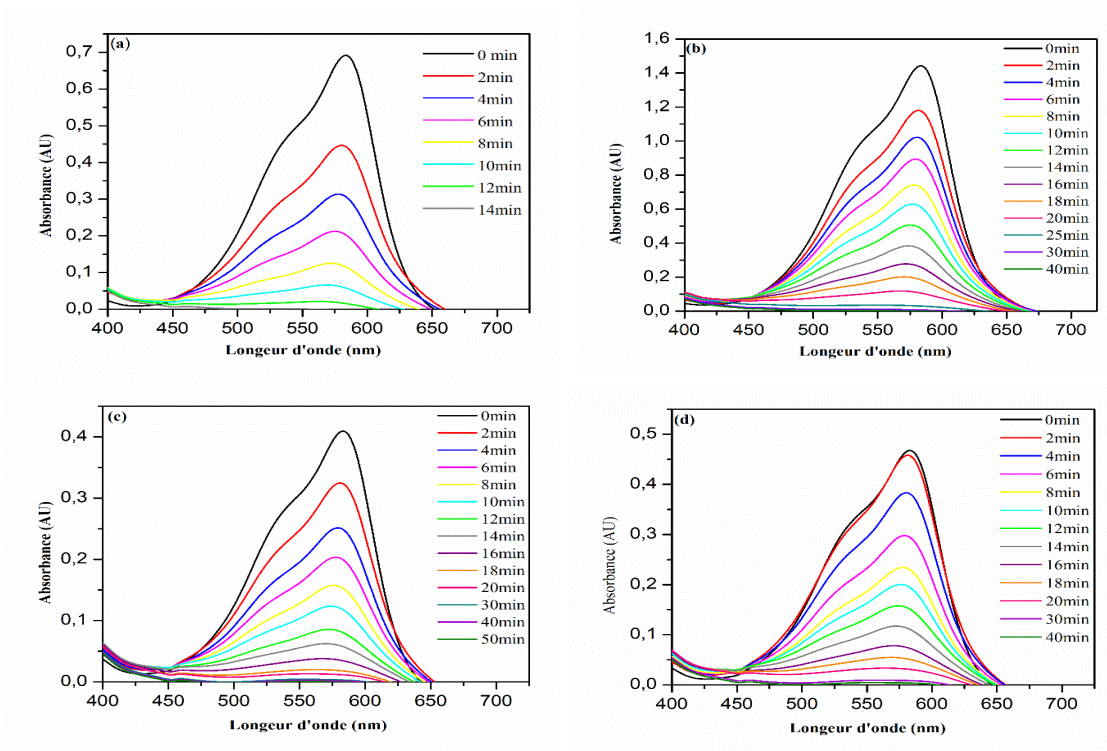
### III.3.2 Analyse du système Galvano- Fenton (Fe-Cu)

#### III.3.2.1 Analyse des produits de dégradation

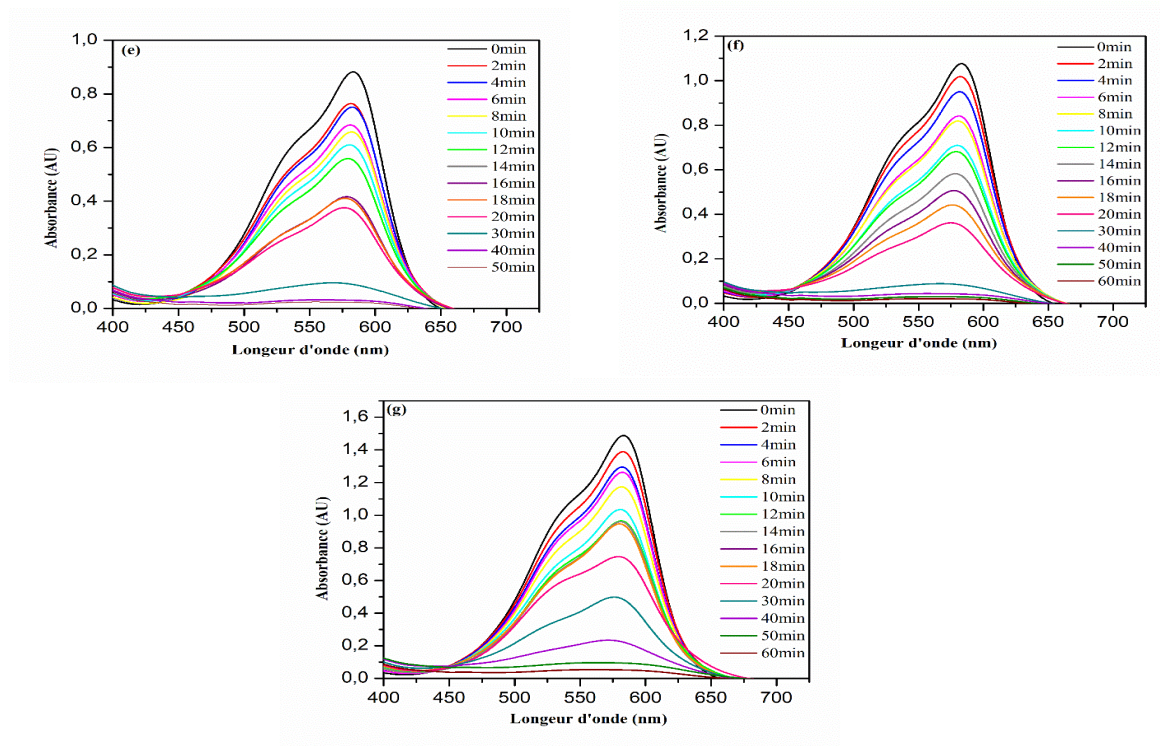
Après le traitement des solutions contenant le MV2B par le procédé GF, une caractérisation approfondie a été effectuée afin d'évaluer l'efficacité du procédé ainsi que la nature des sous-produits générés. Cette étape est essentielle pour comprendre les mécanismes de dégradation et garantir l'absence de composés secondaires potentiellement toxiques.

### a) Analyse par spectroscopie UV-Visible

Une analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée afin de suivre la disparition du pic caractéristique du MV2B et d'évaluer la formation éventuelle de sous-produits indésirables. Les spectres de dégradation du MV2B en fonction du temps, pour des concentrations initiales comprises entre 5 et 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , sont présentés à la Figure III.14. Ces résultats mettent en évidence une diminution progressive de l'intensité du pic d'absorption du MV2B, reflétant la réduction de sa concentration au cours du temps. La disparition complète de ce pic et l'absence d'apparition de nouveaux pics ou signaux supplémentaires au cours de cette évolution indiquent qu'aucun sous-produit absorbant dans le domaine UV-Visible n'est détecté, ce qui suggère une dégradation complète du colorant. Cette observation est importante car elle confirme que le procédé élimine le MV2B sans générer de composés intermédiaires potentiellement toxiques détectables par cette méthode spectroscopique.



**Figure III.14:** Spectres de dégradation UV-Vis du MV2B en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (a = 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; b = 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; c = 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; d = 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; e = 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; f = 40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; g = 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ).



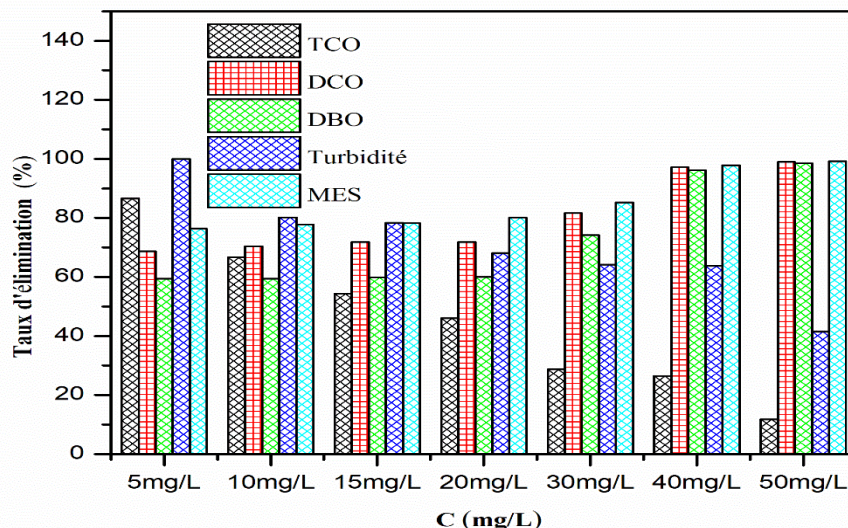
**Figure III.15 (suite):** Spectres de dégradation UV-Vis du MV2B en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (a =  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; b =  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; c =  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; d =  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; e =  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; f =  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; g =  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ).

### b) Analyse par mesure des paramètres physico-chimiques

Une analyse des produits de dégradation a été réalisée pour identifier et quantifier les sous-produits organiques résiduels ou bien confirmer la minéralisation du colorant. Cette évaluation a été effectuée par le suivi de l'évolution de paramètres physico-chimiques suivants : la demande chimique en oxygène (DCO), le carbone organique total (COT), la demande biologique en oxygène (DBO), ainsi que l'élimination de la turbidité et des matières en suspension (MES).

La Figure III.15 présente l'évolution de ces paramètres pour différentes concentrations du MV2B. On constate que l'efficacité du procédé GF dépend fortement de la concentration initiale du colorant. À faibles concentrations ( $\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'élimination du COT et de MES est maximale ( $\approx 100 \%$ ), traduisant une oxydation et une décantation efficaces. En revanche, à fortes concentrations ( $\geq 30\text{--}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), la turbidité et la DBO sont fortement réduites, tandis que l'efficacité d'élimination du TCO et de MES diminue. Ce comportement suggère une oxydation partielle, conduisant à la formation d'intermédiaires solubles et biodégradables ainsi qu'à une possible saturation des sites réactifs. Dans cette optique, un post-traitement biologique des effluents, une dilution en aval ou encore l'ajout d'oxydant à plus forte

concentration peuvent être envisagés afin d'améliorer l'efficacité globale du procédé lors du traitement des charges importantes en polluants [26, 57-59].

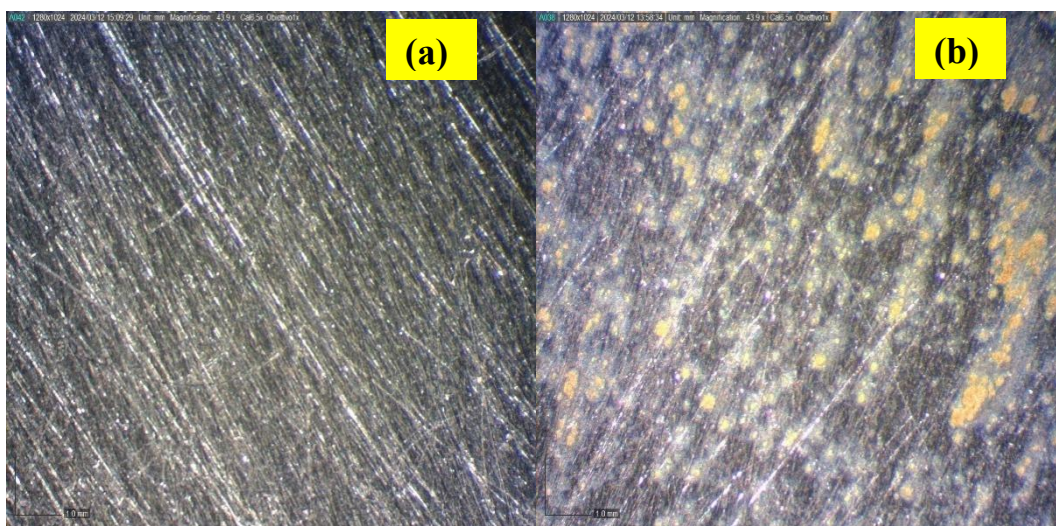


**Figure III. 16:** Évolution des paramètres physico-chimiques du MV2B après dégradation pour différentes concentrations.

### III.3.2.2 Analyse de la corrosion du fer

Le procédé GF est un dérivé du procédé Fenton classique, basé sur la génération in situ de catalyseurs ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) par oxydation de l'anode sacrificielle en fer, couplée à une cathode en cuivre. Cette réaction électrochimique spontanée permet la formation de fer qui, en présence de peroxyde, contribue à la formation des radicaux hydroxyles utilisés pour la dégradation de nombreux polluants organiques. La corrosion du fer est donc un élément clé du fonctionnement du procédé dont la caractérisation devient indispensable.

Dans ce contexte, des images de la surface globale des électrodes, obtenues avant et après la dégradation de solutions de MV2B à  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , ont été acquises par microscopie optique (Figure III.16). Ces images mettent en évidence une détérioration particulièrement prononcée de l'anode en fer après le traitement des solutions du MV2B par le procédé Galvano-Fenton, illustrant l'effet corrosif et la consommation active du fer au cours du processus. De plus, la perte de masse de l'électrode en fer, estimée à  $0,0342 \text{ g}$ , confirme sa dissolution au cours du procédé, attestant ainsi une corrosion effective et la libération d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) essentiels à la réaction de Fenton.



**Figure III. 17:** Images au microscope optique ( $\times 100$ ) de l'anode en fer avant et après traitement GF .

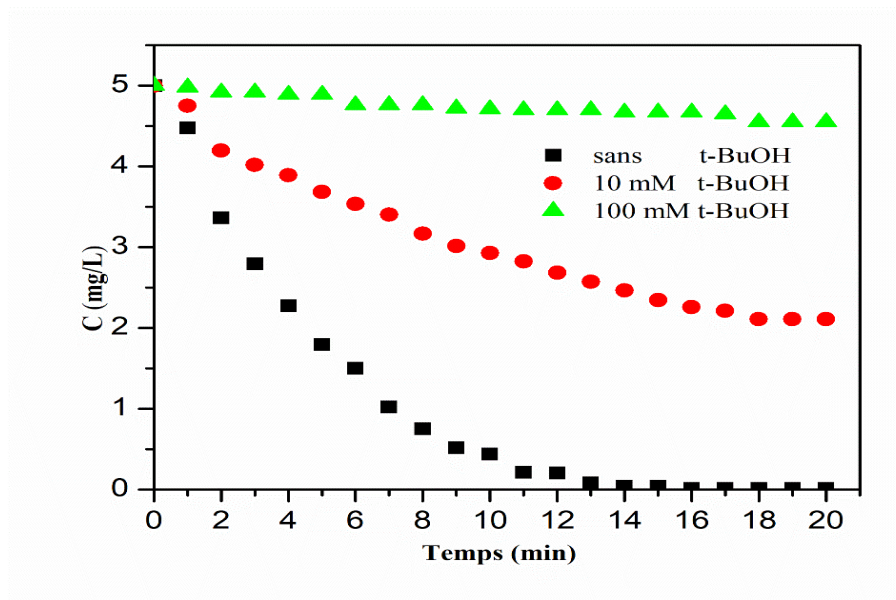
### III.3.2.3 Analyse de la génération in situ des radicaux hydroxyles

Au cours du procédé GF, les radicaux hydroxyles sont produits via la réaction Fenton. Ces radicaux assurent l'action oxydative des polluants organiques, ce qui rend la caractérisation de la présence de cette espèce dans le milieu réactionnel essentielle pour appréhender les mécanismes réactionnels. Compte tenu de leur extrême réactivité et de leur courte durée de vie, leur détection directe est difficile, cependant, il existe des méthodes indirectes permettant la confirmation de leur présence dans le milieu réactionnel.

Dans le cadre de ce travail, et compte tenu des moyens expérimentaux disponibles, le piégeage radicalaire a été réalisé à l'aide du tert-butanol (t-BuOH). Ce composé est reconnu comme un piègeur sélectif des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), largement utilisé dans la littérature en raison de sa réactivité rapide vis-à-vis de ces espèces et de sa faible interaction avec d'autres radicaux, tels que les superoxydes ( $\text{O}_2\bullet^-$ ) [60, 61]. Ainsi, des essais de piégeage des  $\bullet\text{OH}$  ont été effectués sur une solution du MV2B ( $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en présence de t-BuOH, utilisé comme inhibiteur sélectif, aux concentrations de 10 mM et 100 mM.

Les résultats représentant l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps, en absence et en présence de 10 mM et 100 mM de t-BuOH (2 mL) sont présentés dans la Figure III.17. Comme attendu, en absence de t-BuOH, le rendement de dégradation atteint 100 %. L'ajout de 10 mM de t-BuOH entraîne une diminution du rendement à 57,8 %, soit une inhibition d'environ 42 % par rapport au témoin. De même, l'addition de 100 mM de t-

BuOH provoque une chute drastique du rendement, qui n'atteint plus que 9 %. Cette forte inhibition démontre que la quasi-totalité des radicaux  $\bullet\text{OH}$  est piégée par le tert-butanol, confirmant ainsi que les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) constituent les principaux agents oxydants responsables de la dégradation du MV2B dans le procédé Galvano-Fenton (GF).



**Figure III.18:** Évolution de la concentration du MV2B en fonction du temps en absence et en présence du t-BuOH à 10 et 100 mM.

### III.3.3 Étude cinétique

#### III.3.3.1 Modélisation des cinétiques de dégradation du MV2B par le procédé GF

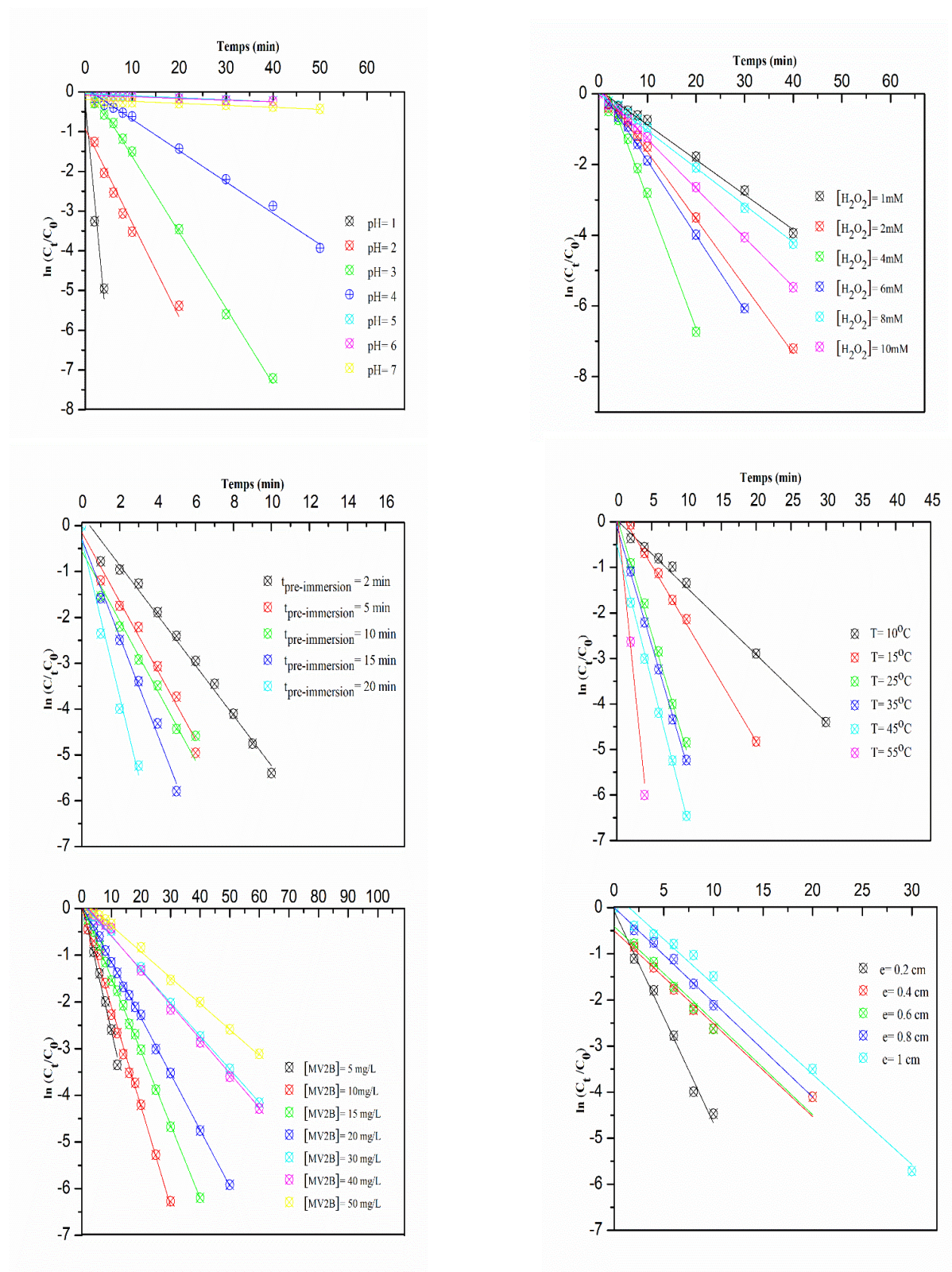
La modélisation des données expérimentales (Tableau III.1) révèle que la dégradation du colorant par le procédé GF obéit principalement à une cinétique de pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesse comprises entre  $0,0043$  et  $1,7090 \text{ min}^{-1}$  et des coefficients de corrélation  $R^2$  situés entre  $0,9029$  et  $0,9993$ . Ces valeurs, nettement supérieures à celles obtenues pour les modèles de pseudo-ordre zéro et de pseudo-second ordre ( $R^2 < 0,9$ ), confirment la pertinence de l'ajustement au modèle de pseudo-premier ordre. Ce résultat suggère que la vitesse de dégradation est directement proportionnelle à la concentration résiduelle du colorant, ce qui traduit une forte dépendance de la cinétique vis-à-vis de la concentration initiale en MV2B.

La modélisation présentée à la Figure III.18 confirme cette adéquation, la linéarité remarquable des droites obtenues mettant en évidence la validité du modèle retenu. L'excellente corrélation observée illustre non seulement la reproductibilité des résultats expérimentaux, mais aussi la robustesse du procédé Galvano-Fenton pour la dégradation du

MV2B. Ainsi, l'analyse cinétique permet d'affirmer que ce procédé suit une cinétique d'ordre apparent simple (1), ce qui facilite à la fois la compréhension des mécanismes réactionnels et la prévision du comportement du système à plus grande échelle.

**Tableau III.1:** Paramètres cinétiques de la dégradation du MV2B par le réacteur galvanique Fe-Cu selon différents modèles cinétiques.

| Paramètre                              |     | Pseudo-ordre zéro                                            |        | Pseudo-premier ordre           |        | Pseudo-deuxième ordre                    |        |
|----------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------|--------|------------------------------------------|--------|
|                                        |     | $k_0$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $R^2$  | $k_1$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  | $k_2(\text{L}/\text{mg}\cdot\text{min})$ | $R^2$  |
| pH                                     | 1   | 0,7579                                                       | 0,6310 | 1,2387                         | 0,9364 | 7,0442                                   | 0,8778 |
|                                        | 2   | 0,1695                                                       | 2,3111 | 0,2366                         | 0,9321 | 1,4856                                   | 0,9403 |
|                                        | 3   | 0,1084                                                       | 0,7349 | 0,1908                         | 0,9823 | 5,6835                                   | 0,7198 |
|                                        | 4   | 0,0908                                                       | 0,9033 | 0,0787                         | 0,9519 | 0,2293                                   | 0,5898 |
| Distance entre les Electrodes (cm)     | 0.2 | 0,4276                                                       | 0,7099 | 0,4596                         | 0,9823 | 1,7206                                   | 0,8256 |
|                                        | 0.4 | 0,1887                                                       | 0,5259 | 0,2016                         | 0,9029 | 0,6201                                   | 0,9271 |
|                                        | 0.6 | 0,1946                                                       | 0,5613 | 0,2043                         | 0,9251 | 0,6186                                   | 0,9163 |
|                                        | 0.8 | 0,2175                                                       | 0,7267 | 0,2057                         | 0,9970 | 0,5945                                   | 0,8222 |
|                                        | 1   | 0,1444                                                       | 0,7899 | 0,1956                         | 0,9639 | 2,4487                                   | 0,6767 |
| Temps de pré-immersion (min)           | 2   | 0,3860                                                       | 0,7337 | 0,5470                         | 0,9537 | 4,8918                                   | 0,4595 |
|                                        | 5   | 0,6533                                                       | 0,6457 | 0,7533                         | 0,9765 | 3,6345                                   | 0,6074 |
|                                        | 10  | 0,6094                                                       | 0,5368 | 0,7625                         | 0,9135 | 4,1820                                   | 0,6766 |
|                                        | 15  | 0,7775                                                       | 0,5610 | 1,0684                         | 0,9428 | 13,1900                                  | 0,5334 |
|                                        | 20  | 1,4971                                                       | 0,6088 | 1,7090                         | 0,9640 | 11,1930                                  | 0,8360 |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)            | 1   | 0,1132                                                       | 0,8972 | 0,0980                         | 0,9714 | 0,2603                                   | 0,6926 |
|                                        | 2   | 0,1444                                                       | 0,7901 | 0,1900                         | 0,9810 | 5,6830                                   | 0,7408 |
|                                        | 4   | 0,2194                                                       | 0,7610 | 0,3697                         | 0,9958 | 18,047                                   | 0,7360 |
|                                        | 6   | 0,1459                                                       | 0,7197 | 0,2109                         | 0,9822 | 2,5909                                   | 0,7659 |
|                                        | 8   | 0,1172                                                       | 0,8255 | 0,1053                         | 0,9676 | 0,2334                                   | 0,9923 |
|                                        | 10  | 0,1114                                                       | 0,7938 | 0,1391                         | 0,9822 | 0,8571                                   | 0,8494 |
| T (°C)                                 | 10  | 0,1453                                                       | 0,7934 | 0,1480                         | 0,9746 | 0,4413                                   | 0,8979 |
|                                        | 15  | 0,2226                                                       | 0,7872 | 0,2578                         | 0,9549 | 1,7851                                   | 0,7547 |
|                                        | 25  | 0,4371                                                       | 0,7414 | 0,5113                         | 0,9702 | 2,7385                                   | 0,7625 |
|                                        | 35  | 0,1784                                                       | 0,4171 | 0,5199                         | 0,9357 | 2,5936                                   | 0,8955 |
|                                        | 45  | 0,3896                                                       | 0,5446 | 0,5977                         | 0,9638 | 8,6099                                   | 0,7118 |
|                                        | 55  | 1,2469                                                       | 0,8284 | 1,5000                         | 0,9564 | 20,16                                    | 0,7653 |
| MV2B [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ] | 5   | 0,3365                                                       | 0,8945 | 0,2754                         | 0,9323 | 0,5452                                   | 0,5874 |
|                                        | 10  | 0,1987                                                       | 0,5287 | 0,2133                         | 0,9947 | 0,6676                                   | 0,8822 |
|                                        | 15  | 0,2575                                                       | 0,5864 | 0,1573                         | 0,9992 | 0,8005                                   | 0,3723 |
|                                        | 20  | 0,3013                                                       | 0,6003 | 0,1201                         | 0,9993 | 0,1777                                   | 0,8477 |
|                                        | 30  | 0,5270                                                       | 0,8908 | 0,0736                         | 0,9633 | 0,0467                                   | 0,7365 |
|                                        | 40  | 0,7128                                                       | 0,8876 | 0,0711                         | 0,9800 | 0,0561                                   | 0,6737 |
|                                        | 50  | 0,8628                                                       | 0,9605 | 0,0559                         | 0,9738 | 0,019                                    | 0,5615 |



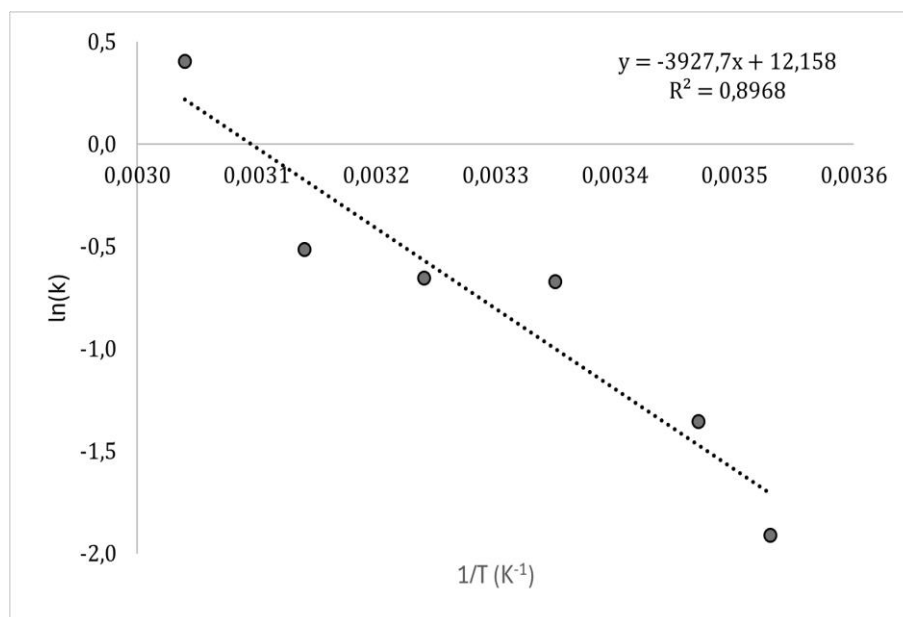
**Figure III.19:** Modélisation des données cinétiques de la dégradation du MV2B par le procédé Galvano-Fenton selon le modèle de pseudo-premier ordre.

### III.3.3.2 Détermination de l'énergie d'activation

Pour mieux élucider les mécanismes des réactions chimiques et les transformations physiques mises en jeu, il est essentiel de calculer l'énergie d'activation de notre système en utilisant les équations d'Arrhenius (Équations II.22 et II.23).

Les résultats sont présentés à la Figure III.19. À partir de cette figure, la pente a été évaluée à -3927,7 avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,8938$ , ce qui correspond à une énergie d'activation de 39,3 kJ·mol<sup>-1</sup>. Une énergie d'activation de cet ordre de grandeur indique que la réaction est sensible à l'élévation de la température, la vitesse de dégradation étant directement influencée par la barrière énergétique nécessaire à la formation des radicaux hydroxyles (•OH). Par ailleurs, elle reflète également l'implication de phénomènes physiques, tels que les limitations diffuses et le transfert de masse, qui contribuent conjointement au contrôle global du processus réactionnel [20, 25, 35, 62].

En comparaison, les procédés d'oxydation avancée classiques présentent des valeurs d'énergie d'activation variables : le procédé Fenton homogène affiche généralement des valeurs comprises entre 25 et 50 kJ·mol<sup>-1</sup>, tandis que les procédés photo-Fenton et électro-Fenton rapportent souvent des valeurs légèrement plus basses (20-35 kJ·mol<sup>-1</sup>), en raison de l'apport énergétique supplémentaire favorisant la génération de radicaux hydroxyle. Ainsi, l'énergie d'activation obtenue pour le procédé GF se situe dans la même gamme que celles observées pour ces procédés, confirmant la fiabilité de nos résultats et indiquant une cinétique compétitive, sous l'influence conjointe de barrières chimiques (formation de •OH) et de phénomènes physiques (diffusion et transfert de masse) [63- 66].



**Figure III.19:** Diagramme d'Arrhenius pour le système Galvano Fenton :  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$ .

### III.3.4 Synthèse des résultats expérimentaux et comparaison avec les données de la littérature

Le Tableau II.2 présente une comparaison du procédé GF et de ceux, bien que limités, rapportés dans la littérature relative à l'élimination du méthyle violet par différents procédés d'oxydation avancée. Il ressort que les méthodes recensées montrent une efficacité notable pour la dégradation du colorant cible. Toutefois, le procédé GF se distingue par sa rapidité de dégradation. En outre, ces méthodes requièrent généralement des sources d'énergie spécifiques, telles que l'application d'un courant électrique ou l'irradiation UV. À l'inverse, le procédé GF permet la génération de l'énergie électrique, ce qui constitue un avantage supplémentaire, offrant ainsi la possibilité d'alimenter de manière autonome d'autres installations ou dispositifs externes.

**Tableau III. 2:** Comparaison des performances du procédé GF avec d'autres procédés cités dans la littérature.

| POA                                                         | Conditions optimales                                                                                            | [MV]<br>(mg·L <sup>-1</sup> )         | Efficacité<br>(%)                                     | Durée<br>(s)                           | Consommation/<br>Production<br>d'énergie | Référence                     |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|
| Galvano Fenton<br>Fe-Cu                                     | pH=3<br>T= Amb<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =4<br>Mm<br>e=0.2 cm<br>t <sub>pre-immersion</sub><br>= 2min | 5<br>10<br>15<br>20<br>30<br>40<br>50 | 100<br>100<br>100<br>99,46<br>98,31<br>98,12<br>96,50 | 14<br>40<br>50<br>50<br>60<br>60<br>60 | Production                               | Procédé<br>Galvano-<br>Fenton |
| Procédé<br>Électro-<br>Fenton en 3D                         | pH=5<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0.2<br>M<br>I=2.0 A                                                    | 10                                    | 98,8                                                  | 60                                     | Consommation                             | [22]                          |
| Dégradation<br>photocatalytique                             | pH=8<br>Ni/ZnO=<br>300mg<br>UV<br>irradiation=<br>257.3nm                                                       | 50                                    | 92,83                                                 | 120                                    | Consommation                             | [25]                          |
| Plasma<br>bullé                                             | Input<br>voltage= 4.0<br>kV<br>Frequency=<br>8.97 kHz                                                           | 50                                    | 98,32                                                 | 11,24                                  | Consommation                             | [34]                          |
| Catalyseurs de<br>type Fenton à<br>base<br>d'hydroxyapatite | pH = 6,65<br>T = 48°C<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =<br>36mM<br>HA= 2,5<br>g/L                           | 20                                    | 100                                                   | 10                                     | Consommation                             | [36]                          |
| Fenton                                                      | pH=3<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =2.1<br>mM<br>[Fe <sup>2+</sup> ] =0.06<br>mM<br>T = 48°C | 0,06<br>mM                            | 97,6                                                  | 60                                     | /                                        | [33]                          |

## Conclusion

Ce chapitre traite la dégradation d'un colorant cationique appartenant à la famille des triarylméthanés, à savoir le MV2B par le procédé GF. Différentes conditions opératoires ont été explorées afin d'approfondir la compréhension du processus, tant sur le plan cinétique que thermodynamique.

Les résultats obtenus ont montré que la dégradation du MV2B est favorisée par l'augmentation de la température et la diminution de la concentration initiale du colorant pour des pH fortement acides et une concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,4 mM.

La modélisation des données cinétiques révèle que le système étudié obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesses comprises entre 0,0045 et 1,7090  $\text{min}^{-1}$  et des coefficients de corrélation pouvant atteindre 0,9993, tandis que l'ajustement selon les modèles de pseudo-second ordre et de pseudo-ordre zéro s'est révélé peu satisfaisant.

Il est important de souligner que le procédé examiné est particulièrement performant pour l'élimination du MV2B, atteignant 100 % d'efficacité après seulement 14 min de traitement pour une concentration initiale de 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , et après respectivement 40 et 50 min pour des concentrations initiales de 10 et 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ces performances dépassent celles rapportées dans la littérature. Par ailleurs, le traitement par le système GF a permis une élimination significative des paramètres physico-chimiques, avec 86,53 % de réduction du carbone organique total (COT), 76,32 % des solides en suspension (MES), 59,42 % de la demande biochimique en oxygène (DBO), 68,62 % de la demande chimique en oxygène (DCO) et 100 % de la turbidité.

En outre, il a été démontré que le système GF (Fe-Cu) est capable de générer simultanément une densité de puissance électrique d'environ 140  $\text{mW}/\text{m}^2$ , tout en assurant la dégradation du colorant.

Ces résultats mettent en lumière les deux avantages majeurs de ce procédé, qui combine l'efficacité du traitement des eaux usées avec la possibilité de production d'énergie électrique, offrant ainsi une alternative innovante et prometteuse pour les applications environnement

## Références bibliographiques

- [1] P. Brosler, A.V. Girão, R.F. Silva, J. Tedim, F.J. Oliveira, Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Diamond Technology: A Critical Review, *Environments* 10 (2023) 15. <https://doi.org/10.3390/environments10020015>.
- [2] J. Tully, D. Houghton, B. Breeze, T. Mollart, J. Macpherson, A Quantitative Measurement Technique for Anodic Corrosion of BDD Advanced Oxidation Electrodes, (2023). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-90tb6>.
- [3] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO<sub>2</sub> Anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6816–6820. <https://doi.org/10.1021/ie8001292>.
- [4] J.A. Silva, Advanced Oxidation Process in the Sustainable Treatment of Refractory Wastewater: A Systematic Literature Review, *Sustainability* 17 (2025) 3439. <https://doi.org/10.3390/su17083439>.
- [5] R. Kherrat, N. Haddour, Effluent Treatment Process and Device Producing Electrical Energy, 2016. <https://patentscope.wipo.int/search/en/WO2016097601> (accessed August 21, 2025).
- [6] R. Benyahia, I. Ghodbane, R. Laieb, S. Guilane, R. Kherrat, H. Mansour, M. Delucchi, S. Alberti, Fe–Cu Galvano–Fenton process for simultaneous dye oxidation and electricity generation, *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00907-x>.
- [7] H. Ferkous, K. Kerboua, O. Hamdaoui, Chapter 19 - Galvano-Fenton process, in: O. Hamdaoui (Ed.), *Innov. Hybrid Adv. Oxid. Process. Water Treat.*, Elsevier, 2025: pp. 473–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14100-3.00019-3>.
- [8] I. Gasmi, Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2022. <https://theses.hal.science/tel-03986015> (accessed August 10, 2025).
- [9] G. Vinitha, A. Ramalingam, Spectral characteristics and nonlinear studies of methyl violet 2B dye in liquid and solid media, *Laser Phys.* 18 (2008) 37–42. <https://doi.org/10.1134/S1054660X08010076>.
- [10] A. Abdel-Galil, M.A. Assiri, I.S. Yahia, Optical analysis of methyl violet thin films/polymeric substrate for flexible organic technology, *Opt. Quantum Electron.* 52 (2020) 377. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02491-6>.
- [11] P. Aravind, H. Selvaraj, S. Ferro, M. Sundaram, An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 203–215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.028>.
- [12] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, Kinetic pathways of iron electrode transformations in Galvano-Fenton process: A mechanistic investigation of in-situ catalyst formation and regeneration, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 116 (2020) 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.026>.
- [13] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.005>.

- [14] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Dégradation de l' Acid Blue 25 en milieu aqueux par irradiation ultrasonore à 1700 kHz : combinaisons ultrasons /Fe(II) et ultrasons/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 593–598. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.006>.
- [15] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [16] A.G. Alcalá-Delgado, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, R.M. Fuentes-Rivas, F. Ureña-Núñez, Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems, *J. Water Process Eng.* 22 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.001>.
- [17] R. Liu, H.M. Chiu, C.-S. Shiau, R.Y.-L. Yeh, Y.-T. Hung, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes Pigments* 73 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.002>.
- [18] J.C. Barreiro, M.D. Capelato, L. Martin-Neto, H.C. Bruun Hansen, Décomposition oxydative de l'atrazine par une réaction de type Fenton dans un système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite, *Water Res.* 41 (2007) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.016>.
- [19] C. Wang, J. Zhang, J. Du, P. Zhang, Z. Zhao, W. Shi, F. Cui, Dégradation rapide de la norfloxacin par VUV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur un large pH initial : paramètres du procédé, mécanisme synergique et facteurs d'influence, *J. Hazard. Mater.* 416 (2021) 125893. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125893>.
- [20] V. Lugo-Lugo, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Balderas-Hernández, F. Ureña-Núñez, V. Sánchez-Mendieta, Cr(VI) reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.046>.
- [21] Y. Roumila, D. Meziani, S. Debaghi, K. Abdmeziem, Degradation of Methyl Violet over Fenton-Like Hydroxyapatite Catalysts, *Kinetics and Thermodynamics Studies*, (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-569149/v1>.
- [22] S.M.H. Kazmi, J. Du, X. Zhao, M. Faheem, A. Hassan, M. Yousuf, H. Zheng, C. Yi, Transforming waste to purity: 3D electro-Fenton process boosted with pistachio shell-derived iron-biochar electrode for methyl violet 2B dye catalytic removal, *Desalination Water Treat.* 320 (2024) 100845. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100845>.
- [23] M. Bagal, B. Ramos, S. Mahajan, A. Sonawane, P.H. Palharim, A. Mohod, Parametric optimization of a hybrid cavitation-based fenton process for the degradation of methyl violet 2B in a packed bed reactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 189 (2023) 440–451. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.034>.
- [24] A. Sherly R, C.M. Padma, D.H. Raja, D.J. Davidson, Photodegradation of Methyl violet using Ag modified TiO<sub>2</sub> nanotubes by UV and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Impact* 7 (2023) 100366. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100366>.
- [25] Adnan, A. Shah, T. Sharif, M.M. Khan, Z. ul Abidin, M. Sohail, F.M. Zada, N. Khan, F. Ali, S. Zafar, Photocatalytic Degradation of Methyl Violet and Auramine-O Dyes Using Ni/ZnO Nanocomposites for An Environmental Solution for Dye Wastewater, *Biosens. Nanotheranostics* 3 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.25163/biosensors.319940>.
- [26] I. Gasmi, N. Haddour, O. Hamdaoui, K. Kerboua, A. Alghyamah, F. Buret, A Novel Energy-from-Waste Approach for Electrical Energy Production by Galvano–Fenton Process, *Molecules* 26 (2021) 4013. <https://doi.org/10.3390/molecules26134013>.

- [27] T. Mandal, S. Maity, D. Dasgupta, S. Datta, Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment, *Desalination* 250 (2010) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.04.012>.
- [28] H. Bala, The corrosion of iron in sulphate solutions at pH = 0–2, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 119–129. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)80050-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)80050-X).
- [29] T. Kodama, J.R. Ambrose, Effect of Molybdate Ion on the Repassivation Kinetics of Iron in Solutions Containing Chloride Ions, *Corrosion* 33 (1977) 155–161. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-33.5.155>.
- [30] K.C. Namkung, A.E. Burgess, D.H. Bremner, A Fenton-like Oxidation Process Using Corrosion of Iron Metal Sheet Surfaces in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Batch Process Study Using Model Pollutants, *Environ. Technol.* 26 (2005) 341–352. <https://doi.org/10.1080/09593332608618564>.
- [31] A.-R.A. Giwa, I.A. Bello, A.B. Olabintan, O.S. Bello, T.A. Saleh, Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue, *Heliyon* 6 (2020) e04454. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04454>.
- [32] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllemare, K.-C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>.
- [33] C. Bouasla, M.E.-H. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination* 254 (2010) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017>.
- [34] J. Huang, Y. Xiao, L. Fu, Q. Yu, T. Gong, M. Tan, Q. Luo, M. Li, Y. Tao, W. Xu, X. Wang, W. Chen, Sustainable Degradation of Methyl Violet by Plasma Bubbling Array: Performance, Degradation Pathway, and Potential Toxicity, *Sustainability* 16 (2024) 10568. <https://doi.org/10.3390/su162310568>.
- [35] L.A. Castillo-Suárez, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, M. Esparza-Soto, M.D.L.Á. Mier-Quiroga, Biodegradability index enhancement of landfill leachates using a Solar Galvanic-Fenton and Galvanic-Fenton system coupled to an anaerobic–aerobic bioreactor, *Sol. Energy* 188 (2019) 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.010>.
- [36] Y. Roumila, D. Meziani, I. Belkhattab, K. Abdmeziem, M. Trari, Hydroxyapatite Fenton-like catalysis for methyl violet degradation. Effect of operating parameters and kinetic study, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023) 909. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10327-8>.
- [37] M. Moradi, A. Elahinia, Y. Vasseghian, E.-N. Dragoi, F. Omid, A. Mousavi Khaneghah, A review on pollutants removal by Sono-photo -Fenton processes, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104330. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104330>.
- [38] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, *Water Basel* 12 (2020) 102–. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [39] P. Kumari, A. Kumar, ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, *Results Surf. Interfaces* 11 (2023) 100122. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2023.100122>.
- [40] U. Germgård, The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 32 (2017) 21–24. <https://doi.org/10.3183/npprj-2017-32-01-p021-024>.

- [41] Y. Wu, S. Zhou, F. Qin, K. Zheng, X. Ye, Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.036>.
- [42] H.R. Zebardast, S. Rogak, E. Asselin, Kinetics of decomposition of hydrogen peroxide on the surface of magnetite at high temperature, *J. Electroanal. Chem.* 705 (2013) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.019>.
- [43] M. Shang, T. Noël, Y. Su, V. Hessel, Kinetic study of hydrogen peroxide decomposition at high temperatures and concentrations in two capillary microreactors, *AIChE J.* 63 (2017) 689–697. <https://doi.org/10.1002/aic.15385>.
- [44] O.V. Anikin, A.V. Bolotov, I.F. Minkhanov, M.A. Varfolomeev, A.R. Tazeev, V.V. Chalin, A.A. Lutfullin, E.M. Abusalimov, Factors influencing hydrogen peroxide decomposition dynamics for thermochemical treatment of bottomhole zone, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 12 (2022) 2587–2598. <https://doi.org/10.1007/s13202-022-01507-z>.
- [45] H. Fujii, Early stages of iron anodic oxidation: Defective growth and density increase of oxide layer, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.033401>.
- [46] K. Plessl, A. Russ, D. Vollprecht, Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 6913–6928. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04536-7>.
- [47] M.M. Ghangrekar, V.B. Shinde, Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2879–2885. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.050>.
- [48] J. Sadeghzadeh Ahari, M. Sadeghi, M. Koolivand Salooki, M. Esfandyari, M. Rahimi, S. Anahid, Modelling and optimization of fenton process for decolorization of azo dye (DR16) at microreactor using artificial neural network and genetic algorithm, *Heliyon* 10 (2024) e33862. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33862>.
- [49] S. Findik, Decolorization of cationic dyes methyl violet 2B and malachite green via a heterogeneous Fenton-like process using a novel magnetic zeolite-xanthan gum composite, *Int. J. Biol. Macromol.* 307 (2025) 142193. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142193>.
- [50] S. Findik, Decolorization of methyl violet via heterogeneous Fenton-like reactions using magnetic kaolin supported carboxymethyl cellulose, *Int. J. Biol. Macromol.* 318 (2025) 145212. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.145212>.
- [51] F. F. Abdi, R.R.G. Perez, S. Haussener, Mitigating voltage losses in photoelectrochemical cell scale-up, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 2734–2740. <https://doi.org/10.1039/D0SE00246A>.
- [52] C. Schotten, T. P. Nicholls, R. A. Bourne, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist, *Green Chem.* 22 (2020) 3358–3375. <https://doi.org/10.1039/D0GC01247E>.
- [53] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-J. Fan, Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and optimization of operating parameters, *J. Hazard. Mater.* 113 (2004) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.007>.
- [54] M. Rodríguez-Peña, R. Natividad, C.E. Barrera-Díaz, P. Balderas Hernández, C.I. Alanís Ramírez, G. Roa-Morales, Current perspective of advanced electrochemical oxidation processes in wastewater treatment and life cycle analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.* 19 (2024) 100589. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100589>.

- [55] O.A. Ahmed, M.M. Kassim, N.H.A. Razaq, M.N. Mohammed, Effect of Anode-to-Cathode Distance on Corrosion Rate and Cathodic Protection of Submerged Low Carbon Steel in Riverine and Marine Environments, *Iraqi J. Ind. Res.* 12 (2025) 11–18. <https://doi.org/10.53523/ijoirVol12I1ID542>.
- [56] N. Nagai, M. Takeuchi, T. Kimura, T. Oka, Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy* 28 (2003) 35–41. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00027-7).
- [57] C.A. Gómez, M.-Á. Gómez-García, I. Dobrosz-Gómez, Analysis of the Capacity of the Fenton Process for the Treatment of Polluted Wastewater from the Leather Dyeing Industry, *Sci. World J.* 2023 (2023) 4724606. <https://doi.org/10.1155/2023/4724606>.
- [58] H. Atalay Eroğlu, F. Akbal, Enhancing textile wastewater reuse: Integrating Fenton oxidation with membrane filtration, *J. Environ. Manage.* 379 (2025) 124873. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124873>.
- [59] H. Tekin, O. Bilkay, S.S. Ataberk, T.H. Balta, I.H. Ceribasi, F.D. Sanin, F.B. Dilek, U. Yetis, Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.012>.
- [60] S. Garg, Y. Yuan, M. Mortazavi, T.D. Waite, Caveats in the Use of Tertiary Butyl Alcohol as a Probe for Hydroxyl Radical Involvement in Conventional Ozonation and Catalytic Ozonation Processes, *ACS EST Eng.* 2 (2022) 1665–1676. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00059>.
- [61] Z. Gao, D. Zhang, Y.-S. Jun, Does Tert-Butyl Alcohol Really Terminate the Oxidative Activity of •OH in Inorganic Redox Chemistry?, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 10442–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01578>.
- [62] M.-H. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D.-X. Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [63] J.A. Zazo, G. Pliego, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 866–870. <https://doi.org/10.1021/ie101963k>.
- [64] D. Ghime, J. Mahajan, P. Ghosh, Decoloration of Orange G by Mineral Hematite Catalyzed Fenton-Like Process, *Environ. Eng. Sci.* 33 (2016) e1004–e1014. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0534>.
- [65] I. Raheb, M.S. Manlla, Kinetic and thermodynamic studies of the degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction, *Heliyon* 7 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07427>.
- [66] M. Zulfiqar, M.S. Irfan Nasri, M.F.R. Samsudin, S. Sufian, Photo-Fenton Oxidation and Adsorption Performance of MXene/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructures Under H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidizer: Experimental & Modeling Approach, (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.41362>

# **Chapitre IV Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton-ZVI et ses variantes**

## Chapitre IV : Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton-ZVI et ses variantes

### Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) présentent de nombreux atouts, parmi lesquels la simplicité de mise en œuvre, le faible coût des réactifs utilisés et une efficacité oxydative élevée [1]. Cependant, la plupart d'entre eux présentent également des limites notables. Nous pouvons citer en exemple le procédé Fenton qui utilise des quantités considérables de sels ferreux pour assurer le maintien de la réaction Fenton, entraînant par la suite l'accumulation d'ions ferriques dans le milieu, ainsi que la formation de boues métalliques difficilement valorisable ou traitables [2,3]. Pour y remédier, plusieurs travaux ont proposé l'utilisation du fer zéro valent (Zéro Valent Iron, ZVI) comme source alternative des catalyseurs ferreux. En effet, en milieu acide, le fer métallique se corrode spontanément et libère des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  selon la réaction (IV.1) :



Ce mécanisme permet de générer in situ des catalyseurs ferreux sans avoir recours à l'ajout direct de sels solubles. La méthode Fenton-ZVI présente ainsi un double intérêt : elle améliore d'une part, la performance du procédé Fenton, et d'autre part, permet la valorisation des déchets ou des coproduits ferrosourcés, engendrant une réduction des coûts globaux de traitement [4–8]. De plus, l'utilisation du fer sous forme de plaques métalliques (anodes massives) présente des avantages notables par rapport à l'emploi de poudres de fer : elle permet une manipulation simple, élimine les problèmes liés à la séparation solide-liquide en fin de traitement et constitue une solution durable en valorisant les déchets métalliques provenant d'autres secteurs industriels [6–8]. Dans cette optique, plusieurs procédés peuvent tirer parti de cette approche :

- le photo-Fenton, qui exploite une source lumineuse (UV ou lumière solaire simulée) pour accroître la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et pour stimuler la production de radicaux [2,9];
- le photocatalytique-Fenton, qui utilise un photocatalyseur excitable sous irradiation UV/visible pour amplifier l'efficacité du traitement [10,11];

- le Galvano-Fenton qui emploie une pile galvanique constituée de deux métaux reliés électriquement, le plus souvent le fer et le cuivre, pour assurer la production continue des ions  $\text{Fe}^{2+}$  [12–14].

Sur cette base, ce chapitre est consacré à l'analyse des performances du procédé Fenton-ZVI pour l'élimination du bleu de méthylène (MB) ainsi que ses variantes, notamment le Galvano-Fenton (GF), le photo-Fenton-ZVI (PF), le photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF), le photo-Galvano-Fenton (PGF) et le photocatalytique-Galvano-Fenton (PCGF). L'analyse de ces performances a pour objectif l'évaluation des interactions potentielles entre la corrosion galvanique, l'irradiation lumineuse et la photocatalyse.

## IV.1 Matériel et méthodes

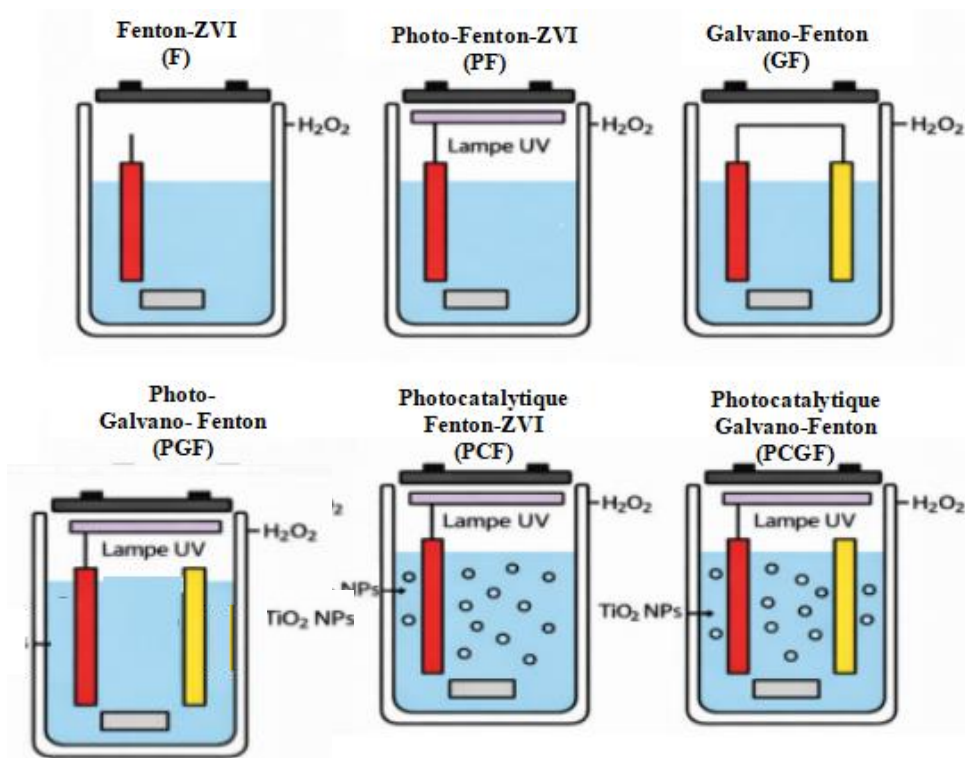
### IV.1.1 Produits chimiques

Le bleu de méthylène (pureté > 98 %, Merck, Allemagne) a été dissous dans de l'eau désionisée afin d'obtenir les concentrations souhaitées.

Le 2-propanol ( $\text{PrOH}$ , pureté 99,9 %), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), le tert-butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), ainsi que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et le trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) commerciaux (pureté > 99,5 %, Sigma-Aldrich) ont été utilisés directement, sans aucune purification ou traitement supplémentaire.

### IV.1.2 Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du bleu de méthylène

Le dispositif expérimental employé pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) est un réacteur cylindrique en verre de capacité totale de 500 mL, contenant 200 mL de la solution à traiter (Figure IV.1). Le réacteur est continuellement agité afin d'assurer l'homogénéisation du milieu réactionnel. Des électrodes en fer de qualité commerciale identiques ont été utilisées dans les procédés Fenton-ZVI couplés. En revanche, une électrode en cuivre unique, provenant du même fournisseur, a servi de cathode pour les procédés Galvano-Fenton couplés. Les électrodes, de formes rectangulaires et de dimensions identiques (2,5 cm  $\times$  1,8 cm  $\times$  0,2 cm), étaient immergées dans la solution à traiter jusqu'à une profondeur de 2 cm.



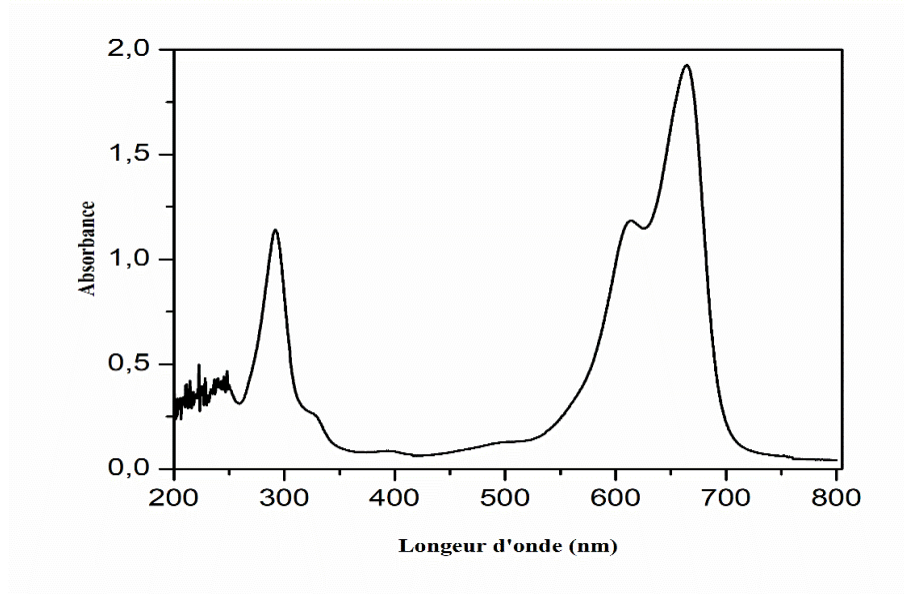
**Figure IV. 1:** Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la dégradation du bleu de méthylène.

#### IV.1.3 Suivi analytique pour l'étude de la dégradation du colorant cible

Le spectre UV-Vis du MB a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU UV-2600i) dans l'intervalle de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. D'après la Figure IV.2, le spectre d'absorption UV-Visible de MB ( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 3) présente deux bandes :

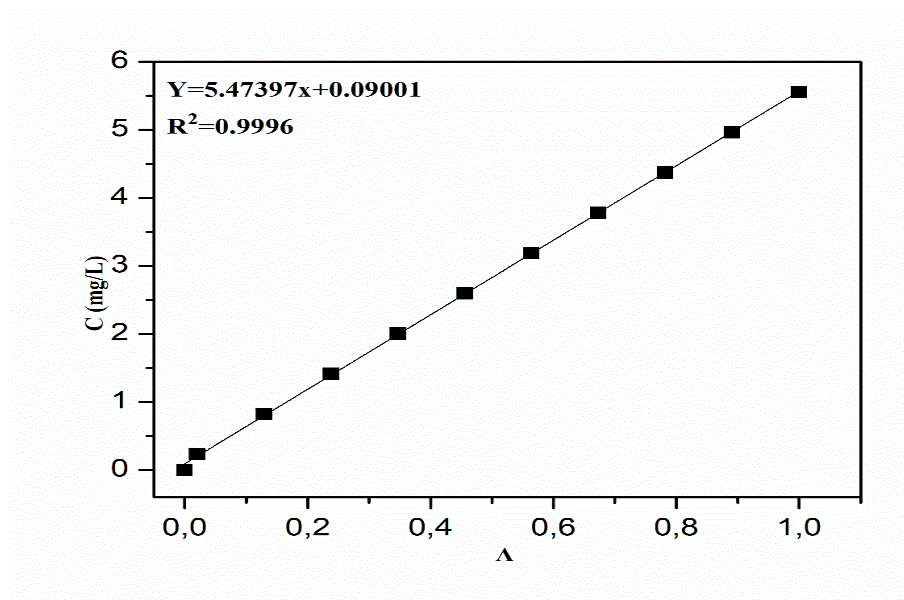
- Une bande située entre 290 et 310 nm, associée au cycle aromatique polycyclique du colorant ;
- Une bande principale, localisée entre 660 et 665 nm, correspondant à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du système cationique du bleu de méthylène, responsable de la couleur bleue caractéristique de la molécule [15–17].

On note une faible épaulement vers 610 nm, liée à la présence d'agrégats du bleu de méthylène en solution.



**Figure IV. 2:** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (BM) à pH 3.

Le suivi de la diminution de la concentration en bleu de méthylène (MB) au cours des procédés étudiés a été réalisé 664 nm, correspondant au maximum d'absorbance du colorant. La courbe d'étalonnage, établie à pH 3 pour des concentrations en MB comprises entre 0,02 et 5,5 mg·L<sup>-1</sup>, est présentée dans la Figure IV.3.



**Figure IV. 3:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM) en phase aqueuse à pH=3.

#### IV.1.4 Préparation des solutions du colorant cible

Les solutions mères de MB à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été préparées en dissolvant 100 mg de MB dans 2000 mL d'eau désionisée, puis diluées d'un facteur de 5 pour obtenir une concentration de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le pH des solutions a été ajusté à la valeur souhaitée par addition d'acide sulfurique et/ou d'hydroxyde de sodium à 1 M, puis mesuré et contrôlé en continu à l'aide d'un pH-mètre (Mettler Toledo Seven Multi Conductivity Meter, Laboratory Positions).

#### IV.1.5 Démarche expérimentale

Les expériences de dégradation du bleu de méthylène (BM) par le procédé Fenton-ZVI et ses dérivés, ont été réalisées dans le réacteur décrit précédemment (Figure III.1, section III.1.2.1), sous les conditions expérimentales suivantes :

- $[\text{BM}] = 10 \text{ et } 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- $\text{pH} = 3$ ,
- Temps de pré-immersion = 2 min,
- Hauteur d'immersion = 20 mm,
- Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ajouté = 2 mL,
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,
- Vitesse d'agitation =  $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

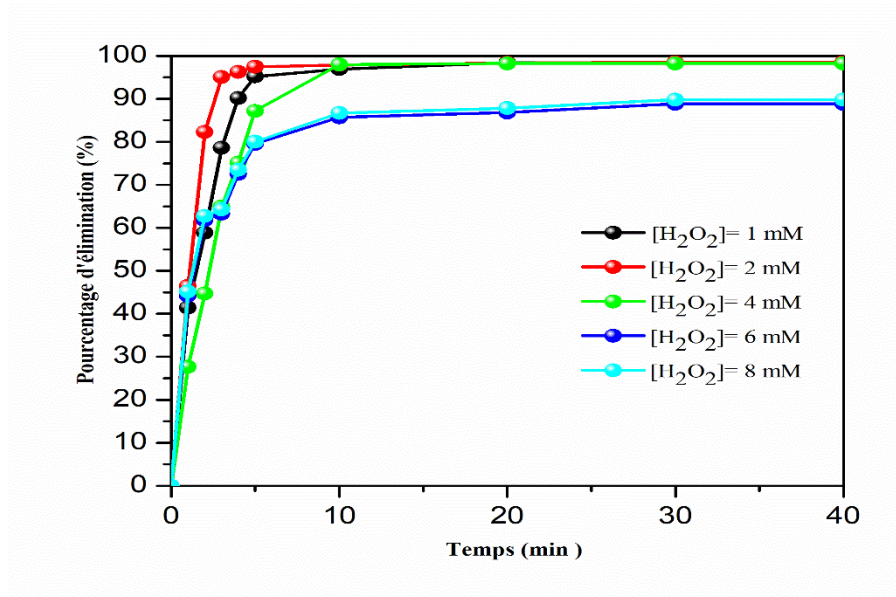
Pour toutes les expériences, le début de la réaction correspond à l'instant de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il convient de souligner que, dans les procédés photoassistés, une lampe solaire simulée de 300 W de la marque OSRAM a été utilisée comme source d'irradiation tandis que la hauteur entre la lampe et le réacteur a été maintenu fixe (20 cm). En ce qui concerne les procédés photocatalytiques, le  $\text{TiO}_2$  a été introduit dans le milieu réactionnel à une concentration de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### IV.2 Résultats et Discussions

#### IV.2.1 Étude préliminaire du système réactionnel

##### IV.2.1.1 Optimisation de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$

Dans le but de maintenir la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  stable pendant l'étude de la dégradation du bleu de méthylène (MB) avec les procédés proposés dans ce chapitre, une étude préliminaire a été réalisée pour trouver la concentration optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (entre 1 et 8 mM) pour la dégradation du MB. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.4.



**Figure IV. 4:** Optimisation de la concentration de  $H_2O_2$  en utilisant une anode de Fer.

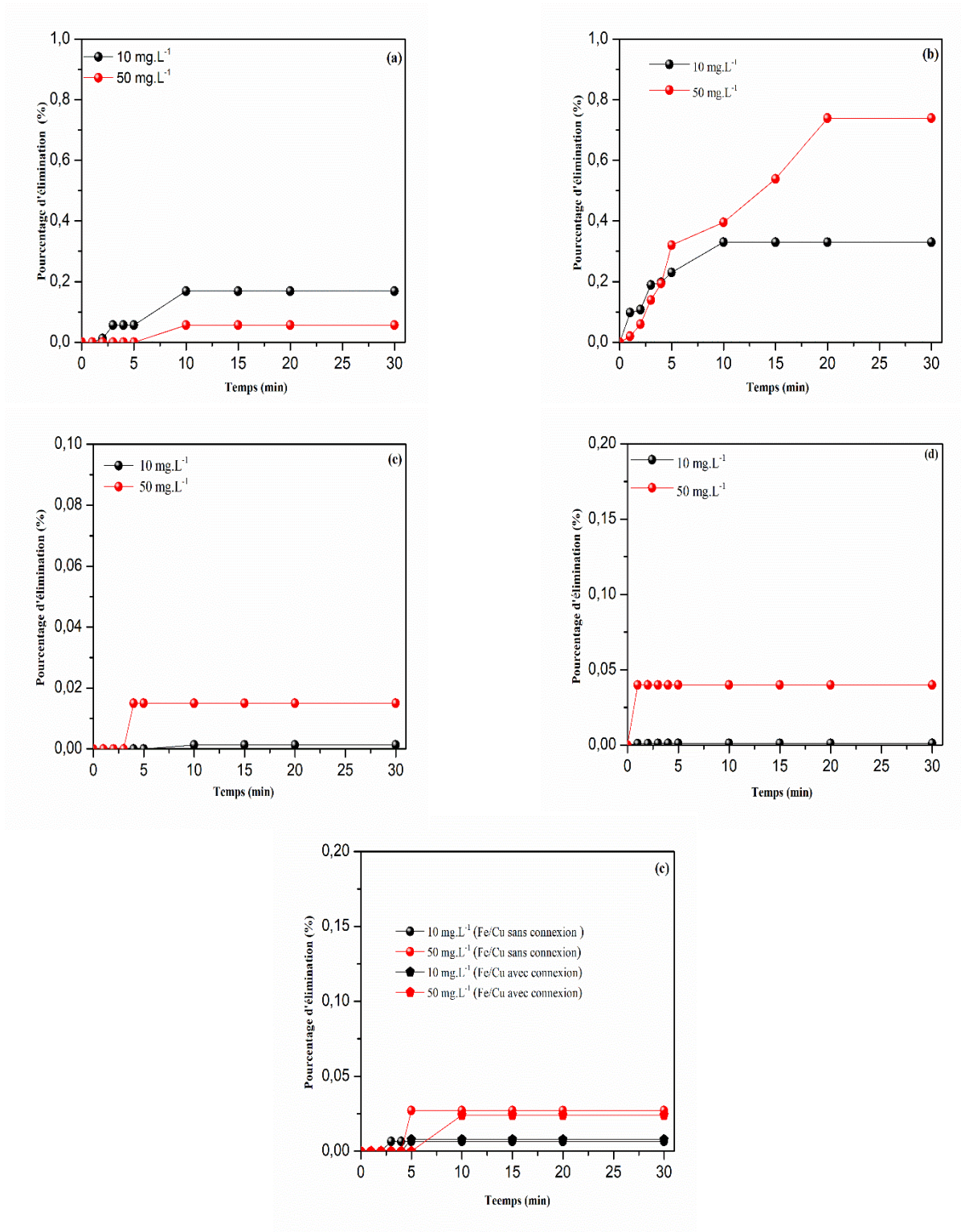
On note à partir de la Figure IV.4 que les pourcentages d'élimination du MB augmentent rapidement au cours des dix premières minutes, indépendamment de la concentration initiale en  $H_2O_2$ . Pour les concentrations de 1, 2 et 4 mM, la dégradation de MB est quasi totale et quasi instantanée, avec une cinétique particulièrement favorable à 2 mM. En revanche, au-delà de 4 mM, l'efficacité du procédé tend à diminuer progressivement comparée aux concentrations précédentes. Ces observations indiquent que la concentration optimale en  $H_2O_2$  est de 2 mM. Afin de garantir une comparaison fiable entre les procédés étudiés, cette concentration (2 mM) a été retenue pour l'ensemble des expériences.

#### IV.2.1.2 Étude de la stabilité du méthylène bleu

La stabilité du bleu de méthylène (MB) a été préalablement vérifiée afin d'exclure toute dégradation spontanée en l'absence des conditions réactionnelles complètes. Plusieurs situations expérimentales ont été explorées, à savoir :

- Le milieu acide à  $pH = 3$ , afin de confirmer que l'acidité seule n'entraîne pas la décomposition du MB ;
- La présence de  $H_2O_2$ , pour déterminer si l'oxydant en absence de catalyseur peut influencer la stabilité du colorant ;
- La présence du couple métallique Fe/Cu, afin d'évaluer si cet ajout en l'absence d'agent oxydant et de catalyseur n'influence pas la stabilité du MB ;

- d) L'application d'une irradiation UV, dans le but de vérifier la possibilité d'une photolyse directe du colorant ;
- e) L'ajout de  $\text{TiO}_2$ , afin d'examiner sa contribution potentielle à la dégradation du MB.



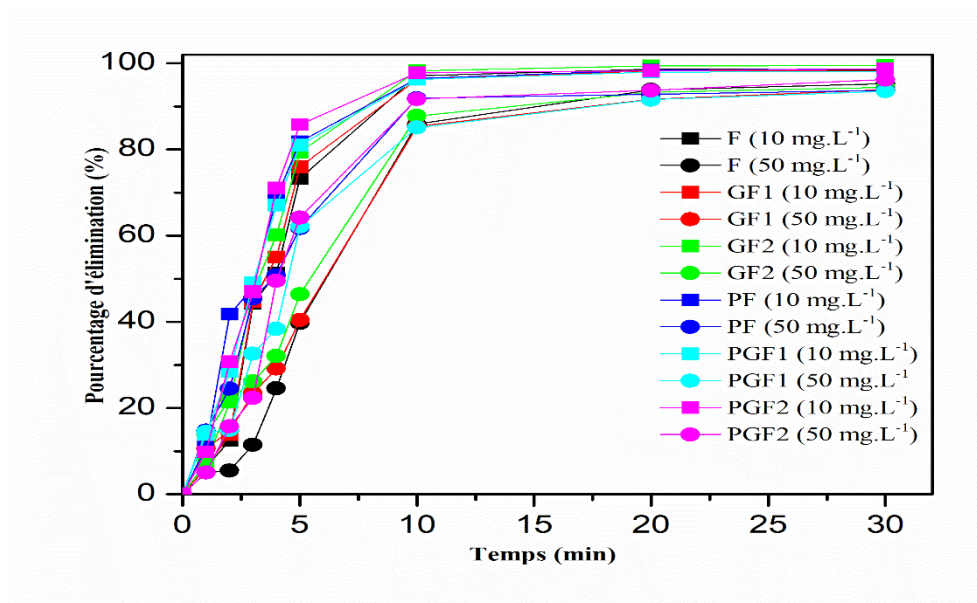
**Figure IV. 5:** Stabilité du bleu de méthylène : (a) à pH=3 ; (b) en présence du  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; (c) en présence du Fe/Cu ; (d) sous irradiation UV ; et (e) en présence du  $\text{TiO}_2$ .

D'après la Figure IV.5, la variation de concentration du BM sous les conditions expérimentales testées demeure négligeable. Elle est comprise entre 0,0563 et 0,3302 % en milieu acide ou en présence de  $H_2O_2$ , 0,015 et 0,040 % sous irradiation ultraviolette (UV) ou en présence de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) et 0,0066 à 0,0272 % avec l'insertion de la cellule galvanique. Ces observations témoignent de la stabilité intrinsèque du colorant face à ces différentes conditions expérimentales. Cette stabilité remarquable constitue une base essentielle pour l'interprétation des résultats ultérieurs et met en évidence la résistance du colorant au traitement, tout en soulignant la nécessité d'associer plusieurs technologies pour assurer une élimination efficace de ce polluant.

#### **IV.2.2 Évaluation comparative de la dégradation du MB par les procédés Fenton-ZVI, Galvano-Fenton, Photo-Fenton et Photo-Galvano-Fenton**

Dans cette étude, les performances des différents procédés d'oxydation avancée, notamment le procédé Fenton-ZVI (F), le procédé Galvano-Fenton avec et sans connexion électrique entre les électrodes (GF2 et GF1), et le procédé photo-Fenton (PF) ainsi que le procédé photo-Galvano-Fenton et ses deux configurations correspondantes (PGF1 et PGF2) ont été évaluées. L'analyse comparative de ces performances permet la détermination de la méthode la plus efficace pour le traitement des solutions contenant du bleu de méthylène.

L'influence de la concentration initiale du colorant a été étudiée en considérant deux valeurs distinctes : 10 mg.  $L^{-1}$  pour une faible charge polluante et 50 mg.  $L^{-1}$  pour une forte charge polluante. Les autres paramètres opératoires, à savoir : la distance entre les électrodes de la cellule galvanique ( $e=0.2$  cm), le pH (égal à 3) et la température (comprise entre 20 et 30 °C) du milieu, ont été conservés constants, conformément aux conditions optimales mentionnées dans la littérature [4,7,10,19,20,21]. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.6 et le Tableau IV.1.



**Figure IV. 6.** Cinétique de dégradation du bleu de méthylène par les procédés Fenton-ZVI (F), Galvano-Fenton (GF), Photo-Fenton-ZVI (PF) et Photo-Galvano-Fenton (PGF) pour des concentrations initiales en BM de 10 et 50 mg·L<sup>-1</sup>.

**Tableau IV. 1:** Évolution comparative des rendements de dégradation du bleu de méthylène obtenus par le procédé Fenton-ZVI et ses variantes, pour des concentrations initiales de 10 et 50 mg·L<sup>-1</sup> et des durées de réaction de 5 et 30 minutes.

| POA  | Efficacité de dégradation (%) |                       |                       |                       |
|------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|      | t=5min                        |                       | t=30min               |                       |
|      | 10 mg·L <sup>-1</sup>         | 50 mg·L <sup>-1</sup> | 10 mg·L <sup>-1</sup> | 50 mg·L <sup>-1</sup> |
| F    | 73,24                         | 39,79                 | 98,60                 | 94,75                 |
| GF1  | 75,94                         | 40,43                 | 98,36                 | 94,07                 |
| GF2  | 79,40                         | 46,38                 | 99,49                 | 94,45                 |
| PF   | 81,82                         | 61,75                 | 98,73                 | 93,73                 |
| PGF1 | 81,04                         | 62,75                 | 98,13                 | 93,53                 |
| PGF2 | 85,74                         | 64,23                 | 98,72                 | 96,24                 |

La Figure IV.6 et le Tableau IV.1 révèlent que les procédés étudiés permettent une dégradation rapide et quasi instantanée du bleu de méthylène dès les premières minutes de traitement. Cette cinétique accélérée est suivie d'un ralentissement progressif après environ 30 minutes de réaction, à partir duquel les rendements de dégradation tendent à se stabiliser et convergent vers des valeurs élevées comprises entre 94 % et 99 %. Ce ralentissement est attribué à la consommation de la majorité des ( $\bullet$ OH) au cours de la phase initiale de dégradation. Ainsi qu'à la passivation du fer métallique, résultant de la formation d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes ferriques à sa surface. En effet, Namkung et al.[1] ont confirmé, dans une étude portant sur la corrosion de plaques de fer en milieu acide ( $\text{pH} \approx 3$ )

en présence du polluant modèle et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'apparition de ce film protecteur qui limite le flux de protons nécessaires à l'oxydation du fer en  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce film réduit la vitesse de corrosion, diminuant ainsi la disponibilité du catalyseur ferreux et, par conséquent, celle des radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ), ce qui diminue l'efficacité globale du procédé.

Une baisse d'efficacité a également été constatée à haute concentration en BM ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Ce résultat s'explique par l'épuisement du  $\text{H}_2\text{O}_2$  disponible, ce qui limite la génération de radicaux hydroxyles face à l'excès de molécules de colorant [18,19].

L'étude comparative des performances des différents procédés testés révèle que :

- Dans le procédé Galvano-Fenton, la configuration GF1 conduit à des rendements de dégradation de BM de 75,94 et 40,43 % après 5 minutes, pour des concentrations initiales de 10 et  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement, puis de 98,36 et 94,07 % après 30 minutes. Tandis que la configuration GF2 se distingue par des rendements légèrement plus élevés de 79,40 % et 46,38 % après 5 minutes, et de 99,49 % et 94,45 % après 30 minutes. Ce comportement est attribué aux mécanismes distincts de formation des ions ferriques propres à chaque configuration. Dans la configuration GF1, en l'absence de connexion électrique entre l'anode et la cathode, l'effet galvanique demeure négligeable et le fer est généré de manière spontanée selon l'équation (I.36). Ce constat est consolidé par les résultats similaires obtenus avec le procédé Fenton-ZVI où les taux de dégradation pour 10 ppm sont de 73,24 % et 75,94 %, et pour 50 ppm, de 39,79 % et 40,43 % après 5 minutes, respectivement pour F et GF1. Dans les deux cas, le mécanisme de génération des ions  $\text{Fe}^{2+}$  repose sur la corrosion spontanée du fer métallique. À l'inverse, dans la configuration GF2, le fer joue le rôle d'anode sacrificielle tandis que le cuivre agit comme cathode. L'oxydation du fer libère un flux d'électrons se dirigeant vers la cathode, favorisant ainsi la réduction de l'oxygène dissous et la régénération continue de  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce mécanisme améliore la cinétique de dégradation du bleu de méthylène, ce qui est en accord avec les observations rapportées dans la littérature [12,14,20,21].
- Le procédé Photo-Fenton-ZVI (PF) démontre des efficacités initiales nettement plus élevées que celles obtenues avec les procédés Fenton-ZVI (F) et Galvano-Fenton (GF1 et GF2), atteignant respectivement 81,82 et 61,75 % après 5 minutes pour des concentrations initiales en bleu de méthylène (BM) de 10 et  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , et 98,73 et 93,73 % après un traitement de 30 minutes. Ces observations illustrent de manière précise l'impact positif de l'irradiation UV sur l'accélération de la dégradation de MB, particulièrement au début de la réaction. Par conséquent, pour une concentration initiale de 10 ppm, la

concentration résiduelle en BM diminue à  $1,81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  avec le procédé photo-Fenton, contre  $2,67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  avec le procédé Fenton-ZVI. Tandis qu'à  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , elle atteint  $19,12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  contre  $30,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivement. L'effet catalytique de la lumière UV peut être attribué à plusieurs mécanismes synergiques, à savoir :

- (i) La corrosion spontanée du fer produit des ions  $\text{Fe}^{2+}$  susceptibles de catalyser la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $(\bullet\text{OH})$ , comme le décrivent l'équation (I.4) ;
- (ii) sous l'action d'irradiation UV, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents sous forme de complexes peuvent subir une photoréduction en  $\text{Fe}^{2+}$ , assurant ainsi la photorégénération continue du catalyseur ferreux (Équation I.19) ;
- (iii) parallèlement, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut subir une photolyse directe sous irradiation UV conduisant également à la formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$  (Équation I.20) ;
- (iv) enfin, les complexes  $\text{Fe}^{3+}$  acides peuvent subir une photoréduction supplémentaire, générant des radicaux hydroxyles additionnels (Équation I.21) [22–25].

Toutefois, l'efficacité du procédé tend à diminuer lorsque la concentration en BM augmente. Selon Sohrabi et al.[24], les molécules de colorant peuvent absorber une partie du rayonnement UV, ce qui limite la photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et, donc la production de radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Ce résultat a été confirmé par Lucas et Peres [23], qui ont attribué l'inhibition de l'effet photonique à la forte concentration du colorant.

- Le procédé photo Galvano-Fenton (PGF) combine l'action de la lumière UV et de la pile galvanique. En configuration PGF1 (sans connexion électrique), les efficacités atteignent 81,04 % et 62,11 % après 5 minutes, puis 98,13 % et 93,53 % après 30 minutes pour une concentration initiale de  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit des valeurs proches du procédé photo-Fenton. En revanche, en configuration PGF2 (avec connexion électrique), elles s'élèvent à 85,74 % et 64,23 % après 5 minutes, puis 98,72 % et 96,24 % après 30 minutes, confirmant que l'échange électronique Fe–Cu favorise la régénération continue du  $\text{Fe}^{2+}$  et la production accrue de  $\bullet\text{OH}$ . De plus, dans la configuration PGF1, le cuivre reste pratiquement inactif en l'absence de connexion électrique, et la production du catalyseur ferreux repose uniquement sur la corrosion spontanée du fer et la photoréduction du  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui rend le système analogue au Photo-Fenton-ZVI. Cette similarité est confirmée par les valeurs quasi identiques observées pour  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de BM (81,82 % et 81,04 % à 5 min ; 98,73 % et 98,13 % à 30 min) et

pour  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (61,75 % et 62,11 % à 5 min ; 93,73 % et 93,53 % à 30 min). En revanche, dans PGF2, la connexion électrique directe établit une pile galvanique : le fer (anode) s'oxyde en libérant des électrons qui migrent vers le cuivre (cathode) (Équation IV.1 et I.36), générant un courant électrique et une production continue d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce mécanisme galvanique favorise la réaction de Fenton et renforce la cinétique de dégradation du BM [2,14,15,24,29]. Par ailleurs, la présence simultanée d'UV accélère la photoréduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , amplifiée par la régénération électrochimique continue du catalyseur ferreux [22,25–27].

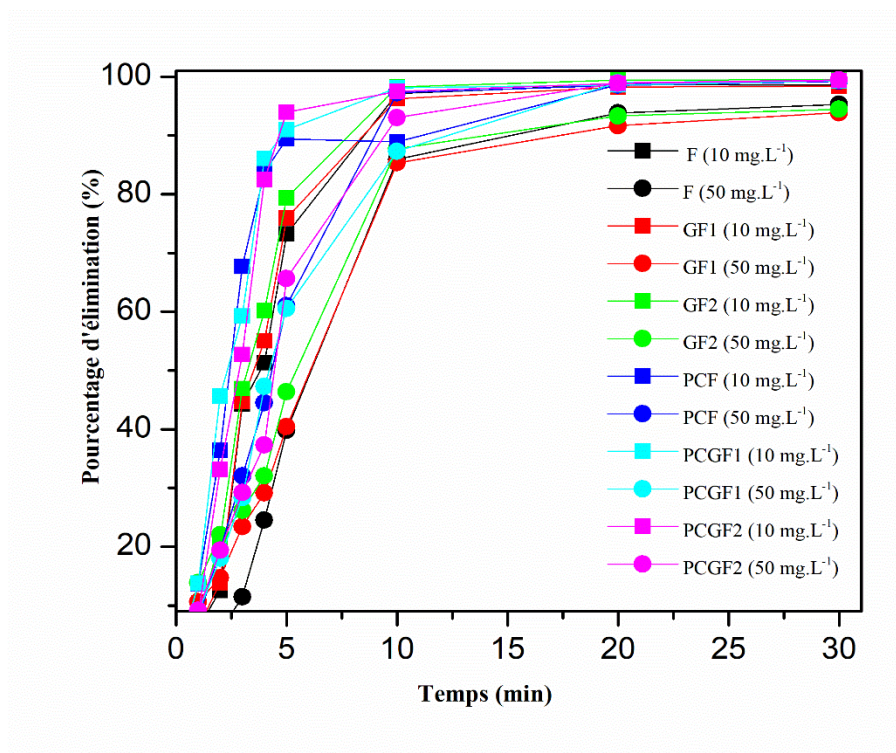
L'analyse comparative des différents procédés indique une progression ordonnée en fonction de l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène, selon l'ordre croissant suivant : Fenton-ZVI (F) < Galvano-Fenton sans connexion électrique (GF1) < Galvano-Fenton avec connexion électrique (GF2) < Photo-Fenton (PF) < Photo-Galvano-Fenton 1 (PGF1) < Photo-Galvano-Fenton 2 (PGF2). Cette progression traduit une synergie entre les mécanismes électrochimiques intervenant notamment, l'effet galvanique Fe/Cu qui assure une régénération continue des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , l'irradiation UV qui contribue à la régénération des ions ferreux et l'effet photocatalytique qui intensifie la production de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et la régénération du catalyseur ferreux.

### **IV.2.3 Étude de l'influence des conditions opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par les procédés photocatalytiques Fenton et photocatalytiques Galvano-Fenton**

Cette section analyse la synergie résultant de la combinaison de la photocatalyse avec le procédé Fenton-ZVI et Galvano-Fenton en vue d'une élimination efficace et totale du bleu de méthylène. L'ajout de  $\text{TiO}_2$  dans les systèmes photoassistés confère au procédé un effet photocatalytique. Ce semi-conducteur absorbe la lumière et génère des paires électron-trou, qui participent à la formation d'espèces radicalaires réactives, notamment les radicaux hydroxyles [22,26].

#### **IV.2.3.1 Influence de la concentration**

L'impact de la concentration initiale de MB sur le rendement des procédés photocatalytiques a été étudié en considérant deux concentrations : 10 et  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour une masse de  $\text{TiO}_2$  de 0,1 g. Les résultats correspondants sont récapitulés dans le Tableau IV.4, et représentés à la Figure IV.7.



**Figure IV. 7:** Dégradation du BM par les procédés Fenton-ZVI (F), Galvano-Fenton (GF), Photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF), et Photocatalytique-Galvano-Fenton (PCGF) .

La Figure IV.7 montre une cinétique initiale de dégradation de MB très rapide pour tous les procédés, quelle que soit sa concentration, suivie d'un ralentissement menant à un plateau d'équilibre, avec des rendements avoisinant le 100 %. Ces résultats témoignent de la robustesse des procédés employés pour la dégradation du colorant cible.

Elle montre également que les performances initiales des procédés photocatalytiques-Galvano-Fenton (PCGF1 et PCGF2) sont supérieures à celle des procédés photocatalytiques-Fenton-ZVI (PCF). Ainsi, la combinaison de la photocatalyse et de l'effet galvanique induit une réactivité initiale légèrement supérieure à celle de l'effet photocatalytique et de la réaction Fenton. Ceci est en relation avec le mécanisme sous-jacent de la photoactivation du  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV. Ce semi-conducteur génère des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ) (Équation I.27) [22,27,28], et les trous photogénérés ( $h^+$ ) oxydent l'eau ou les ions hydroxyles pour produire des radicaux hydroxyles (Équations IV.2 et IV.3), tandis que les électrons ( $e^-$ ) réduisent l'oxygène dissous en radicaux superoxydes et contribuent à la régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  à partir du  $\text{Fe}^{3+}$  (Équations IV.4 et IV.5). Ainsi, les radicaux formés simultanément par le  $\text{TiO}_2$  et le système Galvano-Fenton agissent de manière synergique, assurant une dégradation rapide et complète du BM [12,27–30].



Le Tableau IV.2 présente une synthèse des principales caractéristiques des procédés d'oxydation avancée (POA) étudiés. Il met en évidence le rôle central du fer comme source de catalyseur ferreux, tout en soulignant l'influence de l'irradiation lumineuse, de l'addition d'un photocatalyseur et de l'apport électrique. Cette synthèse permet ainsi de mieux comprendre les conditions opératoires optimales pour la dégradation du BM, ainsi que les spécificités propres à chaque procédé. Les résultats obtenus mettent en évidence des différences notables entre les procédés Fenton-ZVI et leurs variantes. Globalement, l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène augmente avec la complexité du système, selon l'ordre suivant :

Fenton-ZVI (F) < Galvano-Fenton sans connexion électrique (GF1) < Galvano-Fenton avec connexion électrique (GF2) < Photo-Fenton-ZVI (PF)  $\approx$  Photo-Galvano-Fenton (PGF1) < Photo-Galvano-Fenton (PGF2) < Photocatalytique-Fenton-ZVI  $\approx$  Photocatalytique Galvano-Fenton (PCGF1) < Photocatalytique Galvano-Fenton avec connexion directe (PCGF2).

Ainsi, l'introduction de particules de fer zéro valent (ZVI) et de  $TiO_2$  améliore la régénération du fer ferreux et la génération de radicaux hydroxyles, tandis que l'irradiation UV renforce encore ces effets par activation photocatalytique. La connexion galvanique directe Fe–Cu (procédé PCGF2) se révèle être la configuration la plus performante, grâce à la formation d'une pile électrochimique favorisant la production continue de  $Fe^{2+}$  et une dégradation quasi complète du BM en un temps réduit.

**Tableau IV. 2:** Comparaison des caractéristiques des différents procédés d'oxydation avancée.

| POA     | Source principale de Fe <sup>2+</sup>                                                                                                     | Connexion électrique | Présence d'irradiation lumineuse | Présence de TiO <sub>2</sub> | Capacité maximale de dégradation de MB |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| (F)     | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> )                                                                               | /                    | /                                | /                            | 98,60                                  |
| (GF1)   | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> )                                                                               | /                    | /                                | /                            | 98,36                                  |
| (GF2)   | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> )<br>2. Effet galvanique amplifié par la connexion électrique Fe–Cu             | Oui                  | /                                | /                            | 99,49                                  |
| (PF)    | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> )<br>2. Irradiation lumineuse                                                   | /                    | Oui                              | /                            | 98,73                                  |
| (PGF1)  | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> )<br>2. Irradiation lumineuse                                                   | /                    | Oui                              | /                            | 98,13                                  |
| (PGF2)  | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> ).<br>2. Irradiation lumineuse.<br>3. Effet galvanique.                         | Oui                  | Oui                              | /                            | 98,72                                  |
| (PCF)   | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> ).<br>2. Photocatalyse                                                          | /                    | Oui                              | Oui                          | 99,28                                  |
| (PCGF1) | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> ).<br>2. Photocatalyse                                                          | /                    | Oui                              | Oui                          | 99,36                                  |
| (PCGF2) | 1. Corrosion spontanée du fer métallique (Fe <sup>0</sup> ).<br>2. Effet galvanique amplifié par connexion électrique<br>3. Photocatalyse | Oui                  | Oui                              | Oui                          | 99,45                                  |

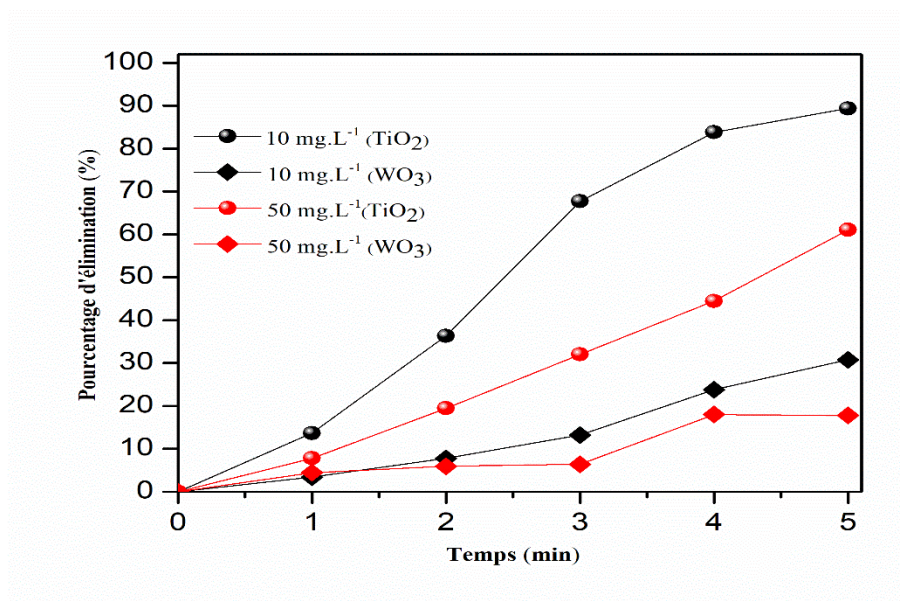
#### IV.2.3.2 Influence de la nature du catalyseur

Le principe des procédés photocatalytiques repose sur l'activation d'un photocatalyseur, généralement un semi-conducteur, par la lumière visible ou ultraviolette. Cette photoactivation conduit à la génération d'espèces réactives, notamment les radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ) capables de dégrader les polluants organiques. Parmi les photocatalyseurs, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), dont le gap énergétique est compris entre 3,0 et 3,2 eV, représente le photocatalyseur de référence en raison de ses excellentes performances permettant de travailler dans des conditions douces et écologiques [28,31,32]. En parallèle, l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ), caractérisé par un gap énergétique variant entre 2,6 et 3,0 eV, constitue un photocatalyseur prometteur grâce à sa capacité photo-oxydante élevée et à son activité sous lumière visible. Ces propriétés élargissent son domaine d'application et facilitent les réactions d'oxydoréduction impliquées dans les systèmes Fenton ou photo-Fenton. Ainsi, l'association du  $\text{WO}_3$  à ces procédés permet d'améliorer la génération d'espèces radicalaires et, par conséquent, l'efficacité de la dégradation des polluants organiques [26,33–35].

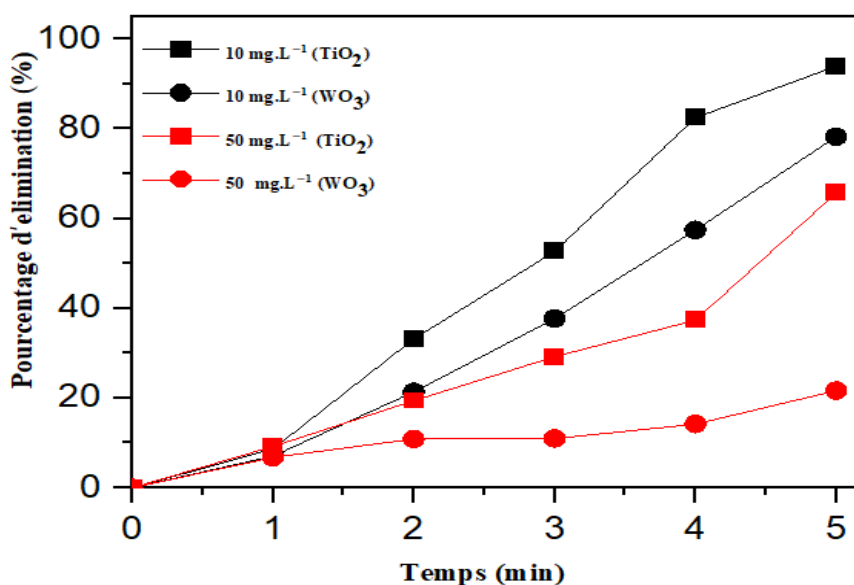
L'objectif de cette section est d'évaluer de manière comparative l'efficacité de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{WO}_3$  dans la dégradation du bleu de méthylène (MB) par les procédés photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF) et photocatalytique-Galvano-Fenton (PCGF2), sous les conditions suivantes :

- concentrations initiales de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- temps de traitement 5 minutes,
- Masse de photocatalyseur de 0,10 g

Les résultats sont présentés dans les Figures IV. 8 et 9.



**Figure IV. 8:** Cinétique de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF) utilisant le TiO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub> comme photocatalyseurs à 10 et 50 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figure IV. 9:** Cinétique de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Galvano-Fenton 2 (PCGF2) utilisant le TiO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub> comme photocatalyseurs à 10 et 50 mg.L<sup>-1</sup>.

Les Figures IV.8 et 9 révèlent que, dans le cas du procédé PCF et pour une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> de MB, l'efficacité de dégradation après 5 minutes est de 89,38 et 30,76 % en utilisant respectivement le TiO<sub>2</sub> et le WO<sub>3</sub>. A 50 mg.L<sup>-1</sup>, l'efficacité passe de 61,06 % avec TiO<sub>2</sub> à 17,77 % avec WO<sub>3</sub>. Le même comportement a été constaté pour le procédé PCGF2 dont les rendements de dégradation diminuent de 93,95 % à 78,23 % pour 10 mg.L<sup>-1</sup> et de

65,68 % à 21,65 % pour  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ces résultats confirment la dominance photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  comparée à  $\text{WO}_3$ . Cette disparité de performance peut être attribuée à la plus faible capacité oxydante de  $\text{WO}_3$  par rapport à  $\text{TiO}_2$  et à l'instabilité relative en conditions acides.

Il est à noter que pour les deux photocatalyseurs, la dégradation du colorant est assurée par l'action conjointe de :

1. l'irradiation lumineuse qui excite le semi-conducteur et génère des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ). Ces derniers participent à la formation d'espèces oxydantes capables de dégrader les composés organiques.
2. la corrosion galvanique de l'anode de fer, qui libère des ions  $\text{Fe}^{2+}$  amorçant la réaction de Fenton (Équation I.4), et
3. l'irradiation du photocatalyseur, qui favorise la photorégénération du  $\text{Fe}^{2+}$  et intensifie ainsi la production de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) responsables de l'oxydation des polluants [27,29,31,35,36].

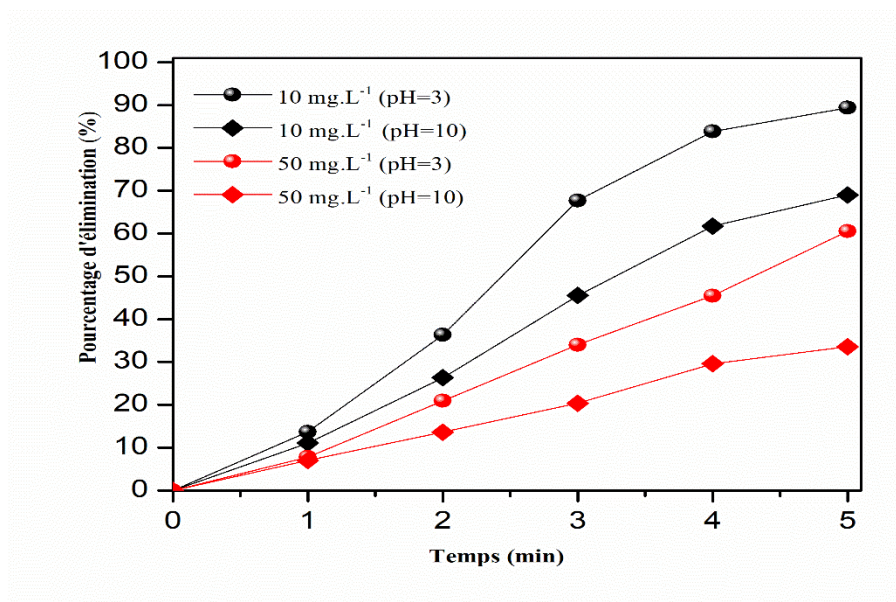
#### IV.2.3.3 Influence du pH

L'influence du pH sur les performances des procédés PCF et PCGF2 a été étudiée en considérant deux milieux réactionnels : un milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ) et un milieu basique ( $\text{pH} = 10$ ). Les résultats sont illustrés dans les Figures IV.10 et 11. On constate qu'à  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de MB, les rendements d'élimination sont de 89,38 % et 93,95 % pour les procédés photocatalytiques-Fenton-ZVI, photocatalytique-Galvano-Fenton (PCGF2), respectivement. À l'inverse, en conditions basiques ( $\text{pH} = 10$ ), les rendements des deux procédés PCF et PCGF2 diminuent et atteignent les valeurs respectives de 60,00 et 72,46 %. Une tendance analogue a été observée à 50 ppm de MB : à pH 3, les efficacités d'élimination sont de 61,06 % et 65,68 % pour les procédés PCF et PCGF2, contre 33,57 %, et 28,01 % à pH 10. Ces résultats confirment que le milieu acide est favorable à la dégradation du MB par le PCF et le PCGF2 comparé au milieu basique. Selon la littérature, le fer subit une corrosion spontanée plus intense en milieu acide, libérant continuellement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui participent à la génération des radicaux hydroxyles. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés sont ensuite régénérés en  $\text{Fe}^{2+}$  via le processus photo-Fenton, tandis que les électrons et les trous issus du  $\text{TiO}_2$  favorisent également la production de  $\bullet\text{OH}$ . De plus, lorsque le pH est inférieur au point de charge zéro ( $\text{PZC} \approx 6,5$ ), la surface du  $\text{TiO}_2$  est positivement chargée, ce qui favorise l'adsorption des anions, notamment du  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous forme moléculaire ou de son anion  $\text{HO}_2^-$  issu de sa dissociation partielle (Équation IV.6). Cette proximité entre le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la surface du

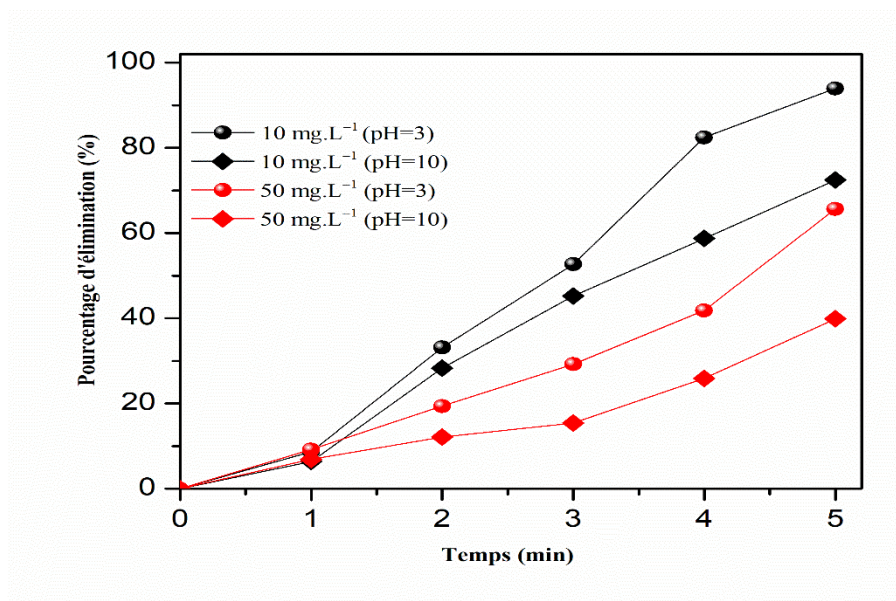
photocatalyseur facilite son activation par les porteurs photogénérés, intensifiant ainsi la production des  $\bullet\text{OH}$  responsables de l'oxydation du polluant. L'amélioration de la dégradation du MB à pH 3 résulte donc d'un effet synergique entre ces mécanismes [1,12,27,37,38]. En revanche, à pH 10, bien que la surface négativement chargée du  $\text{TiO}_2$  favorise l'adsorption du MB, l'efficacité globale du procédé est fortement réduite. Cette diminution est liée à la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes ferreux et ferriques, qui limite la disponibilité des radicaux hydroxyles (Équations IV.7 et 8) [1,12,14,37,39].



Les procédés PCF et PCGF2 reposent sur une la génération des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) à partir de la réaction de Fenton, suivie de la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  sous irradiation UV, assurant ainsi un recyclage efficace du catalyseur ferreux et l'activation du  $\text{TiO}_2$ , sous irradiation UV, qui produit des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ) capables d'oxyder directement les composés organiques.



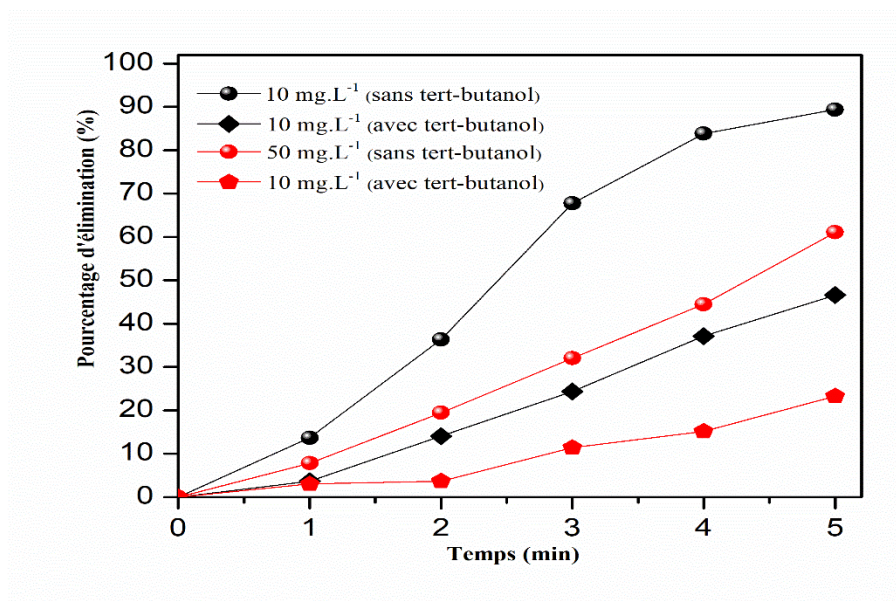
**Figure IV. 10:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF) à pH 3 et 10.



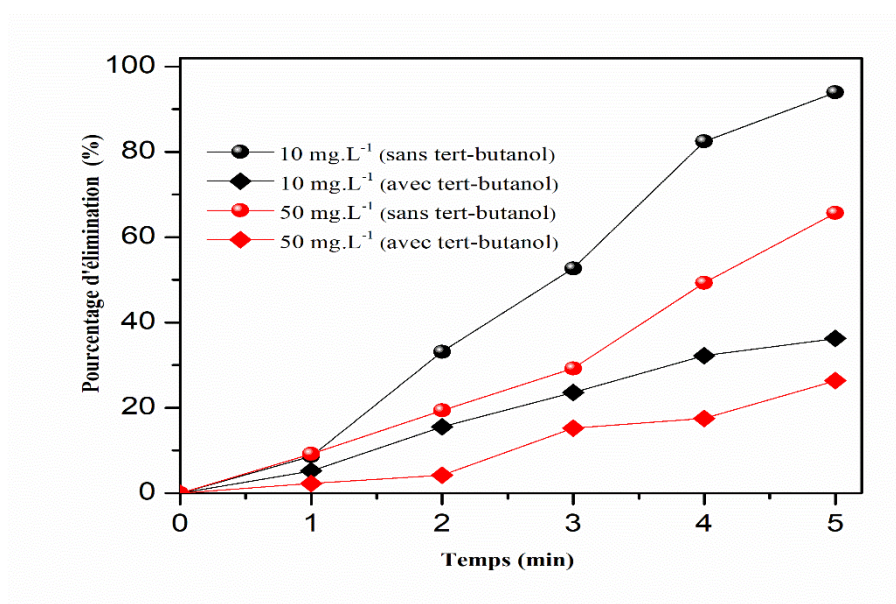
**Figure IV. 11:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Galvano-Fenton 2 (PCGF2) à pH 3 et 10.

#### IV.2.3.4 Effet du Tert-butanol

Afin de confirmer l'implication majeure des  $\bullet\text{OH}$  dans la dégradation du bleu de méthylène (MB), des expériences ont été réalisées en présence de 26  $\mu\text{L}$  de tert-butanol (100 %). Ce composé est un piègeur sélectif des radicaux  $\bullet\text{OH}$  [40–42]. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures IV.12 et 13. On enregistre que l'ajout du tert-butanol entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation de MB de 47,9 %, 60,7 % à 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et de 61,4 % et 59,9 % à 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les procédés photocatalytique-Fenton et photocatalytique Galvano-Fenton respectivement. Cette inhibition s'explique par la capacité du tert-butanol à interagir préférentiellement avec les radicaux hydroxyles, réduisant ainsi la disponibilité des  $\bullet\text{OH}$  pour l'oxydation du polluant cible. Ces observations confirment la contribution majeure des radicaux hydroxyles dans la dégradation du MB par les procédés photocatalytique-Fenton-ZVI et photocatalytique Galvano-Fenton [34,42,43].



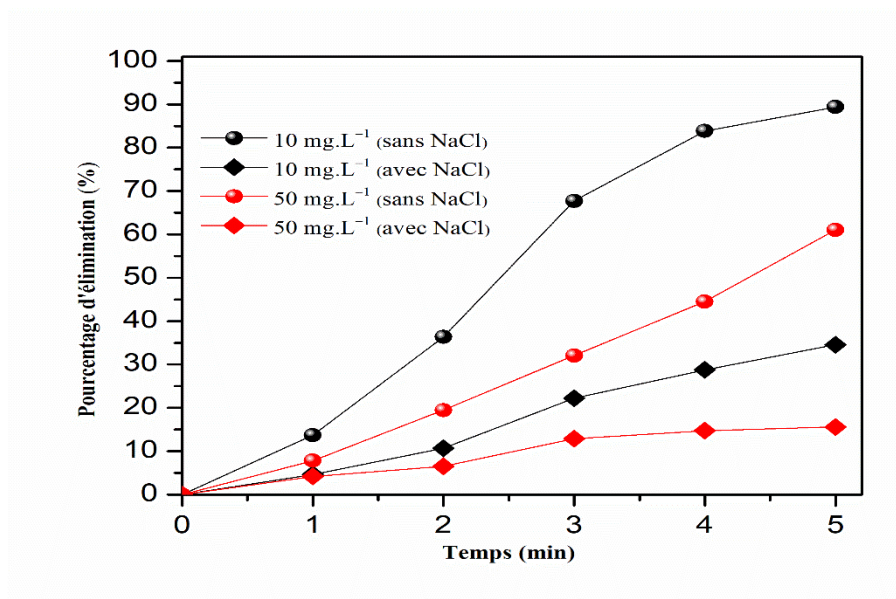
**Figure IV. 12:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF) en présence du tert-butanol.



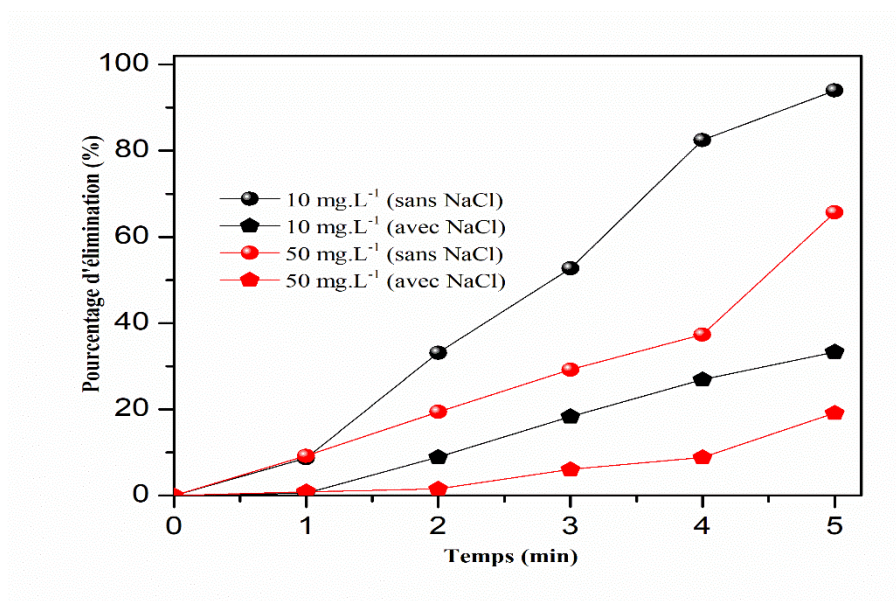
**Figure IV. 13:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Galvano Fenton 2 en présence du tert-butanol.

#### IV.2.3.5 Influence de la présence de chlorure de sodium

La présence d'ions inorganiques dans l'eau, en particulier les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), peuvent influencer sensiblement l'efficacité de dégradation des polluants par les POA. Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre, 7 g de NaCl ont été ajoutés à la solution à traiter. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures IV.14 et IV.15.



**Figure IV. 14:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Fenton-ZVI (PCF) en présence du NaCl.



**Figure IV. 15:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photocatalytique-Galvano Fenton 2 en présence du NaCl.

Les figures IV.6 et IV.5 montrent que les capacités de dégradation de MB en présence de NaCl diminuent, dans le cas du procédé PCF, d'environ 61,3 % et 74,5 % pour les concentrations initiales respectives de 10 mg.L<sup>-1</sup> et 50 mg.L<sup>-1</sup>, et de 64,52 % et 46,53 %, pour le procédé PCGF2. L'impact négatif de la présence de NaCl peut être attribué aux multiples interactions des ions chlorure avec le système réactionnel. En particulier, la réaction d'interception entre  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}^-$  qui conduit à la formation de précurseurs de l'acide

hypochloreux (Équation IV.9). Par ailleurs, la réaction des ions  $\text{Cl}^-$  avec les radicaux hydroxyles peut générer des radicaux chlorés, lesquels réagissent ensuite avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour former des radicaux perhydroxyles ( $\bullet\text{HO}_2$ ), beaucoup moins réactifs (Équations IV.10 et 11). D'autres voies réactionnelles impliquant des radicaux chlorés sont également possibles (Équations IV.12 et 13) [44].

En outre, la présence de NaCl peut initialement favoriser la corrosion de l'anode de fer, entraînant la production d'ions ferreux. Cependant, à un stade plus avancé, la formation de complexes fer-chlorure peu réactifs peut se produire (Équations IV.14 et 15). En l'absence d'ions chlorure, le complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  prédomine (Équation IV.16). Cette substitution contribue à la diminution de l'efficacité de dégradation et à la passivation progressive de la surface du fer par la précipitation d'oxydes et de chlorures de fer [45]. Enfin, les ions chlorure peuvent également limiter la contribution photocatalytique dans les procédés Fenton et Galvano-Fenton, en neutralisant les trous photogénérés ( $h^+$ ) sur le  $\text{TiO}_2$ , comme l'illustre l'équation IV.17 :



#### IV.2.4 Caractérisation de la corrosion de l'électrode en fer

La dissolution du fer dans les procédés d'oxydation avancée varie sensiblement selon le procédé employé. Elle est plus prononcée dans les systèmes galvaniques Fe–Cu, où la pile galvanique formée accélère la dissolution anodique de l'anode sacrificielle et favorise la production des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ), ce qui améliore la dégradation du colorant mais entraîne une consommation plus rapide de l'anode, réduisant ainsi sa durée de vie. À l'inverse, le procédé Fenton-ZVI présente une vitesse de corrosion lente assurant une durée de vie nettement plus longue mais une efficacité de dégradation plus faible que pour le procédé PCGF2.

Dans ce contexte, plusieurs paramètres caractérisant la corrosion de l'électrode de fer ont été mesurés, à savoir : la perte de masse, le nombre théorique de cycles, la durée de vie de

l'électrode ainsi que la vitesse moyenne de corrosion, et ce, pour chacun des procédés d'oxydation avancée étudiés. Ces paramètres ont été déterminés à partir des équations IV.18-20, et les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau IV.3 [46–48].

$$\text{Vitesse de corrosion} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{IV.18})$$

$$N_{\text{cycle}} = \frac{m_i}{\Delta m} \quad (\text{IV.19})$$

$$t_{\text{vie}} = N_{\text{cycle}} \cdot t_{\text{cycle}} \quad (\text{IV.20})$$

Tels que :

- $\Delta m$  : perte de masse [g] ;
- $S$  : surface immergée [cm<sup>2</sup>] ;
- $t$  : temps d'exposition [h].

**Tableau IV. 3:** Consommation de l'électrode de Fer et paramètres de corrosion associés aux procédés d'oxydation avancée étudiés.

| POA          | $m_1$<br>[mg] | $m_2$<br>[mg] | $\Delta m$<br>[mg] | Vitesse de corrosion<br>[g/cm <sup>2</sup> ·h] | $N_{\text{cycle}}$ | $t_{\text{vie}}$<br>[h] |
|--------------|---------------|---------------|--------------------|------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| <b>F</b>     | 2,9436        | 2,9402        | 0,0034             | 0,0018                                         | 865,7647           | 432,8823                |
| <b>GF1</b>   | 2,965         | 2,9607        | 0,0043             | 0,0023                                         | 680,5348           | 340,2674                |
| <b>GF2</b>   | 2,8796        | 2,8698        | 0,0098             | 0,0054                                         | 293,8367           | 146,9183                |
| <b>PF</b>    | 2,8494        | 2,8459        | 0,0035             | 0,0029                                         | 814,1142           | 407,0572                |
| <b>PGF1</b>  | 2,7952        | 2,7899        | 0,0053             | 0,0029                                         | 527,3962           | 263,6981                |
| <b>PGF2</b>  | 2,9387        | 2,9254        | 0,0133             | 0,0073                                         | 220,9548           | 110,4774                |
| <b>PCF</b>   | 2,7111        | 2,7074        | 0,0037             | 0,0020                                         | 732,7297           | 366,3648                |
| <b>PCGF1</b> | 2,7481        | 2,739         | 0,0091             | 0,0050                                         | 301,9890           | 150,9945                |
| <b>PCGF2</b> | 2,7581        | 2,742         | 0,0161             | 0,0089                                         | 171,3105           | 85,6552                 |

D'après le Tableau IV.6, la plus faible perte de masse ainsi que la plus faible vitesse de corrosion de l'anode de fer ont été observées avec le procédé Fenton-ZVI. En revanche, ces valeurs augmentent sensiblement dans le cas des procédés Fenton-ZVI hybrides. En effet, la perte de masse de l'anode passe de 0,0034 mg avec le procédé Fenton-ZVI contre 0,0161 mg avec le procédé photocatalytique Galvano-Fenton avec connexion électrique (PCGF2). De même pour la vitesse de corrosion, qui passe de 0,0018 g·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> en Fenton-ZVI à 0,0089 g·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> en PCGF2. Cette augmentation indique une consommation plus importante de fer au cours des procédés hybrides, ce qui traduit une libération accrue de Fe<sup>2+</sup> dans la solution.

La présence de grandes quantités de  $\text{Fe}^{2+}$  favorise la génération de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui se reflète par une efficacité supérieure de dégradation du colorant [1,39,47].

Le bilan comparatif de ces procédés est présenté dans le Tableau IV. 4. Ainsi, le PCGF1 apparaît comme le procédé le plus équilibré, conjuguant des performances oxydantes élevées et une stabilité satisfaisante de l'électrode de fer, ce qui en fait une voie prometteuse pour le développement durable.

**Tableau IV. 4:** Synthèse comparative de la corrosion de l'électrode de fer dans le procédé Fenton-ZVI et ses variantes.

| Type de procédé | Vitesse de corrosion ( $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) | Durée de vie (h) | Comportement                                       |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------|
| Fenton-ZVI (F)  | 0,0018                                                       | 432,9            | Faible corrosion, électrode stable                 |
| GF1             | 0,0023                                                       | 340,3            | Corrosion modérée, stabilité correcte              |
| GF2             | 0,0054                                                       | 146,9            | Corrosion accélérée par effet galvanique           |
| PF              | 0,0029                                                       | 407,1            | Effet UV modéré, bonne durabilité                  |
| PGF1            | 0,0029                                                       | 263,7            | Corrosion intermédiaire                            |
| PGF2            | 0,0073                                                       | 110,5            | Corrosion forte (effet synergique UV + galvanique) |
| PCF             | 0,0020                                                       | 366,4            | Bonne stabilité sous $\text{TiO}_2$                |
| PCGF1           | 0,0050                                                       | 151,0            | Corrosion accrue, durée de vie réduite             |
| PCGF2           | 0,0089                                                       | 85,7             | Corrosion maximale, durée de vie minimale          |

#### IV.2.5 Etude cinétique

Afin de caractériser la réactivité des procédés Fenton-ZVI et de ses dérivés, une étude cinétique portant sur la dégradation du BM a été établie en utilisant les équations (II.3, II.4 et II.5) et en mettant à profit les modèles de pseudo-ordre zéro, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre décrits précédemment (Chapitre II, Section II.2). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.5 et la Figure IV.16.

**Tableau IV. 5:** Paramètres cinétiques de la dégradation du BM par le procédé Fenton-ZVI et ses dérivés.

| POA    | [BM]<br>(ppm) | Ordre de<br>réaction | K                                      |         | R <sup>2</sup> |
|--------|---------------|----------------------|----------------------------------------|---------|----------------|
| (F)    | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02859 | 0,6306         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,16094 | 0,8329         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,29223 | 0,9051         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03531 | 0,7881         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,11767 | 0,9083         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,01496 | 0,9773         |
| (GF1)  | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02744 | 0,5811         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,15016 | 0,8454         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,23952 | 0,9357         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03241 | 0,7845         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,10402 | 0,8906         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,01116 | 0,9734         |
| (GF2)  | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03056 | 0,5961         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,20088 | 0,8604         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,75606 | 0,9566         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03106 | 0,8447         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,10631 | 0,9563         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,01268 | 0,9486         |
| (PF)   | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02743 | 0,5503         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,15670 | 0,8531         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,29174 | 0,9739         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02921 | 0,6805         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,12088 | 0,8834         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,02048 | 0,9813         |
| (PGF1) | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02800 | 0,5643         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,14454 | 0,8217         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,20610 | 0,9383         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02999 | 0,7175         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,09851 | 0,8897         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,01052 | 0,9820         |
| (PGF2) | 10            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02816 | 0,5343         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,15627 | 0,7948         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,28512 | 0,9333         |
|        | 50            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03189 | 0,6785         |
|        |               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,11853 | 0,8649         |
|        |               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,01772 | 0,9681         |

**Tableau IV.5 :** (suite): Paramètres cinétiques de la dégradation du BM par les différents procédés d'oxydation avancées selon différents modèles cinétiques.

| POA   | [BM]<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | Ordre de<br>réaction | K                                      |             | R <sup>2</sup> |
|-------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------------|-------------|----------------|
|       |                               |                      | Unité de k                             | Valeur de k |                |
| PCF   | 10                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02527     | 0,4604         |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,16338     | 0,9005         |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,45963     | 0,9394         |
|       | 50                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03271     | 0,6994         |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,18279     | 0,8817         |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,08939     | 0,9707         |
| PCGF1 | 10                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,02510     | 0,4441         |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,16630     | 0,8050         |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,47893     | 0,9615         |
|       | 50                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,03271     | 0,7383         |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,18583     | 0,9542         |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,09890     | 0,9335         |
| PCGF2 | 10                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,027025    | 0,464          |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,172085    | 0,808          |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,507921    | 0,990          |
|       | 50                            | 0                    | (mg·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 0,032924    | 0,713          |
|       |                               | 1                    | (min <sup>-1</sup> )                   | 0,185415    | 0,937          |
|       |                               | 2                    | (L/mg. min)                            | 0,095431    | 0,954          |

On constate à partir du tableau IV.5 que, pour tous les procédés étudiés, les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) relatifs au modèle cinétique de pseudo-second ordre sont généralement supérieurs à 0,93 tandis que le modèle de pseudo-premier ordre présente un ajustement intermédiaire avec des valeurs de R<sup>2</sup> comprises entre 0,80 et 0,90, et le modèle de pseudo-ordre zéro est peu adapté (R<sup>2</sup> < 0,7). Ce qui confirme que la dégradation du BM est de pseudo-second ordre, ainsi la vitesse de réaction dépend à la fois de la concentration du polluant et de celle des radicaux hydroxyles formés durant le processus.

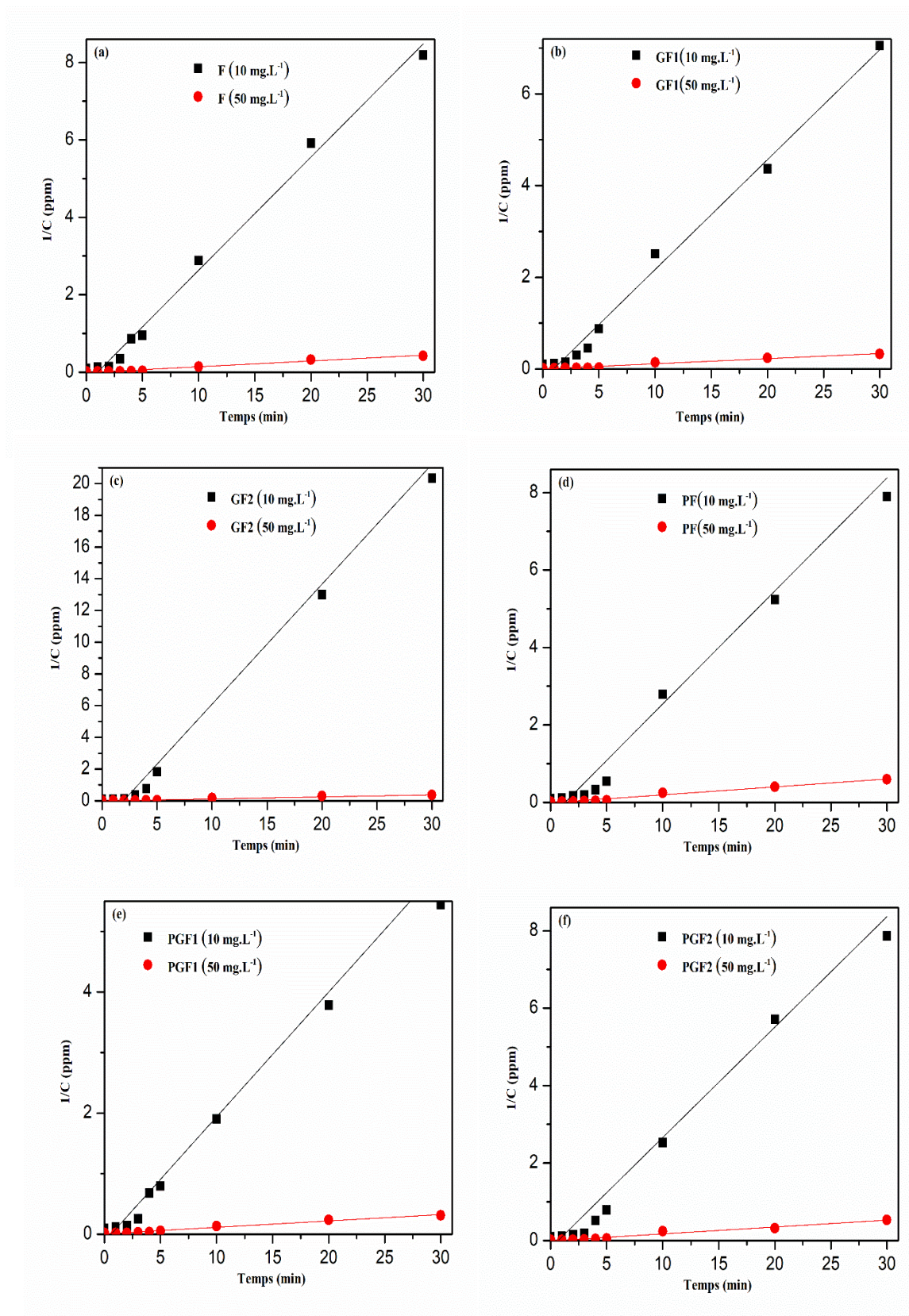
L'analyse des constantes de vitesse associées au modèle du second ordre (k<sub>2</sub>) révèle des variations notables selon le procédé étudié. Le procédé Fenton-ZVI présente une constante de vitesse égale à 0,292 L·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> pour une concentration initiale de 10 ppm de BM. L'introduction du couple galvanique Fe/Cu dans le procédé Galvano-Fenton (GF) améliore nettement la constante de vitesse, en particulier pour le GF2 (k<sub>2</sub> = 0,756 L·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, R<sup>2</sup> = 0,9566), traduisant une génération continue d'ions Fe<sup>2+</sup> et une réactivité accrue du système.

En résumé, l'ensemble des résultats confirme que :

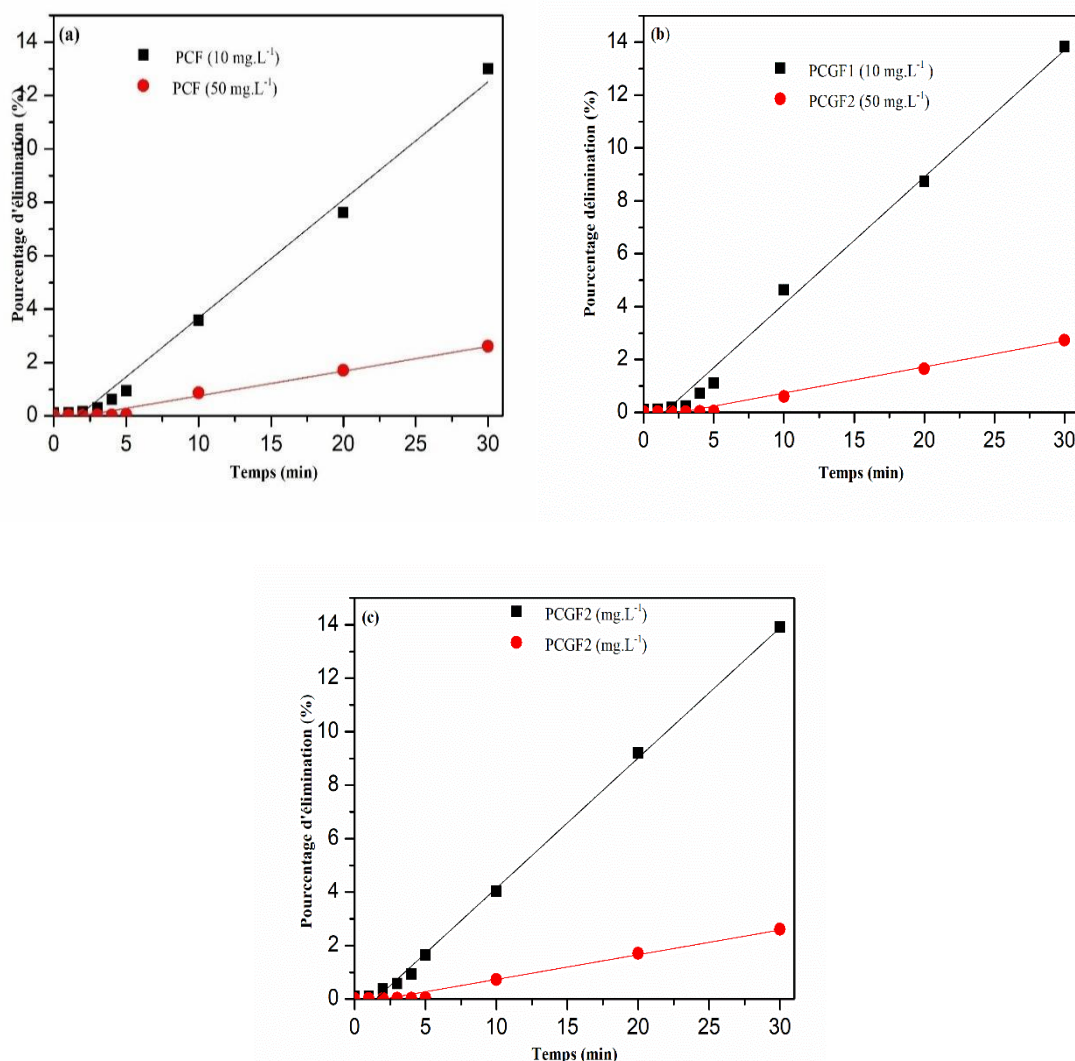
1. La dégradation du BM suit une cinétique de pseudo-second ordre pour tous les POA étudiés.
2. Les procédés combinant les effets galvaniques et photochimiques sont les plus performants, en particulier le PCGF2.
3. L'efficacité cinétique décroît lorsque la concentration initiale du colorant augmente, traduisant une cinétique contrôlée par la disponibilité en radicaux hydroxyles.

Ainsi, le procédé PCGF2 apparaît comme le système le plus efficace pour la dégradation du BM, alliant rendement élevé, stabilité, réactivité et exploitation énergétique optimisée, ce qui en fait une voie prometteuse pour les traitements photocatalytiques.

Les Figures IV.16 et IV.17, confirme que la cinétique de dégradation du BM suit un modèle de pseudo-second ordre pour tous les procédés. L'augmentation de la concentration initiale du colorant ralentit la réaction, en raison d'une consommation rapide des radicaux hydroxyles.



**Figure IV. 16:** Modélisation des données cinétiques de la dégradation du BM selon le modèle de pseudo-deuxième ordre en utilisant : (a) Fenton-ZVI (F) ; (b) Galvano Fenton 1 (GF1); (c) Galvano Fenton 2 (GF2) ; (d) Photo Fenton-ZVI (PF) ; (e) Photo Galvano Fenton 1 (PGF1) ; (f) Photo Galvano Fenton 2 (PGF2) .



**Figure IV. 17:** Modélisation des données cinétiques de la dégradation du BM selon le modèle de pseudo-deuxième ordre par les procédés : (a) Photocatalytique Fenton-ZVI (PCF) ; (b) Photocatalytique Galvano Fenton 1 (PCGF1) ; (c) Photocatalytique Galvano Fenton 2 (PCGF2).

## Conclusion

Ce chapitre analyse les performances du procédé Fenton-ZVI et ses variantes pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse.

Dans un premier temps, une analyse comparative du procédé Fenton-ZVI et ses variantes a été établie. Cette analyse indique une amélioration progressive des efficacités de dégradation du bleu de méthylène, suivant l'ordre : Fenton-ZVI (F) < Galvano-Fenton sans connexion électrique (GF1) < Galvano-Fenton avec connexion électrique (GF2) < Photo-Fenton (PF) < Photo-Galvano-Fenton (PGF2). Cette évolution reflète une synergie entre l'effet galvanique Fe/Cu et l'irradiation UV.

Dans un second temps, l'étude s'est limitée aux procédés photocatalytique-Fenton-ZVI et photocatalytique-Galvano-Fenton. Les résultats révèlent une légère dominance du procédé photocatalytique-Galvano-Fenton associé au mécanisme galvanique de génération des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

La troisième partie de cette étude est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres opératoires tels que la nature de catalyseur, le pH, ainsi que l'ajout de tert-butanol et de NaCl sur les performances des procédés photocatalytique-Fenton-ZVI et photocatalytique-Galvano-Fenton 2. Il en découle que :

- Le  $\text{TiO}_2$  constitue le photoréducteur le plus performant comparé à  $\text{WO}_3$ .
- Le milieu acide (  $\text{pH}=3$ ) est favorable à la dégradation de MB par ces deux procédés.
- Le tert-butanol inhibe la dégradation du BM, confirmant la contribution des radicaux hydroxyles dans le mécanisme réactionnel de PCF et PCGF2.
- La présence de NaCl impacte négativement la dégradation du MB.

La 4<sup>e</sup> étape de cette étude porte sur l'analyse de la corrosion de l'électrode de fer. Il apparaît que la configuration PCGF1 est la plus équilibrée en prenant en compte la stabilité de l'électrode et l'efficacité de traitement.

La dernière étape est consacrée à l'étude des cinétiques de réaction des procédés testés. Ainsi la cinétique de dégradation du BM suit un modèle de pseudo-second ordre pour tous les procédés d'oxydation avancée étudiés.

## Références bibliographiques

- [1] K.C. Namkung, A.E. Burgess, D.H. Bremner, A Fenton-like Oxidation Process Using Corrosion of Iron Metal Sheet Surfaces in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Batch Process Study Using Model Pollutants, *Environ. Technol.* 26 (2005) 341–352. <https://doi.org/10.1080/09593332608618564>.
- [2] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Academic Press, 2018: pp. 49–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>.
- [3] Y. Qin, F. Song, Z. Ai, P. Zhang, L. Zhang, Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton System, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 7948–7956. <https://doi.org/10.1021/es506110w>.
- [4] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>.
- [5] K. Plessl, A. Russ, D. Vollprecht, Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 6913–6928. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04536-7>.
- [6] M. Namakka, M. Rezaur Rahman, K.A.B.M. Said, A. Muhammad, Insights into micro-and nano-zero valent iron materials: synthesis methods and multifaceted applications, *RSC Adv.* 14 (2024) 30411–30439. <https://doi.org/10.1039/D4RA03507K>.
- [7] F. Rezaei, D. Vione, Effect of pH on Zero Valent Iron Performance in Heterogeneous Fenton and Fenton-Like Processes: A Review, *Molecules* 23 (2018) 3127. <https://doi.org/10.3390/molecules23123127>.
- [8] E. GilPavas, S. Correa-Sánchez, D.A. Acosta, Using scrap zero valent iron to replace dissolved iron in the Fenton process for textile wastewater treatment: Optimization and assessment of toxicity and biodegradability, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 1709–1718. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.104>.
- [9] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>.
- [10] E. Fernandes, J. Gomes, R.C. Martins, Semiconductors Application Forms and Doping Benefits to Wastewater Treatment: A Comparison of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Catalysts* 12 (2022) 1218. <https://doi.org/10.3390/catal12101218>.
- [11] Adnan, A. Shah, T. Sharif, M.M. Khan, Z. ul Abidin, M. Sohail, F.M. Zada, N. Khan, F. Ali, S. Zafar, Photocatalytic Degradation of Methyl Violet and Auramine-O Dyes Using Ni/ZnO Nanocomposites for An Environmental Solution for Dye Wastewater, *Biosens. Nanotheranostics* 3 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.25163/biosensors.319940>.
- [12] R. Benyahia, I. Ghodbane, R. Laieb, S. Guilane, R. Kherrat, H. Mansour, M. Delucchi, S. Alberti, Fe–Cu Galvano–Fenton process for simultaneous dye oxidation and electricity generation, *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s41207-025-00907-x>.

- [13] H. Ferkous, K. Kerboua, O. Hamdaoui, Chapter 19 - Galvano-Fenton process, in: O. Hamdaoui (Ed.), *Innov. Hybrid Adv. Oxid. Process. Water Treat.*, Elsevier, 2025: pp. 473–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14100-3.00019-3>.
- [14] I. Gasmi, Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2022. <https://theses.hal.science/tel-03986015> (accessed August 10, 2025).
- [15] A. Fernández-Pérez, G. Marbán, Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer?, *ACS Omega* 5 (2020) 29801–29815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03830>.
- [16] S.S. Hemdan, The Shift in the Behavior of Methylene Blue Toward the Sensitivity of Medium: Solvatochromism, Solvent Parameters, Regression Analysis and Investigation of Cosolvent on the Acidity Constants, *J. Fluoresc.* 33 (2023) 2489–2502. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03234-y>.
- [17] S. Balu, K. Uma, G.-T. Pan, T.C.-K. Yang, S.K. Ramaraj, Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light Using SiO<sub>2</sub>@ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites Deposited on SnS<sub>2</sub> Flowers, *Materials* 11 (2018) 1030. <https://doi.org/10.3390/ma11061030>.
- [18] A. Habib, Decolorization and mineralization of Brilliant Golden Yellow (BGY) by Fenton and photo-Fenton processes, *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 6 (2012) 153–158.
- [19] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 161 (2003) 87–93. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00270-3).
- [20] V. Lugo-Lugo, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Balderas-Hernández, F. Ureña-Núñez, V. Sánchez-Mendieta, Cr(VI) reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.046>.
- [21] A.G. Alcalá-Delgado, V. Lugo-Lugo, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, R.M. Fuentes-Rivas, F. Ureña-Núñez, Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems, *J. Water Process Eng.* 22 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.001>.
- [22] E. Kanata, I. Paspaltsis, S. Sotiriadis, C. Berberidou, S. Tsoumachidou, D. Dafou, K. Xanthopoulos, M. Arsenakis, A. Arsenakis, I. Poulis, T. Sklaviadis, Photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Inactivation of Model Microorganisms under UV-A; Comparative Efficacy and Optimization, *Molecules* 28 (2023) 1199. <https://doi.org/10.3390/molecules28031199>.
- [23] M. Lucas, J. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigments* 71 (2006) 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007>.
- [24] M.R. Sohrabi, A. Khavaran, S. Shariati, S. Shariati, Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3523–S3531. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.019>.
- [25] G. Ghiselli, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.005>.
- [26] S. Huang, R. Bao, J. Wang, J. Yi, Z. Zhang, L. Liu, Y. Han, Z. Li, D. Min, W. Zhang, Z. Ge, X. Zhang, Synergistic effect of oxygen vacancy defects and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructures in

photocatalytic hydrogen production and dye degradation, *J. Alloys Compd.* 961 (2023) 170945. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170945>.

[27] H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N.N.M. Jafri, N.S. Suhaimin, A.M. Nasir, N.H. Alias, A Review of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment, *Membranes* 12 (2022) 345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>.

[28] Y.M. Hunge, A.A. Yadav, S.-W. Kang, H. Kim, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using hydrothermally synthesized two-dimensional molybdenum disulfide/titanium dioxide composites, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.151>.

[29] Z.A. Che Ramli, N. Asim, W.N.R.W. Isahak, Z. Emdadi, N. Ahmad-Ludin, M.A. Yarmo, K. Sopian, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous TiO<sub>2</sub>, *Sci. World J.* 2014 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/415136>.

[30] S.M. Hussain, T. Hussain, M. Faryad, Q. Ali, S. Ali, M. Rizwan, A.I. Hussain, M.B. Ray, S.A.S. Chatha, Emerging Aspects of Photo-catalysts (TiO<sub>2</sub> & ZnO) Doped Zeolites and Advanced Oxidation Processes for Degradation of Azo Dyes: A Review, *Curr. Anal. Chem.* 17 (2021) 82–97. <https://doi.org/10.2174/1573411016999200711143225>.

[31] R. Krakowiak, J. Musial, P. Bakun, M. Spychała, B. Czarczynska-Goslinska, D.T. Mlynarczyk, T. Koczorowski, L. Sobotta, B. Stanis, T. Goslinski, Titanium Dioxide-Based Photocatalysts for Degradation of Emerging Contaminants including Pharmaceutical Pollutants, *Appl. Sci.* 11 (2021) 8674. <https://doi.org/10.3390/app11188674>.

[32] D. Zhu, L. Cai, Z. Sun, A. Zhang, P. Héroux, H. Kim, W. Yu, Y. Liu, Efficient degradation of tetracycline by RGO@black titanium dioxide nanofluid via enhanced catalysis and photothermal conversion, *Sci. Total Environ.* 787 (2021) 147536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147536>.

[33] R. Fiorenza, S.A. Balsamo, S. Scirè, Degradation of the O-phenylphenol Fungicide in Water by Unconventional CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Photocatalysts, *J. Photocatal.* 2 (2021) 234–242. <https://doi.org/10.2174/2665976X02666210816113433>.

[34] I. Fatimah, A. Yahya, G. Purwiandono, S. Sagadevan, WO<sub>3</sub> dispersed on a titanium porous clay heterostructure as a highly efficient visible light-active photocatalyst, *Inorg. Chem. Commun.* 158 (2023) 111548. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111548>.

[35] O. Samuel, A.U. Khan, M.H.D. Othman, T.A. Kurniawan, R. Kamaludin, T. Matsuura, A. Imtiaz, A.I. Rushdan, Visible light-driven TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>@GO photocatalyst with catalytic memory for round-the-clock photocatalytic degradation of oilfield-produced water, *Ceram. Int.* 50 (2024) 18205–18219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.305>.

[36] N.A. Mohd Razali, W.N. Wan Salleh, F. Aziz, L.W. Jye, N. Yusof, A.F. Ismail, Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants, *J. Clean. Prod.* 309 (2021) 127438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>.

[37] N. Kartal Temel, E. Bağda, Decolourization of Methylene Blue in Aqueous Solution by Photocatalytic Oxidation, Fenton Oxidation and Biosorption, *Cumhur. Sci. J.* 43 (2022) 638–644. <https://doi.org/10.17776/cs.j.1116265>.

[38] X. Liu, G. Bi, Y. Fang, C. Wei, J. Song, Y.-X. Wang, X. Zheng, Q. Sun, Y. Wang, G. Wang, Y. Mu, Regulating Surface Dipole Moments of TiO<sub>2</sub> for the pH-Universal Cathodic Fenton-Like Process, *Environ. Sci. Technol.* 58 (2024) 9436–9445. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02577>.

- [39] H. Bala, The corrosion of iron in sulphate solutions at pH = 0–2, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 119–129. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)80050-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)80050-X).
- [40] Z. Gao, D. Zhang, Y.-S. Jun, Does Tert-Butyl Alcohol Really Terminate the Oxidative Activity of •OH in Inorganic Redox Chemistry?, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 10442–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01578>.
- [41] M.S. Kim, C. Lee, J.-H. Kim, Occurrence of unknown reactive species in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system leading to false interpretation of hydroxyl radical probe reactions, *Water Res.* 201 (2021) 117338. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117338>.
- [42] S. Garg, Y. Yuan, M. Mortazavi, T.D. Waite, Caveats in the Use of Tertiary Butyl Alcohol as a Probe for Hydroxyl Radical Involvement in Conventional Ozonation and Catalytic Ozonation Processes, *ACS EST Eng.* 2 (2022) 1665–1676. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00059>.
- [43] Z.-Y. Xiao, N. Huang, Q. Wang, W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, H.-Y. Hu, Advanced oxidation of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride by VUV/UV/chlorine: Synergistic effect, radicals, and degradation pathway, *Sep. Purif. Technol.* 292 (2022) 121012. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121012>.
- [44] R. Maciel, G.L. Sant’Anna, M. Dezotti, Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and photo-Fenton reactions, *Chemosphere* 57 (2004) 711–719. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.032>.
- [45] L.G. Devi, C. Munikrishnappa, B. Nagaraj, K.E. Rajashekhar, Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *J. Mol. Catal. Chem.* 374–375 (2013) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>.
- [46] M.C. Silva, Mars Fontana, *Corros. Eng.* (1987). [https://www.academia.edu/74662072/Mars\\_Fontana\\_Corrosion\\_Engineering](https://www.academia.edu/74662072/Mars_Fontana_Corrosion_Engineering) (accessed June 26, 2025).
- [47] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 1986.
- [48] F. Malaret, X.-S. Yang, Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method, *Exp. Results* 3 (2022) e13. <https://doi.org/10.1017/exp.2022.5>

## Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dégradation de deux colorants organiques modèles, le méthyle violet et le bleu de méthylène, présents en solution aqueuse, à l'aide de procédés électrochimiques d'oxydation avancée (POA). Ces polluants ont été sélectionnés en raison de leur présence récurrente dans les effluents textiles, de leur grande stabilité chimique qui les rend difficiles à éliminer par les procédés de traitement conventionnels, ainsi que de leur toxicité avérée pour les organismes vivants et les écosystèmes aquatiques.

La dégradation du MV2B a été réalisée par le biais de deux procédés, à savoir : l'oxydation sur anode en diamant dopée au bore et le procédé Galvano Fenton, tandis que la dégradation du BM a été réalisée en utilisant le procédé Fenton-ZVI et ses variantes. Le choix de ces procédés repose sur leur capacité à générer des espèces oxydantes puissantes capables de minéraliser des polluants organiques récalcitrants, la réduction significative de la production de boues et la consommation énergétique relativement optimisée ou bien la possibilité de produire de l'énergie électrique par rapport à d'autres procédés.

L'oxydation électrochimique sur anode BDD s'est révélée efficace pour la dégradation du MV2B, en effet la quasi-totalité de la charge polluante est dégradée après seulement 30 min de traitement. Ce procédé repose sur la génération in situ des radicaux hydroxyles hautement réactifs à partir de l'eau, sans avoir recours à l'ajout direct de sels ferriques, ce qui évite la formation de bous ferrique et, en conséquence optimise la consommation énergétique. Les paramètres opératoires de fonctionnement du procédé ont été analysés. Il en découle que la dégradation de MV2B est favorisée avec l'augmentation de la température, du débit de circulation, de la concentration de NaCl ainsi que de la concentration de l'électrolyte support. En revanche, une meilleure efficacité a été enregistrée avec la diminution de la concentration du colorant cible en milieu acide. L'énergie d'activation apparente du système, estimée à environ  $11,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suggère que le processus d'oxydation via l'anode BDD est principalement gouverné par le transport de masse. Nous avons enregistré également une diminution d'environ 72 % de la demande chimique en oxygène (DCO) confirmant la minéralisation du VM2B par oxydation sur BDD. Ces résultats confirment la grande robustesse et la polyvalence de l'anode BDD dans les procédés électrochimiques d'oxydation avancée.

Le procédé Galvano-Fenton assure simultanément la dégradation le méthyle violet 2B et la production de l'énergie électrique grâce à l'intégration d'une cellule galvanique Fe/Cu. Cette

dernière assure un apport continu en catalyseur ferreux par corrosion galvanique de l'anode sacrificielle, ce qui favorise la régénération in situ des radicaux hydroxyles responsables de l'élimination de la matière organique. L'analyse de l'influence des conditions opératoire révèle que le système GF assure une dégradation quasi-totale et instantanée favorisée avec l'augmentation de la température, la diminution de la concentration initiale du colorant, pour des pH fortement acides et une concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,4 mM. Cette performance se traduit par un abaissement de paramètres physico-chimiques ainsi 86,53 % de réduction du carbone organique total (COT), 76,32 % des solides en suspension (MES), 59,42 % de la demande biochimique en oxygène (DBO), 68,62 % de la demande chimique en oxygène (DCO) et 100 % de la turbidité. De plus, ce système génère une densité de puissance électrique d'environ 140 mW/m<sup>2</sup>. Ces performances renforcent son potentiel pour une application industrielle durable.

Le procédé Fenton-ZVI et ses dérivés ont été étudiés pour l'élimination du bleu de méthylène. L'utilisation du fer Zéro-Valent (ZVI) comme catalyseur a permis de surmonter plusieurs limites du procédé Fenton traditionnel, notamment la récupération du catalyseur et la réduction des résidus métalliques. Les essais ont montré une forte dépendance du rendement de dégradation vis-à-vis du pH, de la concentration en peroxyde d'hydrogène et de la nature du catalyseur. Les variantes photo-Fenton, photo-Galvano-Fenton, photocatalytique-Fenton et photocatalytique-Galvano-Fenton ont révélé des effets de synergie notables : l'apport d'une irradiation lumineuse (UV ou visible) ou d'un photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) a considérablement intensifié la régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , accélérant la production de radicaux réactifs et améliorant la minéralisation des polluants.

Ces résultats démontrent que la combinaison judicieuse de plusieurs procédés (électrochimique, photochimique et catalytique) permet d'obtenir des performances supérieures à celles obtenues par chaque procédé pris isolément. Cette approche intégrée ouvre des perspectives intéressantes pour le traitement simultané des effluents colorés et la valorisation énergétique du processus.

Sur le plan scientifique, les travaux réalisés ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation mis en jeu dans les systèmes étudiés, notamment la formation et la réactivité des espèces radicalaires, la cinétique des réactions de dégradation et les interactions entre les paramètres opératoires. L'étude a également mis en évidence la pertinence des modèles cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre pour décrire la dégradation des colorants en solution aqueuse.

Sur le plan pratique, cette recherche apporte une contribution significative à la conception de procédés de traitement plus efficaces, économiquement viables et écologiquement responsables. Les technologies évaluées sont adaptables à différents types de polluants organiques et peuvent être envisagées dans le cadre d'une stratégie globale de dépollution industrielle intégrée, notamment dans le secteur textile.

En perspective, il serait pertinent d'élargir cette étude à d'autres classes de polluants organiques émergents, tels que les produits pharmaceutiques ou les perturbateurs endocriniens, afin d'évaluer la polyvalence et la durabilité des procédés proposés. L'optimisation de la récupération et du recyclage des catalyseurs, ainsi que l'intégration de sources d'énergie renouvelable pour l'alimentation des systèmes électrochimiques, représentent également des pistes de recherche prometteuses.

En conclusion, les résultats obtenus au cours de ce travail confirment que les procédés d'oxydation avancée, en particulier les systèmes Galvano-Fenton et Fenton-ZVI et leurs variantes, constituent des solutions technologiques innovantes, performantes et durables pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles. Leur mise en œuvre à l'échelle industrielle pourrait contribuer de manière significative à la préservation des ressources en eau et à la protection de l'environnement, tout en répondant aux exigences de développement durable et d'économie circulaire.