

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : HAMOUS Hanene

Intitulé

Dégradation des polluants organiques par les Procédés électrochimiques

Faculté : Chimie

Département : Génie Chimique

Spécialité : Chimie

Option : Génie des procédés

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>KAMECHE Mostefa</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>KHENIFI Aicha</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO-MB</i>
		<i>Examineurs</i>	
<i>KACHA Smail</i>	<i>Professeur</i>		<i>UDL- SBA</i>
<i>AZIZ Abdellah</i>	<i>Professeur</i>		<i>Univ- ibn badis mostaganem</i>
<i>DERRICHE Zoubir</i>	<i>Professeur</i>	<i>Invité(e)</i>	<i>USTO-MB</i>

Remerciements

Avant de commencer, je dois remercier AALAH le tout puissant de m'avoir donné la sante, le courage et la volonté pour pouvoir finaliser ce modeste travail

Les travaux de recherche réalisés dans cette thèse ont été réalisés, d'une part, au sein du Laboratoire physico-chimie des matériaux, catalyse et environnement LPCM-CE à la faculté de chimie de l'université des sciences et de la technologie d'Oran, Mohamed BOUDIAF USTOMB, sous la direction du Professeur **Aicha KHENIFI**, et, d'autre part, au Groupe de recherche sur l'électrocatalyse, la synthèse électrochimique et la caractérisation des polymères de l'Université Polytechnique de Valence – Espagne, sous la supervision du Professeur **Francisco CASES**.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame **KHENIFI Aicha**, Professeur à l'université d'USTOMB, qui est à l'origine de cette étude, pour la qualité de son encadrement, sa compétence, ses conseils, sa disponibilité et sa qualité humaine. La liberté qu'elle m'a accordée et les responsabilités qu'elle m'a confiées m'ont permis d'atteindre une maturité professionnelle que je n'aurais pas imaginée auparavant.

Je tiens à remercier, tout particulièrement, le Professeur **Francisco CASES** pour le grand intérêt qu'il a porté à mon sujet de recherche. Je le remercie aussi pour sa générosité scientifique. Ses conseils avisés m'ont permis d'améliorer mes connaissances scientifiques.

J'adresse tous mes remerciements aux membres de jury : monsieur **Mostefa KAMECHE**, Professeur à l'USTOMB, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, à monsieur **Smail Kacha**, Professeur à l'université de Belabbes et à monsieur **Abdellah AZIZ**, Professeur à l'université de Mostaganem, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon travail malgré leur occupations multiples.

Un grand merci au professeur **Zoubir DERRICHE**, qui était mon encadreur principal durant la thèse de magister.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du laboratoire LPCM-CE en particulier la directrice M^{me} **Zohra BOUBERKA**, Professeur à l'USTOMB. Mes remerciements vont aussi à **Houaria** et **Hamida** (technicien et ingénieur du laboratoire) qui font un travail remarquable. Elles accompagnent les doctorants durant leur parcours scientifiques au laboratoire et leur permettent de travailler dans de bonnes conditions.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres permanents de l'équipe GESEP pour leur accueil, leurs aide et conseils : **F. Javer** et **B.José**

Dédicace

Je tiens à dédier ma thèse à Mes parents, qui ont subi bien plus que les autres, mes sautes d'humeur pendant ces années, ils ont toujours cru en moi, m'ont soutenu et ont même contribué dans la finalisation de cette thèse d'une façon ou d'une autre... A mon frère et mes sœurs ... Et à tous ceux qui comptent pour moi...

Avec Amour et Gratitude

Résumé

Les industries de textiles rejettent de grandes quantités d'eaux usées chargées de colorants présentant un risque de toxicité élevée et ils impactent directement les écosystèmes. Ces pratiques constituent une menace pour l'environnement, les êtres vivants et la santé humaine. Il est donc nécessaire de concevoir des procédés pour détoxifier les eaux usées chargées de colorants présentant avant leur déversement dans le milieu naturel. Cette étude est consacrée à l'oxydation électrochimique d'un colorant Azoïque, le colorant Orange G avec une anode de Pt et Carbone. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus par oxydation avec une anode synthétisé au laboratoire. L'élimination du colorant Orange G, par électro-oxydation sur des anodes en Pt et Carbone a été réalisée avec succès **en présence des ions chlorures**. L'étude de l'électro-oxydation des solutions d'OG sur des électrodes à base de carbone et nanoparticules de RGO et de Pt synthétisée au laboratoire a dévoilé que cette dernière est très efficace comme anode. D'autre part, l'étude a montré également que la cinétique de dégradation est fortement influencée par la nature de l'électrolyte support et le type de cellule électrochimique utilisé, Les résultats expérimentaux ont montré que le processus de dégradation est plus rapide dans la cellule non divisée. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse de COT, de DCO et de NT. Dans ces conditions, une meilleure efficacité du courant et une consommation énergétique plus faible (0,189 kWh m³) a été enregistrée.

Mots-clés : Colorant Azoïque – Nanoparticules de Pt - Matériaux textiles – Voltampérométrie cyclique –Oxydation anodique – Réduction – Dégradation.

Abstract

Textile industries release large quantities of wastewater containing dyes with a high toxicity risk; and constitute an important cause of the ecosystem degradation. These practices establish a direct threat for the environment, the living beings and especially for the human health. Consequently, the development of processes to detoxify the wastewater containing dyes residues before their release in the environment is needed. This study is devoted on the electrochemical oxidation of an azo dye, the dye Orange G using a Pt and Carbon anode. The obtained results were compared with the ones obtained by oxidation with an anode synthesized in the laboratory. The removal of the dye Orange G, by electro-oxidation on Pt and Carbon anodes was successfully carried out in the presence of chloride ions.

The study of the electro-oxidation of OG solutions using a textile electrode coated with Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide synthesized in the laboratory revealed that this electrode is very efficient as an anode. On the other hand, the study also showed that the degradation kinetics are strongly influenced by the nature of the support electrolyte and the type of electrochemical cell used. The experimental results showed that the degradation process is faster in the undivided cell. These results were confirmed by TOC, COD and TN analysis. Under these conditions, a better current efficiency and a lower energy consumption (0.189 kWh m³) was recorded.

Keywords: Azoic dye - Pt nanoparticles - Textile materials - Cyclic voltammetry – Anodic-oxidation - Reduction - Degradation.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
I.Revue Bibliographique : La pollution de l'eau et les techniques de traitement	5
I.1 Colorant	7
I.1.1 Nomenclature et classification	8
I.1.2 Colorants azoïques.....	14
I.1.3 Mécanisme de fixation des colorants.....	14
I.1.4 Toxicité des colorants azoïques.....	16
I.1.5 Colorants textiles, Environnement et santé.....	17
I.1.6 Les dangers potentiels.....	17
I.2 PROCEDES DE TRAITEMENT	20
I.2.1 Traitement biologiques	20
I.2.2 Traitement physiques	20
I.2.3 Traitement chimiques.....	21
I.2.4 Traitement thermiques	21
I.2.5 Les procédés d'oxydation Avancée (POA).....	22
I.2.6 Procédés électrochimiques	24
I.3 Conclusion	35
Chapitre II.....	36
II. Matériel et Méthodes	36
II.1 Introduction.....	37
II.2 Le polluant organique.....	37
II.2.1 L'Orange G « OG ».....	37
II.3 Traitement électrochimique	38
II.3.1 Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude électrochimique	38
II.3.2 Les cellules et électrodes utilisés dans le chapitre V :	39

II.3.3	Les électrodes utilisées	40
II.3.4	Méthodologie expérimentale	41
II.4	Techniques analytiques.....	41
II.4.1	Etude du comportement électrochimique des molécules cibles par voltammétrie cyclique	41
II.4.2	Spectrophotométrie UV-visible :	43
II.4.3	La chromatographie liquide à haute performance HPLC (SHIMADZU RID-10 A/ REFRACTIVE Index dectetor).....	45
II.4.4	Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	46
II.4.5	Analyse du carbone organique total COT et de l'azote :.....	48
II.4.6	Microscope électronique à balayage en émission de champ (FE-SEM).....	49
II.5	Microscope stéréoscopique modulaire :.....	49
II.5.1	Spectroscopie infrarouge FTIR-ATR.....	50
II.5.2	Spectres d'émission de fluorescence :	50
II.6	Présentation des résultats	51
II.6.1	Dégradation des polluants.....	51
II.7	Conclusion	53
III.	Dégradation électrochimique de colorant Orange G	54
III.1	Introduction.....	55
III.2	Etude de la dégradation de l'OG par le procédé d'oxydation anodique.....	55
III.3	Spectre d'absorption UV-Visible du colorant OG	55
III.4	Paramètres influençant la dégradation du colorant Orange G	56
III.4.1	Effet du courant électrique.....	56
III.4.2	Effet du pH sur la dégradation du colorant Orange G.....	58
III.4.3	Cinétique de dégradation du colorant Orange G en présence et en absence des chlorures :	59
III.4.4	Modélisation de la cinétique de dégradation du colorant Orange G	62
III.4.5	Influence de l'énergie électrique dans les médias KCl et K ₂ SO ₄	64

III.4.6	Influence de la concentration initiale du colorant	65
III.5	Conclusion	67
IV.	Production in situ de chlore actif pour le traitement D'effluents contenant des colorant ...	70
IV.1	Introduction.....	71
IV.2	Caractérisation du chlore actif produit in situ	71
IV.3	Variation de la quantité d'hypochlorite produite avec la concentration de KCl.....	72
IV.4	Variation de la concentration d'hypochlorite produite avec l'intensité du courant ...	73
IV.5	Formation d'hypochlorite en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support :	74
IV.6	Dégradation indirecte du colorant OG	75
IV.7	Influence du pH sur la dégradation du colorant OG par la méthode directe et indirecte :.....	77
IV.8	Mesure du pourcentage de DCO éliminé lors de la dégradation du colorant OG par voie directe et indirecte	78
IV.9	Influence de l'intensité du courant électrique sur la dégradation directe et indirecte	79
IV.10	Influence de la concentration initiale du colorant	81
IV.11	Conclusion.....	82
V.	Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G	84
V.1	Introduction :	85
V.2	Fabrication d'électrodes TC	85
V.3	Synthèse électrochimique des électrodes TC/RGO/Pt	86
V.3.1	Electrodéposition des nanoparticules de Pt	86
V.4	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM)	87
V.5	Etude analytique du comportement électrochimique de colorant Orange G par voltammétrie cyclique :	88
V.6	Étude sur la dégradation électrochimique de l'Orange G sur l'électrode TC-RGO-Pt	

V.7	Étude chromatographique	91
V.8	Caractérisation du traitement électrolytique dans des cellules à cuve divisée et non divisée	92
V.9	Mesures du COT, de la TN et de la DCO	92
V.10	Coûts de fonctionnement. Énergie électrique par commande (EEO) :	94
V.11	Analyse par FTIR-ATR	94
V.12	Analyse de fluorescence	96
V.13	Stabilité des électrodes	98
V.14	Conclusion	99
CONCLUSION GÉNÉRALE		100

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I-1: Comportement du colorant à mordant en présence du textile	9
Figure I-2: les groupes réactifs du colorant réactif	11
Figure I-3: Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)	11
Figure I-4: la fixation du colorant réactif sur du coton.....	15
Figure I-5: Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique.	22
Figure I-6: Classification des méthodes électrochimiques par le mécanisme de traitement (Aimer, 2019).....	25
Figure I-7: Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique de composés organiques	26
Figure I-8: Mécanismes de dégradation des polluants organiques par oxydation anodique	27
Figure II-1: Structure chimique de l'OG	37
Figure II-2: Schéma du montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse des composés organiques	39
Figure II-3: des composants de la cellule électrochimique en H	39
Figure II-4: Cellule électrochimique forme conique	40
Figure II-5: Contre-électrode en acier inoxydable en de maille cylindrique utilisée avec L'électrode textile	40
Figure II-6: Aspect général d'un voltamogramme	42
Figure II-7: Le spectrophotomètre	44
Figure II-8: La chaîne chromatographique liquide	45
Figure II-9: Analyseur du Carbone Organique Total -COT-VCSH.....	49
Figure II-10: Image du modèle de stéréomicroscope SteREO Discovery V-8.....	50
Figure II-11: Accessoire pour l'analyse FTIR-ATR.....	50
Figure II-12: Image du spectrofluorimètre utilisé dans ce travail.....	51
Figure III-1: balayage UV-Visible du colorant OG (50 mg/ L) à pH normal de la solution	56
Figure III-2: Influence de l'intensité du courant électrique sur la dégradation du colorant Orange G (50 mg/ L) dans a) K ₂ SO ₄ 0.1M et b) KCl 0.1M.	57
Figure III-3: Pourcentage de DCO et d'OG éliminés à 245, 330 et 480 nm en fonction de l'intensité de courant après 4 h de traitement dans a) K ₂ SO ₄ et b) KCl.	58
Figure III-III-4: Variation du pourcentage de colorant éliminé à 480 nm avec le pH dans K ₂ SO ₄ et KCl	58
Figure III-5: Pourcentage d'OG éliminé en fonction du temps dans a) K ₂ SO ₄ et b) KCl.	60

Figure III-6 : Variation du pourcentage de DCO éliminé en fonction du temps dans K ₂ SO ₄ et KCl	61
Figure III-7: Modélisation pseudo premier ordre de la dégradation du colorant Orange G (50 mg/l) à pH normal de la solution, I= 50 mA/cm ² dans K ₂ SO ₄ et KCl.....	63
Figure III-8: Pourcentage d'OG éliminé à 480 nm en fonction de la consommation d'énergie électrique dans le K ₂ SO ₄ et KCl.....	65
Figure III-9: Variation du pourcentage éliminé du colorant OG à différentes concentrations avec l'énergie électrique dans a) K ₂ SO ₄ et b) KCl.....	66
Figure III-10 : Variation de l'efficacité en courant électrique du colorant OG à différentes concentrations avec l'énergie électrique dans le a) K ₂ SO ₄ et b) KCl	67
Figure IV-1: Spectre UV-visible de : a) KCl et b) K ₂ SO ₄ avant et après Oxydation électrochimique	72
Figure IV-2: Effet de la concentration initiale de l'électrolyte sur la production d'hypochlorite pendant l'électrolyse en fonction du temp.....	73
Figure IV-3: Influence de l'intensité de courant sur la production de chlore actif (concentration en ions chlorure : 0.1 M).	74
Figure IV-4: Formation d'hypochlorite en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support	75
Figure IV-5: Spectre UV-visible du colorant avant et après ajouts de l'hypochlorite	76
Figure IV-6: Balayage UV visible du colorant OG avant et après dégradation directe et indirecte	76
Figure IV-7: Variation du pourcentage décoloré du colorant OG à 480 nm en fonction du pH et la de concentration de l'électrolyte support a : méthode directe et b : méthode indirecte.....	78
Figure IV-8: Variation du % DCO éliminé en fonction du pH et la de concentration de l'électrolyte support a) : méthode directe et b) : méthode indirecte.....	79
Figure IV-9: Influence de l'intensité du courant électrique sur le pourcentage éliminé de l'Orange G (50 mg/L).....	80
Figure IV-10: Influence de l'intensité du courant électrique sur le DCO éliminé de l'Orange G (50 mg/ L).	81
Figure IV-11: Pourcentage décoloré de l'OG à différentes concentrations (a) méthode directe (b) méthode indirecte.....	82
Figure V-1: Image de l'électrode bidimensionnelle en fibre de carbone.	85
Figure V-2: Voltamogramme de l'électrodiposition des nanoparticules du Pt pendant 20 cycles dans la gamme de potentiels [-250, 400] mV, vitesse de balayage 10 mV.s ⁻¹	87

Figure V- 3: Micrographies FESEM de l'électrode TC-RGO-Pt.....	88
Figure V-4: Voltammogrammes du colorant Orange G 500 mg.l-1 dans K ₂ SO ₄ 0.1 M (10 mV s ⁻¹) avec électrode de Pt sous atmosphère d'azote et à une température de T = 298 K : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction	89
Figure V-5: Voltammogrammes du colorant Orange G 500 mg.L ⁻¹ dans K ₂ SO ₄ 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique (10 mV.s ⁻¹), avec une électrode de Pt sous atmosphère d'azote et à une température de T = 298 K.....	90
Figure V-6:Evolution du profil chromatographique pendant l'électrolyse utilisant deux électrolytes support à la longueur d'onde maximale d'absorption. La concentration initiale de colorant était de 50 mg. L ⁻¹	91
Figure V-7:Effet de l'électrolyte de support sur l'élimination du colorant pendant le traitement de 50 ml de 50 mg. L ⁻¹ Orange G par AO avec ou sans chlorure. (a) cellule divisé TC-RGO-Pt/Pt et (b) cellule non divisé TC-RGO-Pt/TC.	92
Figure V-8: Efficacité d'élimination (%) du COT, de la TN et de la DCO en présence et en absence d'ions chlorure comme électrolyte, après une charge nécessaire pour une décoloration totale : a) Cellule divisée et b) Cellule indivisée.....	93
FigureV-9: Spectres FTIR de la solution d'OG avant et après l'électrolyse	96
Figure V-10: Spectres d'émission de fluorescence de la solution d'Orange G avant et après l'électrolyse.	97
Figure V-11:Mécanismes de réaction d'oxydation et de réduction.	98
Figure V-12: Micrographies FESEM de l'électrode TC-RGO-Pt après l'électrolyse.....	99

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	8
Tableau I-2: Classification des colorants synthétiques	12
Tableau I-3: taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Dos Santos, 2005).....	16
Tableau I-4: Avantages et inconvénients des différents POA utilisées pour l'élimination des polluants organiques	23
Tableau I-5: Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A/m ² en milieu acide (Kötz et al., 1991; Perret et al., 1999).....	32
Tableau III-1: Résultats de modélisation cinétique du colorant Orange G dans K ₂ SO ₄ et KCl.....	64
Tableau III-2 : Paramètres de dégradation électrochimique du colorant Orange G à différentes concentration après 4heures de traitement.....	65
Tableau V-1: Le rendement moyen du courant (ACE) et la consommation d'énergie électrique par commande (EEO)	94

Liste des Abréviations

OG	Orange G
A	Absorbance.
A0	Absorbance à l'instant $t = 0$
C	Concentration d'Orange G à l'instant t
C0	Concentration initiale d'Orange G
t	Temps
I0	Intensité de la lumière monochromatique incidente
l	Longueur du chemin optique
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
L	Epaisseur de la cuve
DCO	Demande chimique en oxygène
V1	Volume de S.F.A pour l'essai à blanc
V2	Volume de S.F.A nécessaire pour le dosage des échantillons
V	Volume de l'échantillon
N	Normalité de S.F.A
V	Vitesse de décoloration
F	Constant de faraday
I	Intensité de courant
C_{t+Δt}	Concentration d'OG au temps $t + \Delta t$ Concentration d'OG au temps $t + \Delta t$
R(%)	Le rendement de la dégradation.
COT	Carbone Organique Total
ACE	Efficacité moyenne du courant
Ec	Énergie spécifique
U	La tension moyenne de la cellule
EEO	Énergie électrique par commande
P	La puissance électrique

Introduction Générale

Introduction Générale

De nos jours, les méthodes électrochimiques de traitement de l'eau sont très importantes en raison de leur rendement élevé, de leur facilité de manipulation et de leur faible coût (**Rao and Venkatarangaiah, 2014; Canizares et al., 2004 ;Kapa\lka et al., 2010**). Plusieurs études ont montré la fiabilité des techniques électrochimiques pour traiter les rejets industriels synthétiques contenant plusieurs composés. Les résultats de leurs recherches ont permis de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour éliminer la matière organique des effluents réels (**Martinez-Huitle and Ferro, 2006a ;Sirés et al., 2014 ;Brillas and Sirés, 2015**). Malgré les avantages soulignés ci-dessus, certaines lacunes persistent, limitant l'utilisation de ces méthodes électrochimiques dans le traitement des rejets industriels. Des exemples de ces points négatifs incluent la résistance du matériau d'anode à la dégradation (corrosion), son coût élevé et le faible rendement du courant (**Anglada et al., 2009 ;Martínez-Huitle and Andrade, 2011**).

En conclusion, une recherche approfondie doit être menée pour déterminer plusieurs paramètres clés tels que : l'effet du pH, le type de polluant, sa conductivité et concentration, et la conception du réacteur électrochimique (matériau de l'anode, disposition des électrodes, aspect des réactions indésirables) (**Martínez-Huitle et al., 2015**).

Le platine fait partie des matériaux les plus utilisés en électrochimie. Sa bonne résistance chimique à la corrosion ainsi que sa stabilité même dans des milieux très agressifs ont favorisé son utilisation dans la dégradation électrochimique des polluants. Les résultats présentés par différents chercheurs, ont montré une activité électrocatalytique très intéressante dans ce domaine (**Martínez-Huitle and Brillas, 2009; Panizza, 2010**). Comme on le sait, le Pt a une forte capacité de déshalogénéation (**Liu et al., 2009**), ce qui est utile à la dégradation des hydrocarbures halogènes aromatiques.

Beaucoup de travaux porte sur la dégradation des colorants (**Xu and Li, 2010 ; Madhavan et al., 2010**). Cependant, aucun rapport n'est disponible sur la dégradation électrochimique de l'OG à l'aide d'une électrode en platine. Dans cette étude, l'oxydation anodique de l'OG à l'aide de l'anode en platine est étudiée afin d'analyser l'efficacité de l'oxydation anodique de l'OG dans différentes conditions de fonctionnement. L'influence du pH, du courant densité et concentration de colorant sur la décoloration, le taux de dégradation, la minéralisation, l'efficacité du courant et la consommation d'énergie est examinée.

D'autre part, la méthode de traitement électrochimique la plus populaire est l'électrochloration (basée sur l'oxydation électrochimique indirecte). Son principal avantage est la génération sur site de désinfectants, évitant ainsi les problèmes de chloration courants tels que le transport et le stockage de chlore dangereux (Martinez-Huitle and Ferro, 2006 ;Panizza and Cerisola, 2009 ; Martínez-Huitle and Brillas, 2008). Les espèces de chlore actif telles que Cl_2 , HOCl , ClO^- et ClO_2 ont été largement reconnues comme des oxydants clés responsables de la dégradation des polluants organiques ou de l'inactivation des cellules lors de l'électrochloration (Martínez-Huitle and Brillas, 2008 ;Brillas and Mart, 2011).

Certains chercheurs ont souligné que l'efficacité désinfectante de cette méthode est bien supérieure à la chloration en raison de l'électrogénération concurrente d'autres oxydants (Panizza, 2010). Des études récentes ont également attribué le pouvoir désinfectant plus élevé de l'électrochloration au rôle oxydant supplémentaire des espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$), l'oxygène atomique (O^\cdot), le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, qui peuvent être générés par la décharge d'eau à l'anode. Afin de comprendre le mécanisme de dégradation électrochimique du colorant Orange G en présence des ions chlorures, une étude comparative a été réalisée. Dans cette dernière, on compare les résultats de dégradation du colorant Orange G dans un milieu riche en chlorure avec ceux lors de mise en contact de solution orange G avec une solution de l'électrolyte (KCl) dégradé électrochimiquement.

L'utilisation de graphène, en tant que substrats pour les électrodes, offrent de nombreuses possibilités en raison de leurs propriétés mécaniques, telles que la flexibilité, et d'une surface spécifique élevée. De plus, le graphène a attiré l'attention en raison de sa très grande surface spécifique ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de ses propriétés mécaniques et électriques uniques et exceptionnelles. Ce dernier peut être utilisé comme support avec des sites d'ancrage pour les nanoparticules métalliques telles que les nanoparticules de Pt, pour produire des hybrides graphène-nanoparticules. Ces combinaisons conduisent à des matériaux qui ont renforcé la capacité électrocatalytique, activité et des propriétés intéressantes pour une variété d'applications en particulier la dégradation électrocatalytique des polluants organiques

Dans ce contexte, et afin d'illustrer les points soulignés auparavant, notre thèse a été structurée comme suit :

Première partie : purement théorique consacrée à une étude bibliographique sur les colorants et leur impact environnemental, ainsi que les risques potentiels associés à ces composés, suivi

d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits organiques réfractaires et toxiques, et, en particulier, sur les procédés d'oxydation avancée électrochimiques (POAE).

Une deuxième partie purement expérimentale, renferme quatre chapitres essentiels : ***le premier*** est consacré aux différents matériaux et méthodes de synthèse et ou de caractérisation utilisée au cours de ce travail. ***Le deuxième chapitre*** présente les résultats de la dégradation de colorant Orange G par procédé oxydation anodique. Les différents paramètres influençant l'efficacité du procédé sont examinés. ***Le troisième chapitre*** présente une *caractérisation* du procédé électrochimique en termes de production d'oxydant ainsi que ceux obtenus lors du traitement d'effluents contaminés par des colorant Azoïque par la méthode électrochimique directe et indirecte. Les différents paramètres inhérents à ce procédé de traitement électrochimique ont été évalués. ***Le quatrième chapitre*** est consacré à la synthèse des électrodes textiles revêtues d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules de platine, caractérisation et application de ces électrodes à la dégradation électrochimique des polluants organiques.

Le mémoire s'achève par une conclusion générale suivie par des perspectives.

CHAPITRE I :

Revue Bibliographique : La pollution de l'eau et les techniques de traitement

CHAPITRE 1 :
LA POLLUTION DE L'EAU ET LES TECHNIQUES DE
TRAITEMENT

Notre planète regorge d'une forte réserve en eau, mais seulement une faible fraction est destinée à notre consommation. Depuis le siècle dernier, l'actualité est marquée par une révolution industrielle de plus en plus galopante et par un boom démographique sans précédent. Ces facteurs sont à l'origine d'une demande en eau plus croissante. Les industries et l'agriculture à elles seules consomment plus de 90% de cette eau douce disponible. Il ne restera que moins de 10% pour les besoins accrus des municipalités.

L'utilisation intensive agro-industrielle de l'eau a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites bio-persistantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes (colorants par exemple et leurs sous-produits), ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et leurs dérivés, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des tensioactifs etc..., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine.

Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement conventionnel des eaux usées, car les usines d'assainissement ne sont pas conçues pour leur élimination. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue donc un sujet préoccupant pour la plupart des institutions et organismes en charge de la question environnementale

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Voilà pourquoi ce chapitre va être consacré à une présentation de l'état d'art sur cette thématique. Mais avant cette présentation, il serait judicieux de faire préalablement un rappel sur les micropolluants et leurs impacts sur l'environnement.

PARTIE I

POLLUTION DE L'EAU : MOLECULES ORGANIQUES DE L'ETUDE

Cette partie est dédiée la pollution des eaux contenant un polluant Organique, appartenant à la classe des colorants. Il sera question de présenter leurs domaines d'utilisation, l'origine de leur présence dans l'environnement ainsi que la menace qu'ils représentent pour l'écosystème et pour notre santé.

I.1 Colorant

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes (**Pagga and Brown, 1986; Guivarch, 2004**)

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov.1973. **Matières colorantes ; classification**)

- *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que colorants et pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (**365 à 750 nm**), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [2]; La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le **tableau I.1**. Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués,

comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » (MIOCQUE and COMBET, 1982 ; Winnacker et al., 1968).

Tableau I-1:Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Guivarch, 2004).

I.1.1 Nomenclature et classification

On dénombre environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.) ainsi que leurs marques commerciales (Wallace, 2001)

I.1.1.1 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- **Colorants à mordant :**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

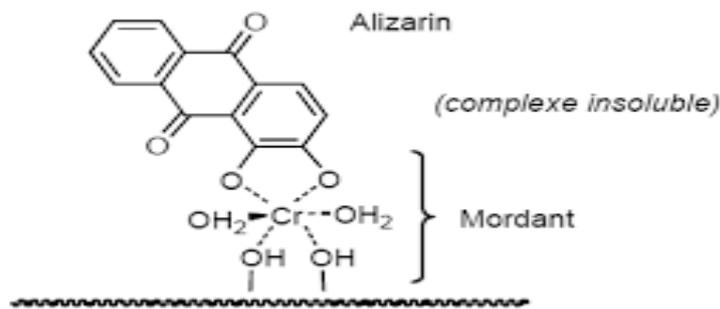


Figure I-1: Comportement du colorant à mordant en présence du textile

- **Les colorants acides ou anioniques :**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

- **Les colorants basiques ou cationiques :**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

- **Les colorants au soufre :**

Beaucoup de colorants contiennent du soufre dans leur molécule. Ils seront appelés colorants au soufre ; ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton et des fibres cellulosiques, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes. Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts. Les colorants au soufre sont des composés à PM élevé dans lesquels la nature des cycles et leur mode d'enchaînement ne sont pas établis avec certitude. Les colorants au soufre représentent 15 % de la production globale des colorants.

- **Colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques (*CHIMIE INDUSTRIELLE. 2ème édition - Jean-Pierre Scharff, Robert Perrin, n.d.*). Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière (**Wallace, 2001**).

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les

fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine (N. Rosenberg, X. Rousselin.,1988). La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose (M. Hedyatullah.,1976).

Ces colorants ont les structures suivantes :



Figure I-2: les groupes réactifs du colorant réactif

- **Colorants directs :**

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre des représentants. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

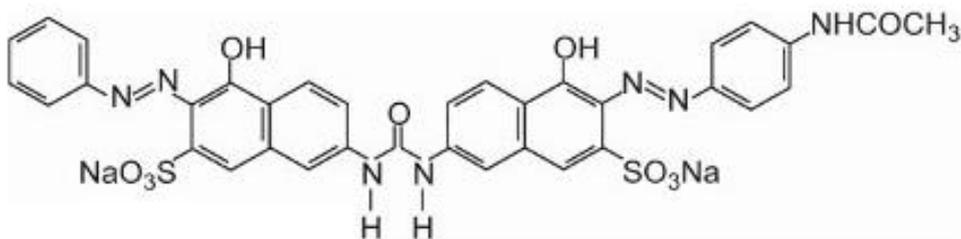


Figure I-3: Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)

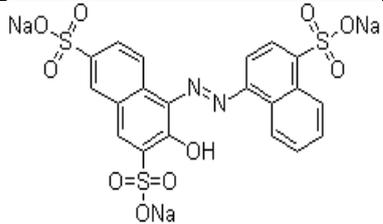
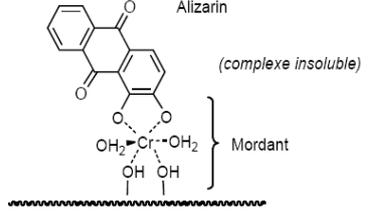
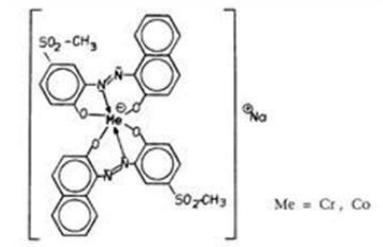
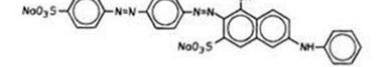
• **Colorants dispersés**

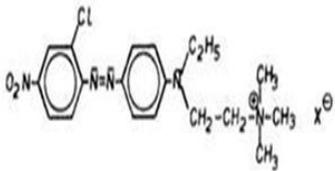
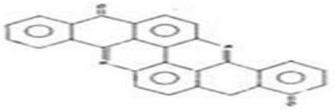
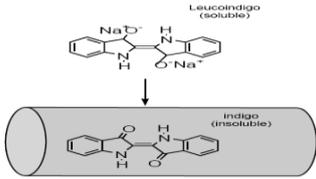
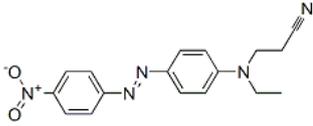
Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

I.1.1.2 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (**Tableau I.2**)

Tableau I-2: Classification des colorants synthétiques

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	Azoïques	
Mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	 Alizarin (complexe insoluble) Mordant
Métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	 Me = Cr, Co
Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates	

		de cellulose	
Basiques(cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
Au Soufre	Coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	Structure chimique exacte n'est pas toujours connue	
De Cuve et leurs Leucoesters	Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques	Colorant de cuve  Colorant leuco-esters 
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	

Cependant la seule propriété commune à tous les colorants de cette dernière classe est leur capacité à absorber dans le visible. Enfin, une autre classification peut être considérée, mais repose sur l'état physique du colorant : à l'état solide il prend le nom de pigment et à l'état liquide il conserve le nom de colorant. Pour le souci de recherche, nous allons nous intéresser à cette dernière classification qui se repose sur la structure chimique. Et particulièrement dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les colorants azoïques.

I.1.2 Colorants azoïques

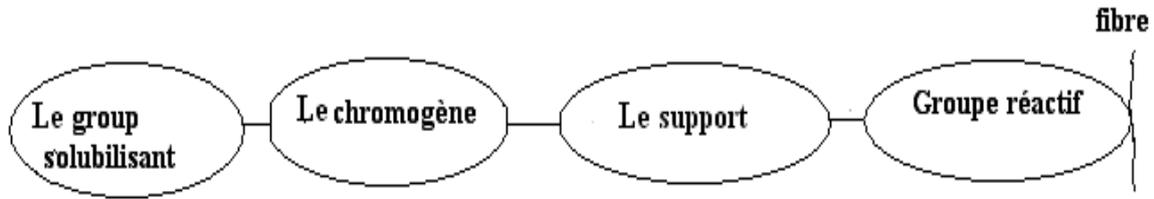
Ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique respectivement). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo benzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Cependant, les colorants azoïques à eux seuls représentent environ 70% de la totalité des colorants disponibles sur le marché (**Dos Santos et al., 2003**). Ils peuvent être subdivisés en trois sous-classes en fonction du nombre de liaison azo ($-N=N-$), en l'occurrence le monoazo, le diazo et le triazo. En plus, ils sont obtenus par une réaction de diazotation suivi d'une réaction de condensation. Le colorant résultant est un composé stable.

De façon générale, les industries qui utilisent couramment les colorants, les rejettent directement dans les milieux récepteurs (sol et eau) après usage. Ainsi, les milieux aquatiques sont les plus concernés car l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés. En plus, le degré de fixation des colorants azoïques n'est pas complet, ce qui traduit leur présence régulière dans les eaux usées (**Pekakis et al., 2006**)

Du fait de leur forte solubilité relative, les colorants synthétiques polluent l'eau et peuvent être détectés sous forme de trace dans les eaux résiduaires. Leur présence dans les eaux, même en faible quantité (< 1 ppm), est visible et indésirable (**Robinson et al., 2001**). Toutefois, le déversement des eaux résiduaires contenant les colorants dans l'environnement est une source de pollution considérable, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et peut engendrer par réaction chimique de nature diverse, des sous-produits souvent plus toxiques que les composés parents (**Saquib and Muneer, 2003**). Dans ces conditions, la bioaccumulation de ces polluants expose l'homme qui se trouve en bout de chaîne alimentaire. Par ailleurs, cette accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière et perturbe l'écosystème (**Merzouk et al., 2010**). En plus, les eaux souterraines sont aussi affectées par lessivage du sol (**Khaled et al., 2009**).

I.1.3 Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit (**Wallace, 2001**) :



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant (Zee, 2002)

Exemple : Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton

C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

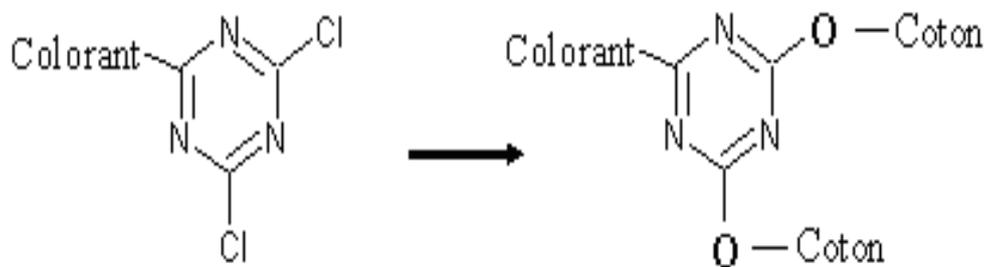


Figure I-4: la fixation du colorant réactif sur du coton

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées (*CHIMIE INDUSTRIELLE. 2ème édition - Jean-Pierre Scharff, Robert Perrin, n.d.*).

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose.

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

Tableau I-3: taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Dos Santos, 2005)

Classe de colorant	Fibre utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Liane, nylon	80-93	7-20
Basique	Acrylique	97-98	2-3
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Directe	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	Cellulose	60-70	30-40

D'après le **Tableau I-3** nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

I.1.4 Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (**Zollinger, 1987**). Or le caractère électro attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies.

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (**Barka et al., 2008**). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes sur l'homme et l'animal (**Cancer, 1982; Combes and Haveland-Smith, 1982; Brown and De Vito, 1993**).

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines (**Cancer, 1982**). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 (**Zollinger, 1987**) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (**Cancer, 1982; Vainio et al., 1985**).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA 1998,

l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.1.5 Colorants textiles, Environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

I.1.6 Les dangers potentiels

- **Eutrophisation** : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques.

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (**Hawkins et al., 1985**).

- **Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (**Manahan, 1992**) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans le cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* (**Wales et al., 1998**) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.1.6.1 Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (**Cooper and Green, 1995**). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
- Les aromatiques sont plus persistantes que les alcanes ;
 - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **La bioaccumulation** : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-acteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

- **Cancer** : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (**Ganesh et al., 1994**). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (**Tsuda et al., 2000**) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (**Culp et al., 2002**).

- **Les sous-produits de chloration (SPC)** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (**Culp et al., 2002**) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (**Hrudey, n.d.**).

PARTIE II

I.2 PROCÉDES DE TRAITEMENT

Comme déjà mentionné, un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques seront brièvement discutées.

I.2.1 Traitement biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Ce procédé est limité par le coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes (**Martins et al., 2003**).

I.2.2 Traitement physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire (**Shestakova, 2016**).

I.2.2.1 Adsorption sur charbon actif

Le traitement des eaux polluées par des polluants organiques peut, selon la situation, faire appel à l'utilisation de charbon actif en poudre ou de charbon actif en grain. Le choix du charbon actif adapté dépend notamment de la concentration de pesticides présents dans l'eau à traiter, du mode d'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grain) et des autres composés à éliminer de l'eau.

Le charbon actif en poudre permet de faire face à une pollution accidentelle ou saisonnière de la ressource, provoquée par des rejets d'effluents agricoles ou industriels (**Ng et al., 2002**). Il

peut être introduit au sein d'une installation de production d'eau potable ou de dépollution des eaux usées, en amont d'une filière de traitement de l'eau, ou encore être injecté directement dans les eaux de surface (**Lambert et al., 1997**).

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu des polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en matières organiques présentes dans l'eau.

I.2.2.2 Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques, en l'occurrence les herbicides et les colorants de petite taille moléculaire (**Wenten and Ganesha, 1996**). L'osmose inverse reste la plus répandue.

I.2.3 Traitement chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide) ; des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible (**O'Neill et al., 1999**).

I.2.4 Traitement thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à

hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises (Debellefontaine et al., 1996).

La **Figure I-5** résume les domaines d'application des différents traitements (physiques et thermiques) en fonction de la charge en polluant organique.

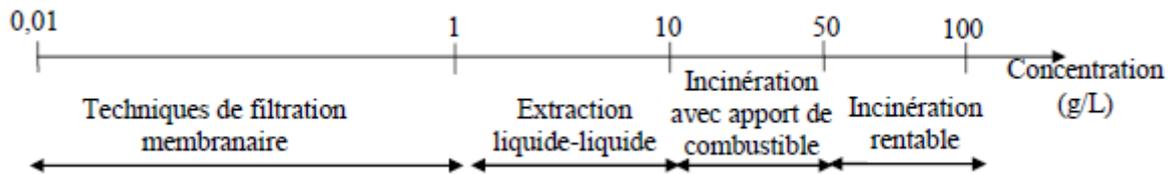


Figure I-5: Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique.

On peut constater que les techniques conventionnelles (biologiques, physico-chimiques et thermiques) ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants en raison de leur grande dilution, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Les techniques électrochimiques sont susceptibles de faire face à ces problèmes. Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés biologiques, physico-chimiques et thermiques ; ils utilisent l'électron qui est le réactif le moins onéreux. Comme ce travail repose essentiellement sur l'oxydation électrochimique des polluants organiques, cette technique va être traitée séparément des précédentes et de façon plus approfondie.

I.2.5 Les procédés d'oxydation Avancée (POA)

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$) à température ambiante. Ces derniers peuvent être produits par différents procédés : l'oxydation électrochimique (EO), les ultrasons (US), le procédé de Fenton, la photocatalyse et la photodégradation, l'ozonation, l'oxydation de persulfate et la radiolyse. Les avantages et les inconvénients des POA sont décrits dans le **tableau I.4 (Shestakova, 2016) ,(Levchuk et al., 2014).**

Tableau I-4: Avantages et inconvénients des différents POA utilisées pour l'élimination des polluants organiques

Technique	Avantages	Inconvénients
Electrocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> -Une décomposition complète et une minéralisation élevée sont réalisables - Facilité de mise en œuvre et d'automatisation - Aucun produit chimique requis dans les applications d'eaux usées industrielles 	<ul style="list-style-type: none"> -Procédé énergivore - Désactivation possible des électrodes - Corrosion des électrodes - Coût élevé des électrodes
Ultrasons	<ul style="list-style-type: none"> Réactions de décomposition rapides - Aucun produit chimique requis - Facilité de mise en œuvre et d'automatisation - Mécanisme de dégradation à plusieurs composants par les radicaux •OH, réactions pyrolytiques, effet physique de l'effondrement des bulles 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible taux de minéralisation et de dégradation - Procédé énergivore - Forte dépendance de la reproductibilité aux types de réacteurs - Le refroidissement est requis - La formation de sous-produits toxiques est possible
Procédé fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Décoloration rapide -Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé -Apport constant de H₂O₂ -Régénération incomplète des catalyseurs
Ozonation O₃	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement de gros volumes -Diminution nette de la coloration - Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants. 	<ul style="list-style-type: none"> -Produits d'oxydation inconnue -Efficacités limitées de certains colorants -Le transfert de masse d'O₃ limitée réaction - Courte durée de vie -Coût de fonctionne
Photodégradati -on et Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> La minéralisation complète est réalisable 	<ul style="list-style-type: none"> -Non applicable aux eaux usées troubles et colorées - La séparation du photocatalyseur est requise - Dégradation liée au pH
Radiolyse	<ul style="list-style-type: none"> -Réactions de décomposition rapides - Processus non sélectif 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'investissement élevé - Risques d'exposition aux radiations - Des matériaux très résistants sont nécessaires

Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques (POAE) sont des technologies respectueuses de l'environnement qui présentent des avantages par rapport à d'autres techniques de mise en œuvre facile, sans ajout de produits chimiques et haute efficacité (**Guivarch et al., 2003; Brillas et al., 2009**). Parmi les POAE, on peut citer l'oxydation d'Electro fenton $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$ (**Mohebbi and Eslami, 2015; Radjenovic and Sedlak, 2015**) l'oxydation électrophoto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ avec rayonnement UV / Vis (solaire) (Martinez-Huitle and Ferro, 2006a) et Electro-Oxydation (EO). H. Rubí-Juárez et al ont montré que les eaux usées contenant du Glyphosate peuvent être minéralisées par oxydation photoélectrochimique au Diamant Dopé au Bore (DDB) (**Radjenovic and Sedlak, 2015**). Parce que l'oxydation des composés réfractaires se produit à une surtension très élevée, le choix du matériau anodique représente le point clé.

I.2.6 Procédés électrochimiques

De par sa capacité de réduire ou d'oxyder des composés à des potentiels bien contrôlés, et par un simple ajout ou enlèvement d'électrons, l'électrochimie offre des possibilités intéressantes dans l'ingénierie de l'environnement. Des procédés d'oxydation peuvent être utilisés pour transformer des polluants organiques et minéraux en des produits moins dangereux et éliminer des composés toxiques des gaz de combustion. Des procédés de réduction peuvent éliminer /récupérer des métaux lourds ioniques des eaux usées et transformer, comme en oxydation, quelques polluants récalcitrants organiques en des produits moins dangereux. L'un des principaux avantages du procédé électrochimique est que les électrons sont fournis ou consommés en faisant intervenir des électrodes fournissant un réactif propre qui n'augmente pas le nombre de molécules impliquées dans le processus. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures, des polluants organiques persistants... Principalement basées sur un transfert d'électrons, les techniques électrochimiques sont un moyen efficace, propre et économique pour l'élimination de polluants récalcitrants du fait du peu ou de l'absence de consommation de produits chimiques et de l'absence de production de boues (**Malpass et al., 2008 ; Jüttner et al., 2000**).

Les méthodes électrochimiques pour les applications de traitement des eaux usées peuvent être divisées en trois catégories principales. Ce sont des méthodes de conversion, des méthodes de séparation et des méthodes combinées (**Figure I-6**).

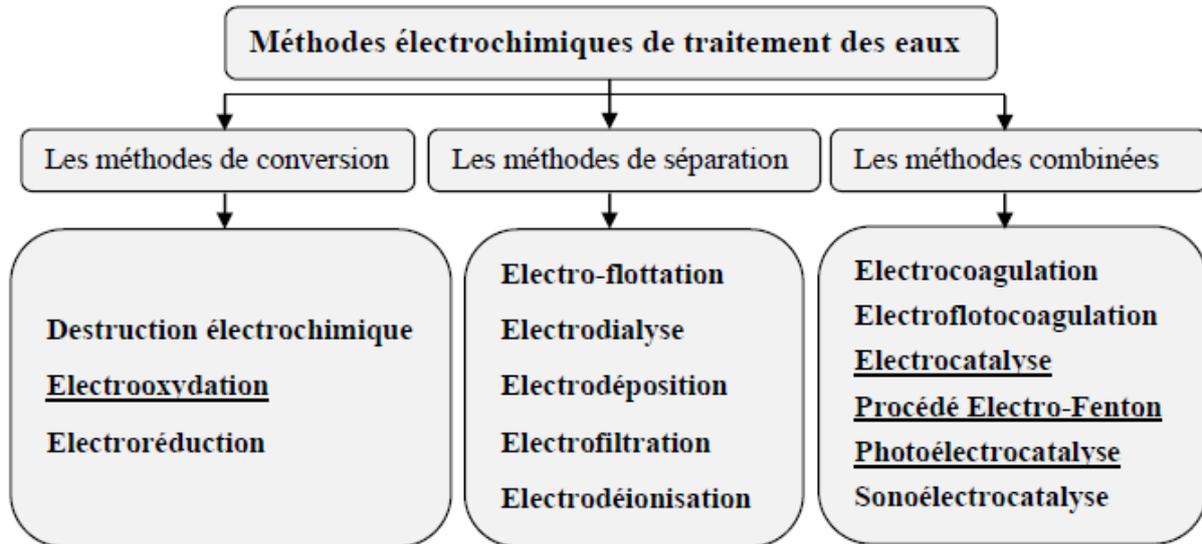


Figure I-6: Classification des méthodes électrochimiques par le mécanisme de traitement (Aimer, 2019)

I.2.6.1 Oxydation électrochimique

La technique électrochimique la plus courante pour le traitement des eaux usées est l'oxydation électrochimique (Sirés and Brillas, 2012).

Diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électro-floculation, par électrocoagulation (Bensadok et al., 2011) ou les procédés d'oxydation avancée électrochimiques. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans ce cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie, soit directement (oxydation anodique).

➤ Oxydation Electrochimique des Composés Organiques

L'oxydation électrochimique OE des composés organiques dans l'eau peut être effectuée par voie directe ou indirecte

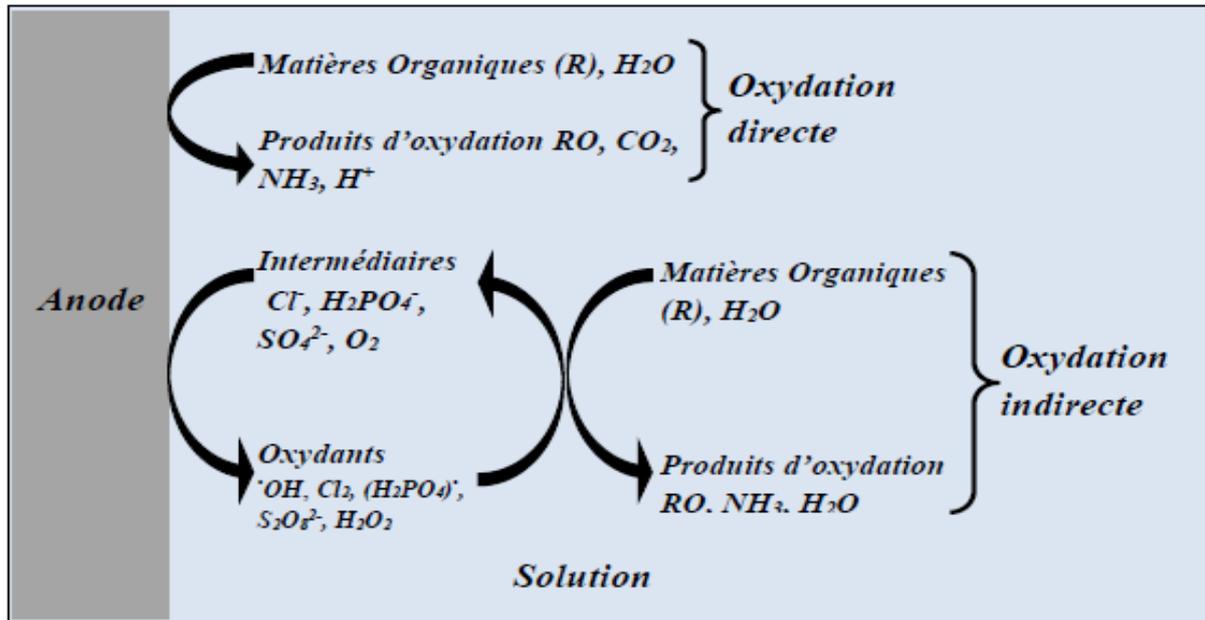


Figure I-7: Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique de composés organiques

I.2.6.1.1.1 Electrochimie directe : Oxydation anodique

L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable (Wabner and Grambow, 1985), est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales. Cette méthode peut apporter sa contribution dans le domaine du traitement des eaux chargées en matières organiques sous forme :

- D'un prétraitement de détoxification, permettant de transformer les molécules bio réfractaires en composés biodégradables, suivi d'un traitement biologique.
- Ou d'un traitement final par oxydation totale de tous les produits organiques en dioxyde de carbone et eau. Des opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents.

La stratégie de traitement des effluents industriels contenant des matières organiques réfractaires ou difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles peut être décrite par le schéma suivant.

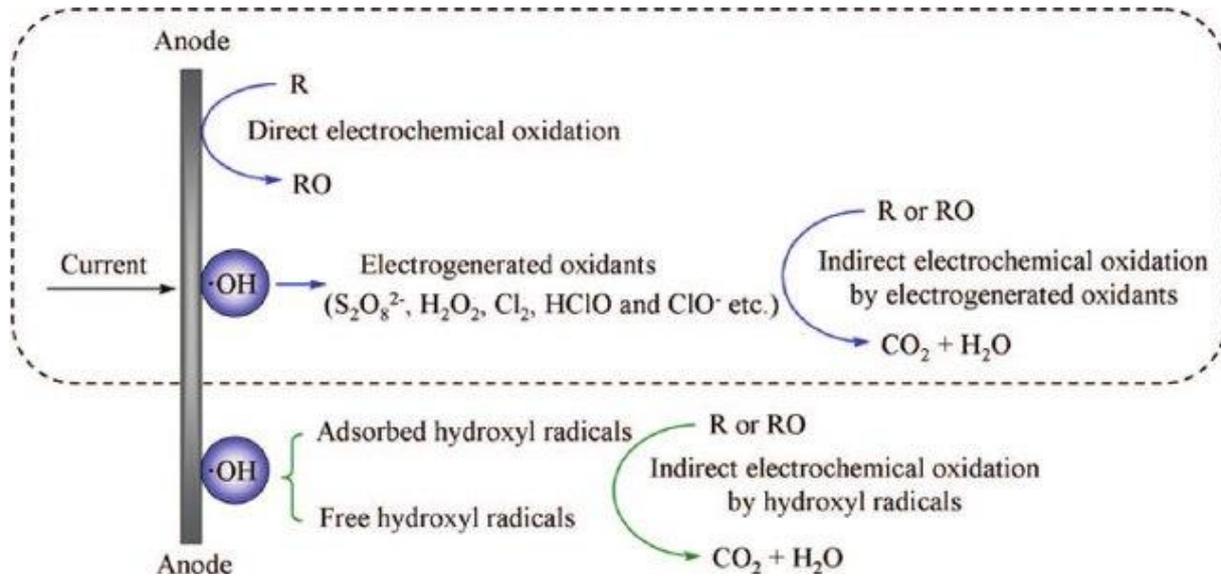


Figure I-8: Mécanismes de dégradation des polluants organiques par oxydation anodique

L'oxydation électrochimique des composés organiques est donc une méthode comportant d'importants avantages, comme prétraitement ou comme traitement, lorsque le recyclage de l'eau polluée est envisagé. Cette méthode est plus avantageuse que les méthodes conventionnelles parce que la décomposition des matières organiques dissoutes par les réactions d'oxydoréduction s'effectue à la surface de l'électrode sans addition de réactifs chimiques, ce qui évite la formation de sous-produits.

Cette technique de traitement de la pollution est considérée comme propre au sens environnemental et c'est pourquoi, les efforts des industriels et des chercheurs s'orientent de plus en plus vers ces processus de traitement.

A. Mécanisme de l'oxydation directe

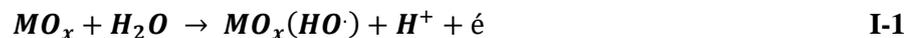
L'oxydation électrochimique des polluants peut avoir lieu directement sur la surface de l'anode à travers la génération « d'oxygène actif » adsorbé physiquement ($^{\circ}\text{OH}$) ou chimiquement (oxygène dans l'oxyde $\text{MO}^{\text{x}+1}$). La faisabilité de ce processus, appelé également oxydation anodique, dépend de 3 paramètres :

- La génération de radicaux hydroxyles physiquement ou chimiquement adsorbés ;
- Nature du matériau de l'anode ;
- Le processus de compétition entre les réactions de dégagement d'oxygène. Ce processus implique un transfert anodique d'oxygène de H_2O aux composés organiques via les radicaux hydroxyles formés par l'électrolyse de l'eau (**Feng and Johnson, 1991 ; Feng et al., 1994**).

L'oxydation électrochimique de quelques composés organiques en milieu aqueux peut avoir lieu sans aucune perte d'activité de l'anode, sauf à des potentiels très élevés, et avec évolution concomitante d'oxygène (Rolewicz et al., 1988 ; Comninellis and De Battisti, 1996). Plus encore, il a été décrit que la nature de l'électrode influence fortement l'efficacité et la sélectivité du processus d'oxydation. Pour interpréter ces observations, un modèle d'oxydation directe de composés organiques en milieu acide a été proposé (Comninellis, 1994a; Simond et al., 1997). D'autres résultats, plus récents, obtenus avec anode de diamant (caractérisée par sa haute surtension en oxygène), ont vérifié ce modèle. Se basant sur ces résultats, Comninellis a expliqué les différences en considérant deux cas limites : anodes actives et anodes non-actives (Marselli et al., 2003).

B. Notion d'anodes actives et non-actives

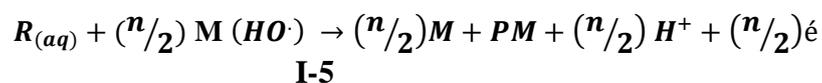
➤ **Les anodes actives** : qui, caractérisées par une faible surtension en évolution d'oxygène, sont de bons electrocatalystes pour la réaction d'évolution d'oxygène, telles : les électrodes en carbone et graphite, en Platine, en oxydes d'Iridium et en oxydes de Ruthenium. Elles sont caractérisées par la génération d'espèces électro actives adsorbées chimiquement où elles sont fortement liées à la surface, comme dans le cas des électrodes en oxyde métallique (Réaction I.1)



En présence de polluants organiques (R) en solution, les radicaux formés [67] réagissent avec ces derniers selon les réactions (I-2) et (I-3) :

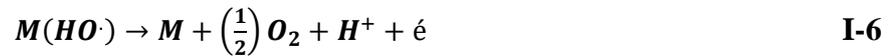


➤ **Les anodes non-actives** : qui ont une surtension en évolution d'oxygène élevée et sont, par conséquent, de faibles electrocatalystes pour la réaction d'évolution d'oxygène, telles : l'antimoine dopé d'oxyde d'étain, le dioxyde de plomb, BDD (Boron-doped diamond). Avec ce genre d'électrodes, les radicaux hydroxyles sont adsorbés physiquement (faiblement attachés) à la surface de l'anode (M), selon la réaction suivante :



PM étant les produits de minéralisation et n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

Aussi, et afin d'éviter les limitations cinétiques du procédé, il est nécessaire d'utiliser des anodes à forte surtension d'oxygène, autrement, l'énergie consommée aurait juste servi à produire de l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau (Comninellis et al., 2008).



I.2.6.2 Réduction électrochimique

Peu de références font l'objet d'études de dégradation de polluants organiques en milieu aqueux, par réduction directe. Une étude a été consacrée à la dégradation du phosmet, un pesticide, en milieu non aqueux, par réduction sur cathode de feutre de carbone. Sa transformation par réduction électrochimique, a permis d'augmenter considérablement sa biodégradabilité (Salles et al., 2010). La dégradation du RB5 (Reactive Black 5), colorant azoïque, sur un matériau composite de Ni-PVC a abouti à une décoloration appréciable de l'effluent à un potentiel cathodique de moins de -2 V/ECS (Méndez-Martínez et al., 2012), le colorant « orange black ». La plupart des travaux concernant la réduction électrochimique étaient consacrés à la destruction de polluants organiques halogénés. La déshalogénéation par réduction aboutit, dans la majorité des cas, à des composés moins toxiques (Keane, 2005; Gibb et al., 2004). La réaction de déshalogénéation peut s'écrire de la manière suivante (He et al., 2004; Laine and Cheng, 2007) :



He *et al.*, (2004), ont étudié la déchloration du tétrachlorure de carbone sur cathode poreuse de cuivre à un potentiel de -0.4 V/ESH, la réaction de réduction étant :



Del Rio *et al.*, (2009 et 2011) ont étudié la dégradation des colorants monoazoïques et sulfonés, par réduction électrochimique sur cathode en acier. Les groupements azoïques étaient complètement détruits. Cependant, la plupart des travaux concernant la réduction électrochimique étaient consacrés à la destruction de polluants organiques halogénés. La déshalogénéation par réduction aboutit, dans la majorité des cas, à des composés moins toxiques (Gibb et al., 2004; Keane, 2005).

I.2.6.3 Electroréduction des composés organiques halogénés

La majorité des polluants organiques persistants (POP's), figurant dans la liste de la convention de Stockholm (EC850/2004), sont des composés organiques halogénés qui sont, en plus d'être toxiques, stables chimiquement, lipophiliques, accumulables dans la chaîne alimentaire. Leur élimination des sols et des eaux est un impératif. Leur électroréduction

pourrait constituer une voie de traitement qui aboutirait vers un recyclage/récupération partiels en les transformant en d'autres composés (par déplacement sélectif des halogènes, carboxylation/carbonylation) ou en les déshalogénant complètement (hydrodeshalo-généation) afin de faciliter leur traitement biologique ultérieur (Kapa\lka et al., 2009).

a. Réactions de déshalogénéation

Le mécanisme de la rupture de la liaison C-X (X = F, Cl, Br et I) a été largement étudié (Miller and Riekema, 1969;Pause et al., 2000;Costentin et al., 2003;Wang et al., 2004; Sanecki and Skita\l, 2007) et les modèles théoriques (Battistuzzi\Gavioli, 1993; Kuznetsov et al., 2004), principalement basés sur la théorie de Marcus (Marcus, 1964) pour le transfert d'électrons (ET) homogène et hétérogène (électrochimique), ont été formulés (Saveant, 1987 ; (Savéant, 2000;Costentin et al., 2006a ,Costentin et al., 2006b) et testés dans le but de prédire les résultats expérimentaux.

Selon la théorie [85], le processus d'ET dissociative peut être résumé dans le schéma suivant :



Les réactions (I-9) et (I-10) représentent le cheminement par étapes, dans lequel un anion radicalaire intermédiaire est formé avant la rupture de la liaison C-X, tandis que la réaction (I-11) représente le transfert d'électrons et la rupture de la liaison C-X simultanément.

En milieu aqueux, la réaction de déshalogénéation peut s'écrire de la manière suivante (He et al., 2004) ,(Laine and Cheng, 2007)



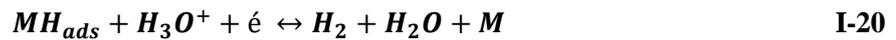
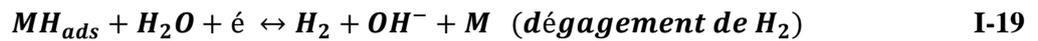
R-X : substrat halogéné (X : F, Cl, Br, et I)

I.2.6.4 Réduction et hydrogénation électrocatalysée (HEC)

Le mécanisme le plus reconnu en réduction de composés organiques est l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) qui consiste à briser une liaison chimique insaturée (double ou triple) au sein d'une molécule organique, par une addition d'atomes d'hydrogène. Cet hydrogène étant fourni sous forme atomique par la réduction électrochimique de l'eau. Les applications industrielles de L'HEC sont nombreuses dans tous les domaines de la vie, comme la santé,

l'environnement (traitement des eaux usées, élimination des déchets), etc. Le succès de l'HEC est dû à la combinaison de deux mécanismes : la génération électrochimique de l'hydrogène combinée à l'hydrogénation catalytique. L'HEC d'un composé organique insaturé en milieu aqueux ou organo-aqueux passe d'abord par la formation de l'hydrogène chimisorbé (**Combes and Haveland-Smith, 1982**) sur une cathode à faible surtension d'hydrogène (les métaux du groupe platine, groupe VIIIA par exemple) par la réduction de l'eau ou des ions hydroniums en fonction du pH de l'électrolyte. L'avantage de cette méthode est qu'elle se passe dans des conditions douces, à pression atmosphérique et à température ambiante.

Le mécanisme de l'HEC est décrit en quatre étapes : la production d'hydrogène chimisorbé (éq. [I.14] et [I.15]), l'adsorption de la molécule organique insaturée (éq. [I.16]), le transfert de l'hydrogène chimisorbé ou du composé adsorbé l'un vers l'autre (éq. [I.17]), la désorption de la molécule hydrogénée de la surface du catalyseur (éq. [I.18]). Parallèlement à ces étapes le dégagement d'hydrogène est la réaction parasite du processus d'HEC (éq. [I.19], [I.20] et [I.21]). Toutes ces étapes sont fortement dépendantes et cette dépendance est intimement liée à la nature du matériau d'électrode et ceci décide de l'efficacité de l'hydrogénation.



M: électrode; MH ads : hydrogène chimisorbé sur le métal; Y=Z: molécule organique insaturée ; (Y=Z)ads M: molécule adsorbée sur l'électrode; YH-ZH : molécule hydrogénée.

I.2.6.5 Les matériaux d'électrodes

Lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à celui du dégagement d'oxygène, des réactions compétitives consommant des électrons, comme la formation de composés peroxydés, peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques présents en solution. Toutefois, ces espèces oxydantes ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour. Tous les matériaux d'électrodes ne produisent pas, avec la même

efficacité, ces oxydants et notamment les radicaux hydroxyles. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques. Les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent une forte surtension de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain et le dioxyde de plomb (Stucki et al., 1991) ou d'autres combinaisons de dioxydes de métaux (Comminellis, 1994b). Dans les années 90, un nouveau matériau est apparu (Carey et al., 1995) le diamant dopé au bore, celui-ci possède une surtension de dégagement d'oxygène plus importante que d'autres matériaux d'électrode (Tableau I-5). Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production des radicaux hydroxyles très peu adsorbés, donc particulièrement actifs pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques ; la cinétique d'oxydation connaît alors une limitation par le transfert de matière. En d'autres termes, la surtension au dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode (Trasatti, 1980) il existe une relation entre la surtension au dégagement d'oxygène et l'énergie d'adsorption des radicaux hydroxyles (Santana et al., 2005).

Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques [92]. Le matériau des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant à des potentiels donnés.

Tableau I-5: Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A/m² en milieu acide (Kötz et al., 1991; Perret et al., 1999).

Matériau d'anode	Pt	PbO ₂	SnO ₂	DDB
Surtension (V)	0.27	0.50	0.67	1.27

I.2.6.6 Electrodes en matériaux carbonés

Les électrodes de carbone et de graphite ont de grandes surfaces et sont peu onéreuses. Elles sont largement utilisées pour l'élimination de composés organiques dans les réacteurs électrochimiques avec électrodes tridimensionnelles (colonnes, lit fluidisé, granulé, électrodes poreuses, etc.). Cependant, utilisées à des densités de courant élevées, l'oxydation peut être accompagnée de corrosion (Gattrell and Kirk, 1990). Les deux anodes ont éliminé

aussi bien les chlorophénols que leurs intermédiaires réactionnels. Les principaux intermédiaires, étaient des composés aliphatiques (acides oxalique et maléique).

D'autres types matériaux de carbone comme le charbon actif (**Canizares et al., 1999**) le graphite (**Öğütveren et al., 1999 ;Piya-Areetham et al., 2006**) ont été utilisées en traitement de composés organiques.

Le feutre de carbone a été employé pour la dégradation de l'acide orange 7, chlorophène, acides carboxyliques à courte chaîne et le rouge d'alizarine (**Panizza and Oturan, 2011**).

Les matériaux carbonés sont largement utilisés comme cathodes en électrolyse indirecte de composés organiques pour l'électrogénération du peroxyde d'hydrogène in-situ, comme c'est le cas dans le procédé d'électro-Fenton (**Brillas et al., 2009**) . Le H₂O₂ servira, dès sa génération, à oxyder la matière organique.

Les matériaux carbonés (feutre de carbone, éponge de carbone (**Özcan and Şahin, 2012**), carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques. Ils ont l'avantage d'être sûrs de point de vue environnemental, simples d'utilisation et moins onéreux.

Ces électrodes montrent une bonne prédisposition à l'oxydation de polluants organiques à bas potentiels (réactions de conversion). Elles permettent de dégrader le composé organique sans le minéraliser complètement.

De plus, les matériaux carbonés, notamment sous forme de graphène, possèdent une bonne prédisposition à fixer des métaux nobles à leur surface par électrodéposition (**Castro Neto et al., 2009**), permettant ainsi de réaliser des électrodes où plusieurs qualités sont réunies : conductivité, surface de travail élevée (due à la porosité développée du carbone), propriétés mécaniques, faible poids spécifique, résistance à la corrosion, et stabilité aux températures élevées (**Floner and Geneste, 2007**), les **nanoparticules de Pt** ont montré leur bonnes aptitudes à se fixer sur **l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement** .

I.2.6.7 Nanoparticules de Pt

Les nanoparticules de métaux nobles sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications telles que le stockage d'information ou encore la transformation de composés chimiques. Elles sont utilisées pour leurs propriétés optiques, électroniques, magnétiques ou encore catalytiques, qui diffèrent du matériau massif. Les propriétés catalytiques remarquables du platine font de cet élément l'un des plus utilisés et des plus étudiés en électrocatalyse, et plus généralement en catalyse hétérogène. En électrocatalyse appliquée, la

recherche de matériaux catalytiques performants pour une application donnée, se focalise plus particulièrement sur l'amélioration du catalyseur et la compréhension fine des mécanismes réactionnels de la réaction catalysée. Les interactions entre le platine et le monoxyde de carbone est un sujet déjà largement développé dans la littérature de la science des surfaces et particulièrement en électrocatalyse (**Guo et al., 2012**)

Le graphène et ses dérivés ont attiré beaucoup d'attention en raison des propriétés électroniques, mécaniques, optiques ou thermiques intéressantes de ce matériau (**Novoselov et al., 2004 ; Geim and Novoselov, 2010 ; Heersche et al., 2007**). Ces propriétés ont ouvert une nouvelle ère dans la science et la physique des matériaux, avec toute une série d'applications différentes. Les propriétés du graphène sont fortement influencées par la présence de défauts dans sa structure, c'est pourquoi l'étude de méthodes permettant de produire des matériaux présentant moins de défauts est un domaine de développement actif (**Soldano et al., 2010 ; Park and Ruoff, 2009**). La première méthode de production mentionnée dans la littérature a consisté en l'exfoliation mécanique de feuilles de graphène à partir de graphite (**Novoselov et al., 2004**). Bien que des feuilles de graphène de haute qualité et à faible teneur en défauts aient été obtenues, la production par cette méthode était minimale et les feuilles obtenues ne pouvaient être utilisées que pour effectuer des études fondamentales. C'est la raison pour laquelle d'autres méthodes de production ont été développées, des méthodes telles que le dépôt chimique en phase vapeur ou les méthodes chimiques. Les méthodes chimiques présentent un intérêt particulier car il est possible d'obtenir de plus grandes quantités de dérivés du graphène. L'une de ces méthodes est l'oxydation du graphite en oxyde de graphène. L'oxyde de graphène est électriquement isolant mais sa conductivité peut être partiellement restaurée par réduction (**Park and Ruoff, 2009**). Des méthodes chimiques traditionnelles ont été utilisées à cette fin. Les réducteurs chimiques utilisés sont l'hydrazine (**Park and Ruoff, 2009**), la diméthylhydrazine (**Park and Ruoff, 2009**), l'hydroquinone (**Park and Ruoff, 2009**), le NaBH_4 (**Park and Ruoff, 2009**) et les sels de dithionite (**T. Zhou et al., 2011**). Cependant, certains de ces sels sont très toxiques (**T. Zhou et al., 2011**), ce qui signifie que les produits électrochimiques pourrait être plus appropriée puisque les seules méthodes réactives est l'électron, sans qu'il soit nécessaire de recourir à d'autres les produits chimiques. Les limites des méthodes électrochimiques sont que l'électrode ou l'échantillon où la réduction a lieu doit être conductrice, électrochimiquement active et être en contact avec la solution. Dans la littérature, l'électrochimie de la réduction de l'oxyde de graphène a été réalisée sur différents des matériaux d'électrode tels que le carbone vitreux (**Chen et al., 2011 ; Hilder et**

al., 2011 ;Guo et al., 2012 ; l'or (Hilder et al., 2011 ;Sheng et al., 2012) ; ou Pt (Bonanni and Pumera, 2012 ;Guo et al., 2012).

I.3 Conclusion

Il est possible de dégrader certains composés organiques récalcitrants en les oxydant ou en les réduisant électrochimiquement, sans avoir recours à la production de radicaux, qui constitue un procédé coûteux pour une minéralisation complète. Par cette méthode, il est possible de minéraliser partiellement la pollution organique et de produire des intermédiaires moins inhibiteurs pour la biomasse, en utilisant des électrodes moins onéreuses, opérant à de faibles potentiels, telles que les électrodes en carbone et Pt. Cela permet d'envisager un traitement biologique ultérieur à ce type de traitement. Pour ce genre de traitement, il est nécessaire que les molécules cible présentent une réactivité électrochimique, dans des conditions bien déterminées : électrolyte, matériau d'électrode et potentiels.

Dans ce contexte, une étude de réactivité doit être préalablement menée. C'est à ce dernier aspect de l'électrochimie que nous nous intéresserons pour prétraiter les solutions de molécules cible, dans la suite de ce travail.

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Dans cette partie, nous présentons les dispositifs expérimentaux employés pour les études électrochimiques, les électrolyses ainsi que les méthodes d'analyses et d'identification. Les différents protocoles sont également décrits.

II.1 Introduction

Avant d'entamer la partie expérimentale, il serait judicieux de notre part de présenter l'ensemble des matériels et des méthodes utilisés lors de cette étude. Pour cela, on va essayer de définir les produits chimiques ainsi que les diverses techniques électrochimiques utilisées pour la dégradation de polluant organique (**colorant Orange G**).

II.2 Le polluant organique

Dans ce travail, on a testé un polluant organique : un colorant azoïque, le colorant Orange G. Le choix de ce polluant n'était pas aléatoire : le colorant OG est choisis pour pouvoir compléter une étude déjà entamée au niveau de notre laboratoire de recherche. Et aussi, c'est le fruit de collaborations entre les deux laboratoires algérien (**LPCMCE**) et Espagnole (**GESEP**).

II.2.1 L'Orange G « OG »

L'Orangé G est un colorant appelé aussi l'Orangé 10 ou sel disodique de l'acide 1.3naphtalenedisulfonique 7-hydroxy 8-phenylazo, Acidal Fast Orange, AcidFast Orange EGG, il appartient à la famille des azoïques, d'apparence, poudre orange foncé, soluble complètement dans l'eau avec une solubilité de 50 g/l. Il a un point de fusion estimé à 390°C. Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote. Son ionisation est acide, avec une solubilité dans l'acétone < 1,00. C'est un composé très toxique, mutagène, cancérigène et provoque la granulation de HEINZ dans l'hématite du rat (**Lederer, 1986**). L'Orangé G a pour formule chimique de $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ et masse moléculaire de 452.35 g.mol⁻¹ (**Chenini et al., 2011**), sa structure chimique développée est montrée dans la figure II-1.

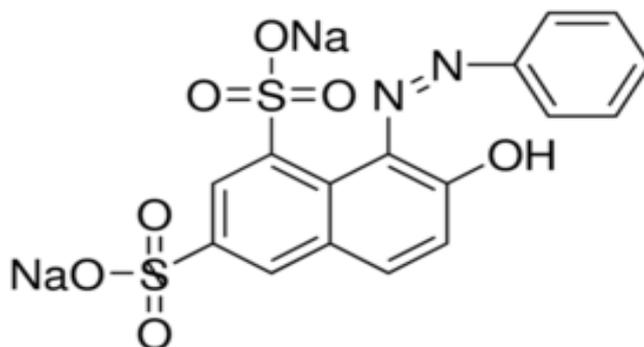


Figure II-1: Structure chimique de l'OG

Tous les autres réactifs chimiques utilisés dans cette étude, tels que les électrolytes support, LiClO₄ (perchlorate de lithium), H₂SO₄ (acide sulfurique), CH₃OH (méthanol) et H₂PtCl₆-

6H₂O (acide hexachloroplatinique hexahydraté) ou autres sont de qualité analytique avec un niveau de pureté très élevée qui dépasse les 98% sont fournis par Sigma ; Aldrich, Merck et Fluka. Et les poudres d'oxyde de graphène monocouche (GO) ont été acquises auprès de Nanoinnova Technologies S.L. (Espagne).

II.3 Traitement électrochimique

Des électrolyses des molécules cibles sont réalisées en oxydation en réduction et en Oxydo-réduction, à différents potentiels imposés. Des séries d'électrolyse ont été réalisées : sur électrode de Platine ; sur électrode de carbone et sur électrode de Pt électrodéposé sur du RGO et carbone textile (électrode appelée TC-RGO-Pt).

II.3.1 Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique divisée et non divisée suivant le schéma présenté sur la figure ci-dessous. Le dispositif expérimental est constitué des éléments suivants : 1) un Voltalab type Radiometer analytical (PGZ 301 et Gamry 1000) piloté par ordinateur ,2) une cellule électrochimique à double parois muni de trois électrodes et d'un agitateur magnétique.

Le dispositif mis en œuvre pour effectuer l'oxydation électrochimique comporte trois électrodes, qui sont : l'électrode de travail sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée (dans notre cas l'oxydation électrochimique) ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat. Une électrode de référence, c'est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes, (dans notre cas une électrode type Ag/AgCl). Une contre-électrode permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat. Plusieurs électrodes de travail sont testées dans ce travail.

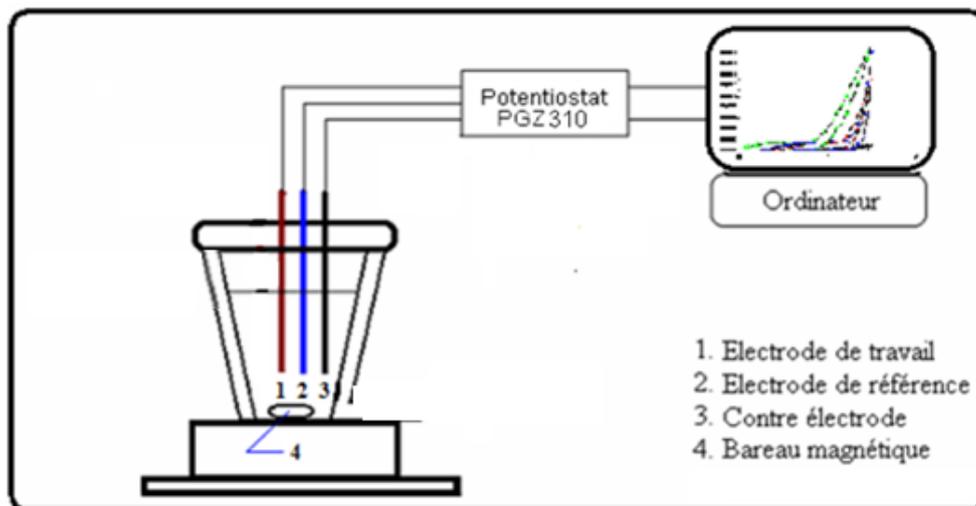


Figure II-2: Schéma du montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse des composés organiques

II.3.2 Les cellules et électrodes utilisés dans le chapitre V :

Une cellule en forme de H est utilisée comme cellule électrochimique dans laquelle les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane cationique de type Nafion 117. Un agitateur magnétique est inséré dans chaque compartiment. **La figure II-3** montre une image avec les composants de la cellule électrochimique

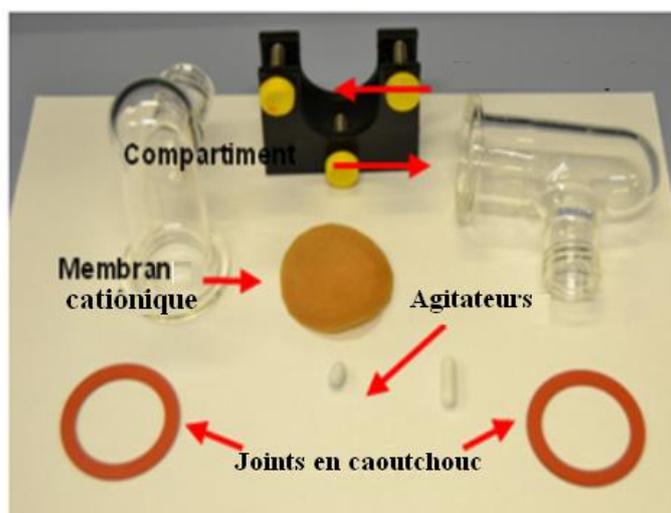


Figure II-3: des composants de la cellule électrochimique en H

Pour les tests voltampérométriques une cellule en **forme conique** en verre a été utilisée, ce type de cellule est couramment utilisé en voltampérométrie.



Figure II-4: Cellule électrochimique forme conique

II.3.3 Les électrodes utilisées

- **Electrode en platine (Pt) :**

Le platine est l'un des métaux les moins réactifs. Il est considéré comme étant un métal noble en raison de sa résistance remarquable à la corrosion et cela même à des températures élevées. L'électrode en platine utilisée dans notre étude est un fil de Pt (0,7 mm de diamètre, 99,99% de pureté) ont été acquis auprès d'Engelhard-Clal. La longueur effective des électrodes utilisées (là où la réaction s'est produite) était de 2 cm (surface totale de 0,44 cm²). La surface des électrodes a été contrôlée avec du Téflon®.

- Une maille en acier inoxydable est utilisée comme contre-électrode sous la forme d'un cylindrique, de 4,5 cm de haut sur 3,5 cm de large. **La figure II-5** montre la contre-électrode en acier inoxydable utilisées dans le chapitre chapitre V. L'électrode textile est placée à l'intérieur du cylindre pour obtenir une bonne symétrie pour la distribution du champ électrique.



Figure II-5: Contre-électrode en acier inoxydable en de maille cylindrique utilisée avec L'électrode textile

II.3.4 . Méthodologie expérimentale

Les solutions mères du polluant organique (OG ou Atrazine) sont préparées par dissolution d'une quantité de leurs poudres respectives dans un milieu aqueux (électrolyte) tout en tenant compte de leur solubilité. Les solutions filles sont obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

En processus d'oxydation ; réduction et d'oxydo-réduction, le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes

- Introduction des solutions de polluant dans le réacteur électrochimique (montage de la cellule électrochimique) ;
- Réglage de l'appareil (votalab) dans les conditions opératoires (information sur les électrodes, potentiel de travail et intensité du courant électrique) ;
- Faire la caractérisation du système étudié par voltammétrie cyclique ou linéaire
- Procéder à la réaction d'oxydation en utilisant des paramètres appropriés
- Suivi de la dégradation électrochimique par UV-visible, TOC, TN, DCO, FTIR et HPLC.

II.4 Techniques analytiques

Afin de suivre la cinétique de dégradation des molécules ainsi que l'évolution de la matière organique, et déterminer les produits en résultant, de même que la composition des solutions, au cours de l'électrolyse, nous avons fait appel à plusieurs techniques analytiques.

II.4.1 Etude du comportement électrochimique des molécules cibles par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique électrochimique qui consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel en fonction du temps et à suivre l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel au cours du temps avec inversion du sens de balayage du potentiel (on peut travailler en oxydation puis réduction et vice-versa). Le tracé de courbes intensité-potentiel permet ainsi de connaître le comportement électrochimique d'une espèce suivant le matériau d'électrode et le milieu.

II.4.1.1 Principe de la voltampérométrie

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation.

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes. (Figure II-6)

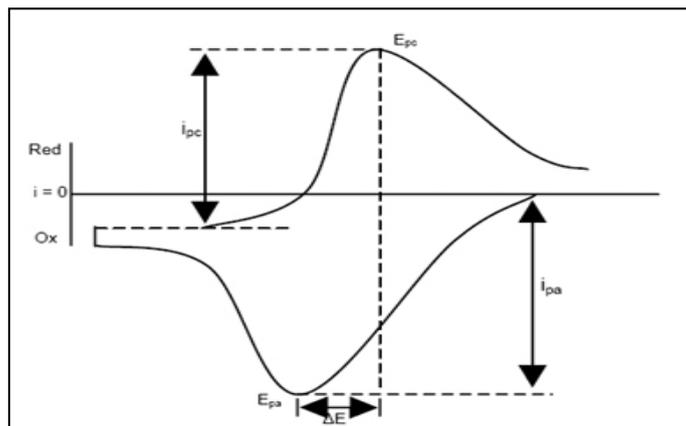


Figure II-6: Aspect général d'un voltammogramme

I_{pa} : courant anodique

I_{pc} : courant cathodique

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique

Les coordonnées (E_{pc} , E_{pa}) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

- Le mécanisme de la réaction électrochimique
- La concentration des espèces

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague.

II.4.1.2 Dispositif

Pour mesurer l'intensité en fonction du potentiel, un montage à trois électrodes est utilisé (Figure II-2). Il comprend :

- Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer,
- une électrode auxiliaire, ou contre-électrode, généralement en platine. L'intensité du courant se mesure entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire,
- une électrode de référence (ici une électrode Ag/AgCl 3.5M). C'est une électrode qui possède un potentiel constant et connu à une température donnée, ce qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Ce montage est relié à un potentiostat (PGSTAT30).

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution.

En effet, arrivée à une valeur de potentiel EP, pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t_{1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode.

La solution n'est pas agitée et la vitesse de balayage est comprise entre 10 et 20 mV/s, ce qui permet de travailler 1^{er} en régime transitoire, sur la fraction de matière située sur l'électrode et à son voisinage. L'électrolyte support est présent en large excès devant les espèces électroactives (qui se réduisent ou s'oxydent à la surface de l'électrode) de façon à négliger le phénomène de migration pour favoriser le contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques.

Afin d'éliminer l'oxygène dissous, on fait barboter un gaz inerte (de l'azote), dans la solution pendant quelques minutes avant de procéder à l'analyse.

II.4.2 Spectrophotométrie UV-visible :

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{II-1}$$

I₀: intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ε: coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde)

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression $\log I_0/I$ ainsi l'équation (II-1) devient comme suit :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{II-2}$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La

linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage.



Figure II-7: Le spectrophotomètre

Les spectres UV – Vis des deux polluants organiques ont été enregistrés dans une gamme d'absorbance couvrant le domaine ultra-violet et visible pour le colorant Orange G (allant de 200 à 800 nm) et le domaine ultraviolet pour l'Atrazine (allant de 200 à 400 nm) à l'aide du spectrophotomètre UV – Vis (Specord 210 Analytik Jena).

Cette analyse nous a permis de suivre la dégradation des deux polluants organiques (colorant OG et Atrazine) par différentes méthodes :

- Le taux de décoloration a été calculé par le changement d'absorbance en utilisant la formule suivante :

$$\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad \text{II-3}$$

Où A_0 et A_t sont l'absorbance des deux polluants organiques aux instants initial et après dégradation, respectivement.

- La concentration résiduelle (concentration restante après dégradation) du colorant est calculée en utilisant la courbe d'étalonnage du colorant dans deux milieux différents (milieux sans chlorures et milieu riche en chlorures. Il est à noter que la courbe d'étalonnage est applicable uniquement pour de faibles concentrations en colorant. pour des concentrations élevées, il faut procéder à la dilution.

II.4.3 La chromatographie liquide à haute performance HPLC (SHIMADZU RID-10 A/ REFRACTIVE Index dectetor)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange à la fois qualitative et quantitative. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques ; il en résulte que les analystes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparations. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, (**figure II-8**) un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement. De plus, des développements technologiques récents ont mené à des appareils entièrement automatiques pilotés par microprocesseur (**Rouessac et al., 2004**); (**Swadesh, 2000**).

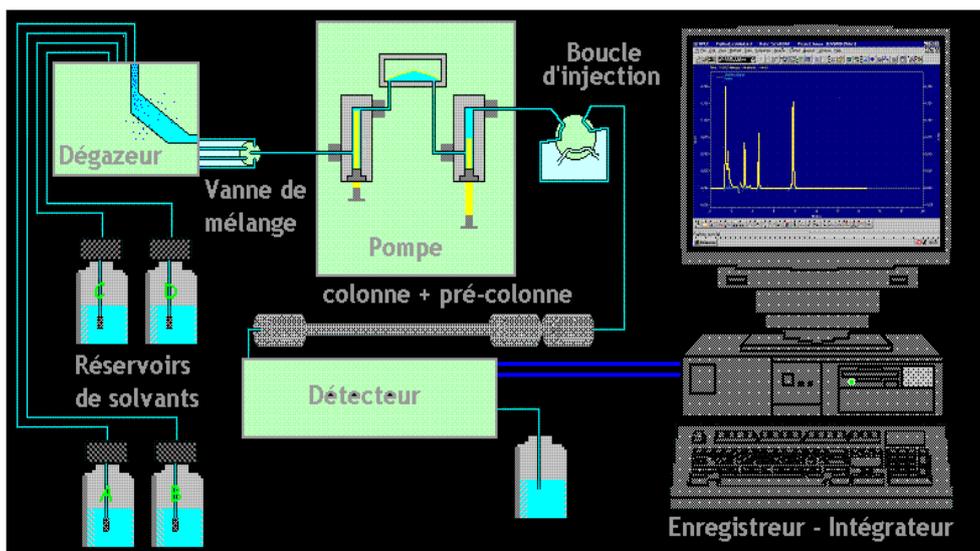


Figure II-8: La chaîne chromatographique liquide

La chaîne chromatographique *SPECTRASYSTEM SCM1000* composée de :

- Dégazeur
- Pompe d'injection équipée d'une boucle d'injection de 20 μL ,
- Pré colonne chromatographique pour préserver et protéger la colonne
- Colonne chromatographique THERMO Hypersil -Diméthyl-octadécyl silane- (**C18**), apolaire, en acier 250 mm x 4.6 mm
- Détecteur (barrette de diode) UV-visible réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale de 270 nm.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse « *CHROMQUEST 5.0* ».

Dans notre travail la méthode d'analyse HPLC est utilisée de deux manières différentes :

- Pour calculer la concentration de l'atrazine résiduelle par le biais d'une courbe d'étalonnage ;
- Pour identifier les sous-produits de dégradation des polluants organiques.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage construites à partir des standards

II.4.4 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommé par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation de matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

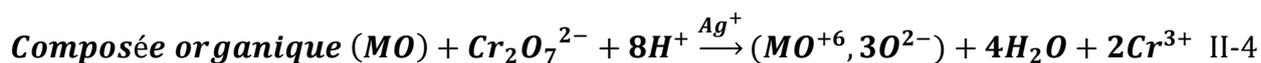
Elle est fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives ; des possibilités de l'oxydation, etc... il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leur interprétation ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées. Dans la technique, le rôle du catalyseur est de faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, etc...).

La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Les DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement) demandent en fonction des cas :

- Une valeur limite de 2000mg/L (rejet en station d'épuration urbaine).
- Une valeur inférieure à 2000mg/L, pouvant descendre jusqu'à 125mg/L pour les rejets des eaux issues de carrières dans le milieu naturel.

L'oxydant employé classiquement est le dichromate de potassium, et la réaction se fait sous chauffage à reflux en milieu fortement acidifié pour avoir des conditions d'oxydation très sévères, d'où il résulte qu'une majeure partie des substances oxydables dissoutes dans l'eau sont consommées par la réaction. La DCO mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables.

Dans notre étude nous avons déterminé la valeur de la DCO selon le mode opératoire suivant : La mesure de la demande chimique en oxygène nécessite d'abord la préparation d'une solution de digestion ($K_2Cr_2O_7$) et une solution catalytique (Ag_2SO_4). La première est préparée en mélangeant un volume de 83.5 mL d'acide sulfurique avec 7.5 g de sulfate de mercure et 6,125 g de bichromate de potassium. Quant à la solution catalytique, elle est préparée en dissolvant 2.75g de sulfate d'argent dans 273 mL d'acide sulfurique concentré. L'étape suivante consiste à mélanger 3mL de l'échantillon avec 2mL de la solution de digestion et 4mL de la solution catalytique qu'on va chauffer pendant 3 heures à 180 °C et laisser refroidir pour enfin procéder à la mesure de DCO. Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques avec formation d'ions chromique (de couleur verte) selon l'équation ci-dessous. A l'issue de cette réaction, il suffit de titrer le dichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygène demandée par la réaction. Ce titrage est réalisé en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [$FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $6H_2O$] (SFA). La ferroïne, indicateur coloré, vire du bleu au rouge lorsque cette réaction est complète.



Cette manipulation a été suivie par une application numérique de l'expression ci-dessous en utilisant les résultats du dosage effectué.

L'expression de la DCO est donnée par la relation suivante :

$$DCO\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(V_1 - V_2) * 8000 * N}{V} \quad \text{II-5}$$

Avec :

V_1 : volume en mL de S.F.A pour l'essai à blanc.

V_2 : volume en mL de S.F.A nécessaire pour le dosage des échantillons.

V : volume en mL de l'échantillon.

N : Normalité de S.F.A.

II.4.5 Analyse du carbone organique total COT et de l'azote :

Le carbone organique total (COT) est la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse au cours de l'électrolyse. Pour un composé du type $C_xH_yO_z$, le COT de la solution se calcule selon l'équation II-6

$$COT = xM [C_xH_yO_z] \quad \text{II-6}$$

Avec : M la masse molaire du carbone qui est de 12 g mol^{-1} , x nombre de carbone par mole du composé organique, $[C_xH_yO_z]$ la concentration en mM et le COT est donné en mg de carbone par litre (**Ruiz et al., 2011**)

Lorsque le taux de minéralisation est élevé, COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques présents dans la solution sont convertis en dioxyde de carbone, en l'eau et en éléments minéraux.

II.4.5.1 Principe

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ sur un catalyseur agissant comme oxydant sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC) . L'azote dissous des composés subit une combustion et converti en NO qui, mélangé avec de l'ozone, émet par chimiluminescence. Sa détection est assurée par un photomultiplicateur, $\lambda = 620 \text{ nm}$ (Figure II-10)

II.4.5.2 Appareillage

Le carbone organique et l'azote totaux sont mesurés au moyen de :

- Un analyseur Shimadzu (TOC-VCPH TOC-VCPN/TOC-VWP)
- Un Échantillonneur de marque Shimadzu, modèle ASI-5000-A
- Un Générateur d'air, de marque Parker Balston, modèle TOC-625
- Un Système informatique.



Figure II-9: Analyseur du Carbone Organique Total -COT-VCSH

Un volume de 20 mL est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été réalisées par des solutions Le taux de minéralisation, est exprimé en pourcentage d'abattement (élimination de COT).

II.4.6 Microscope électronique à balayage en émission de champ (FE-SEM)

Un Zeiss Ultra 55 FESEM (électron à balayage par émission de champ) a été utilisé pour observer la morphologie des échantillons utilisant une tension d'accélération de 3 kV.

II.5 Microscope stéréoscopique modulaire :

Les images stéréoscopiques de tissus présentées dans ce travail sont obtenues avec un stéréomicroscope de la marque Zeiss modèle SteREO Discovery V8. Ce microscope prend une série d'images à différentes hauteurs, c'est c'est-à-dire, avec des approches différentes, pour enfin composer l'image résultante de tous elles. Une image stéréomicroscope est illustrée à la **figure II-10**.

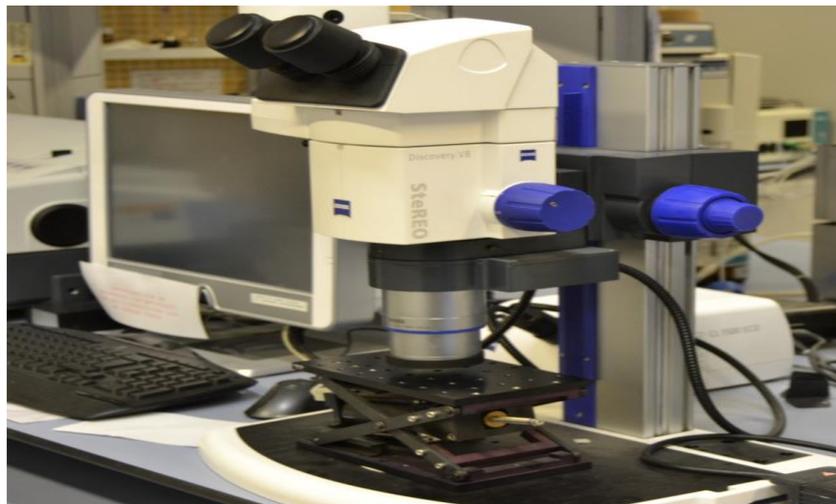


Figure II-10: Image du modèle de stéréomicroscope SteREO Discovery V-8

II.5.1 Spectroscopie infrarouge FTIR-ATR

Les spectres FTIR-ATR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre FTIR NICOLET 6700 équipé d'un dispositif ATR, dans lequel le fond du prisme de surface (ZnSe) sert de cavité pour les échantillons aqueux. La soustraction du signal de fond a été nécessaire pour obtenir les spectres des différents échantillons. Les spectres ont été recueillis à une résolution de 8 cm^{-1} à la suite de 400 balayages en moyenne.

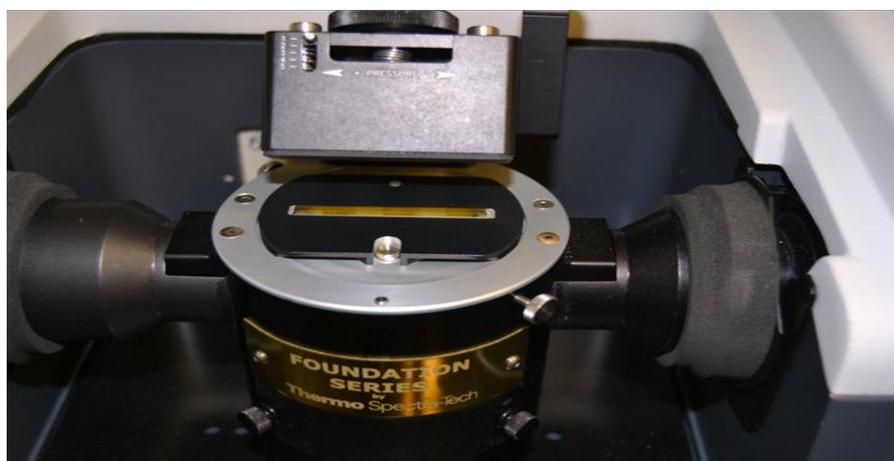


Figure II-11: Accessoire pour l'analyse FTIR-ATR

II.5.2 Spectres d'émission de fluorescence :

Analyse de la fluorescence d'émission ont été réalisés avec un spectrofluorimètre Photon Technology Quantamaster™ International (PTI), vendu par Microbeam S. A.. Les solutions initiales sont dilués à 1:3 avec de l'acide sulfurique 0,5 M et excités à une longueur de 280 nm en tenant compte de la longueur d'onde de l'absorption maximale en la région UV (250 nm) augmentée de 30 nm pour éviter le rayonnement parasite de la lampe au xénon. Ensuite, le

spectre d'émission est obtenu dans la gamme de [0-1050] nm. Une image de cet équipement est présentée à la figure II-12.



Figure II-12: Image du spectrofluorimètre utilisé dans ce travail

II.6 Présentation des résultats

II.6.1 Dégradation des polluants

Dans le souci d'uniformiser les valeurs de départ, les concentrations des polluants (Orange G et Atrazine) en fonction du temps de traitement seront présentées sous forme de rendements de dégradation, calculés selon la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{II-7}$$

Où C_t et C_0 sont respectivement les concentrations de polluant aux instants t et à t_0 , mesurées par UV-Vis ou HPLC et R est le rendement de la dégradation.

5.2 Minéralisation des polluants

Les mesures de la minéralisation de la matière organique au cours du traitement sont présentées par le taux d'abattement du TOC calculé à partir de la relation (II-8).

$$COT(\%) = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} * 100 \quad \text{II-8}$$

COT_0 représente la teneur en matière organique de la solution avant le traitement et COT_t la teneur en matière organique de la solution traitée à un temps t d'électrolyse.

Pour obtenir l'efficacité globale du processus, le paramètre qui doit être calculé est l'efficacité moyenne du courant (ACE) qui a évalué la fraction du courant appliqué qui est utilisée pour diminuer la DCO initiale d'un certain pourcentage (Panizza and Cerisola, 2008). Ce

paramètre indique la fraction du courant appliqué qui est utilisée pour diminuer la DCO initiale d'un certain pourcentage. En d'autres termes, ce paramètre donne une idée de l'efficacité globale du processus et il est déterminé à l'aide de l'expression suivante :

$$ACE = \frac{COD_0 - COD_t}{8.I.t} . F.V. 100 \quad \text{II-9}$$

Où COD_0 et COD_t sont respectivement la DCO initiale et la DCO dans une charge sélectionnée pendant l'électrolyse ($g O_2 L^{-1}$), F est la constante de Faraday ($96487 C mol^{-1}$), V est le volume des eaux usées (L), I est le courant appliqué (A), t est le temps d'électrolyse (s) et 8 est le poids équivalent d'oxygène.

La consommation d'énergie spécifique (E_c , en $kWhm^{-3}$) est calculée en utilisant la formule suivante :

$$E_c = \frac{U \times I \times t}{3600 \times V} \quad \text{II-10}$$

Où, U est la tension moyenne de la cellule (V), I le courant (A), t le temps de traitement et V le volume la solution dégradée (L).

Outre l'analyse cinétique, l'un des paramètres les plus importants affectant les performances d'un système électrochimique est le coût de fonctionnement. Dans ce but, la consommation d'énergie électrique par commande (EEO) a été calculée. Le calcul de l'EEO a été choisi selon le rapport de Bolton et al (**Bolton et al., 2001**), considérant que la concentration de polluants était faible dans tous les cas. Ce paramètre est défini comme l'énergie électrique en kilowatt-heure (kWh) nécessaire pour dégrader un polluant par une unité de volume d'eau ou d'air contaminé. L'équation correspondante est la suivante :

$$EEO = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log\left(\frac{A_i}{A_f}\right)}$$

II-11

Où : P est la puissance électrique (kW) ($P=IV$), t est le temps d'électrolyse (h), V est le volume traité (L), A_i et A_f sont la surface initiale et finale du pic chromatographique associé au polluant considéré.

Dans le chapitre V, les valeurs de la concentration de colorant ($g L^{-1}$) restant en solution après les électrolyses étaient difficiles à mesurer car les pourcentages de dégradation du colorant étaient très élevés. Cependant, le pic chromatographique associé au groupe chromophore du colorant a pu être pris en compte. En effet, l'aire du pic est directement proportionnelle à la concentration du colorant dont le groupe chromophore n'a pas encore été dégradé, comme indiqué précédemment. C'est pourquoi la surface de ce pic a été utilisée dans les calculs au lieu de la concentration.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essentiel de la procédure expérimentale du traitement par procédé électrochimique. Les diverses techniques d'analyse, utilisées au cours de ce travail, ont, également, été décrites.

Chapitre III :

Dégradation électrochimique de colorant Orange G

III.1 Introduction

Les procédés dits d'oxydation avancée permettent la dégradation en milieu aqueux des polluants organiques persistants et potentiellement toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Ce chapitre porte sur l'applicabilité d'un POA électrochimique, le procédé d'oxydation anodique, pour l'élimination de l'Orange G (OG), ainsi qu'à l'examen de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement.

III.2 Etude de la dégradation de l'OG par le procédé d'oxydation anodique

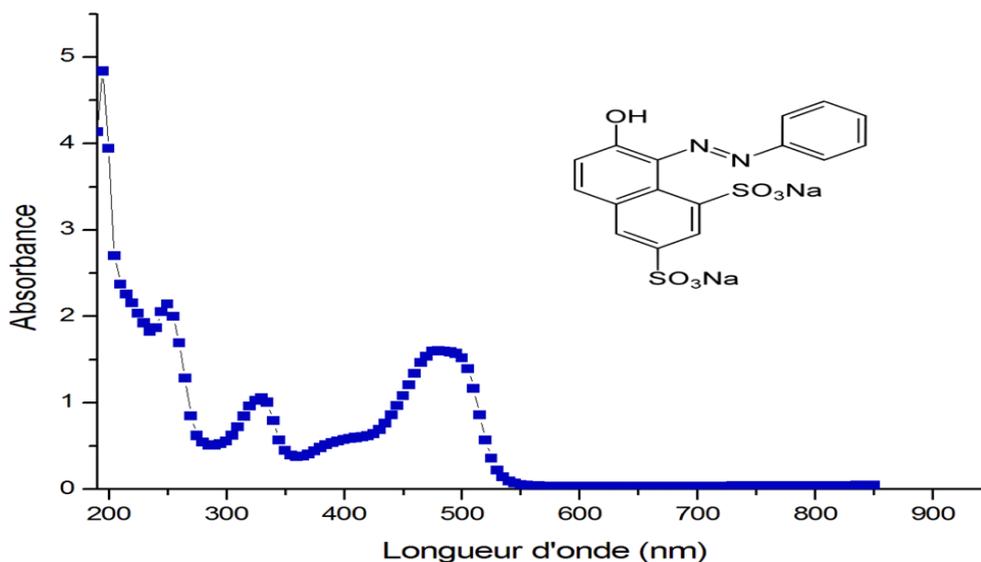
L'oxydation anodique est la technique électrochimique la plus classique pour le traitement des eaux polluées. La destruction de la matière organique peut se faire par un processus d'oxydation directe à la surface de l'anode ou à travers la production d'oxydants générés à la surface de l'anode (Moreira et al., 2017).

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de certains paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'oxydation anodique pour le traitement d'une solution d'OG. L'efficacité de la dégradation a été suivie par spectroscopie UV-Vis et la minéralisation par mesure du DCO.

III.3 Spectre d'absorption UV-Visible du colorant OG

Le spectre expérimental UV/Visible de l'Orange G (50 mg. L⁻¹), (figure III.1), montre qu'il est constitué de 4 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 220, 245 nm, 330, et 475 nm. En effet, les chercheurs ont expliqué les bandes caractéristiques de l'orange G comme suit : la bande centrée à 330 nm absorbe une énergie relativement élevée, elle est attribuée à la transition HOMO-7—LUMO. Elle résulte des transitions $\pi-\pi^*$ se produisant d'une part dans le système π appartenant à l'anneau naphthalénique et les groupements SO₃ et d'autre part dans le système π^* du groupement azo (-N=N-). En revanche, la bande centrée à 475 nm, absorbant relativement une basse énergie, est attribuée aux transitions électroniques HOMO⁻¹ -> LUMO (71%) et HOMO⁻² -> LUMO+1 (17%). Le LUMO est principalement due au système π^* de liaison -N=N- azoïque, tandis que le HOMO et le HOMO⁻¹ sont principalement localisés sur les groupes SO₃.

Il est important de noter que la structure chimique de ce colorant est composée d'un système conjugué permettant un resserrement des transitions énergétiques produisant de ce fait la couleur que l'on observe. De plus, l'analyse des bandes naturelles indique que les orbitales moléculaires sont principalement composées de l'orbitale atomique π , ainsi, les transitions électroniques sont principalement dérivées de la contribution des bandes $\pi-\pi^*$ (Chenini et al., 2011; Khenifi et al., 2012)



III.4 Paramètres influençant la dégradation du colorant Orange G

III.4.1 Effet du courant électrique

La densité du courant électrique est une importante variable dans les procédés électrochimiques. La comparaison du spectre UV visible du colorant avant et après décoloration dans les conditions citées au préalable, montre la diminution des pics d'absorption à 250, 330 et 475 nm avec augmentation de l'intensité du courant électrique. Durant cette expérience, ce qui a attiré notre attention c'est la disparition de la couleur de la solution après oxydation électrochimique. Effectivement cette couleur vire de l'orange vers l'incolore. En se basant sur ces résultats, on peut déduire que la disparition de la couleur de l'orange G est étroitement liée à la disparition des pics à 330 et 475 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux des publications des auteurs dans la référence (Yoshida et al., 1999) concernant la décoloration d'un colorant azoïque sur une électrode de palladium. L'interprétation des pics d'absorption du colorant OG a montré que sa couleur est originaire des doubles liaisons associées à un groupe azoïque (N=N) (Fernandes et al., 2004a). Le pic situé aux environs de 250 nm est attribué aux cycles aromatiques et aux groupements non saturés dans la molécule du colorant. Tout cela, nous laisse supposer que les liaisons non saturées et conjuguées sont cassées et que la molécule du colorant Orange G soit divisée en petites molécules après oxydation électrochimique.

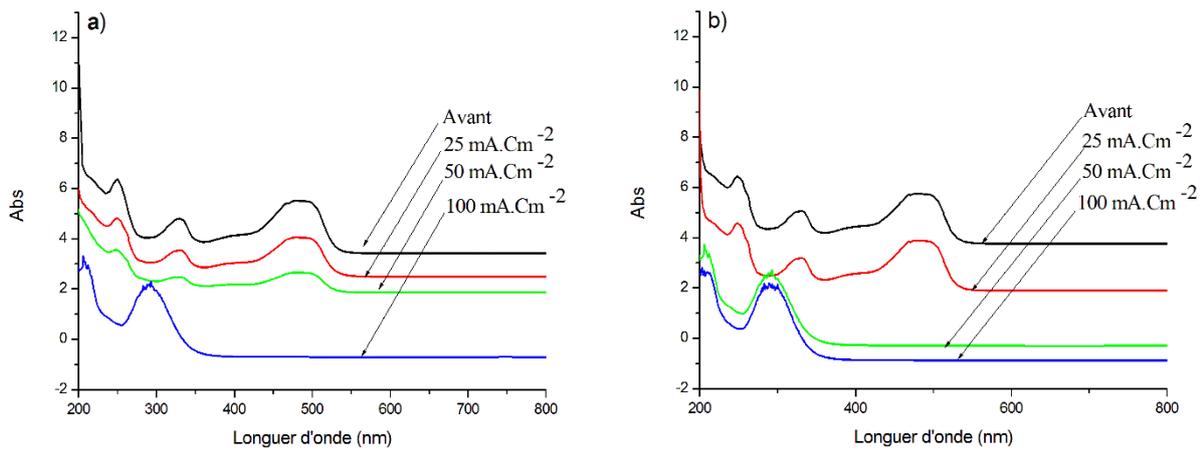


Figure III-2: Influence de l'intensité du courant électrique sur la dégradation du colorant Orange G (50 mg/ L) dans a) K_2SO_4 0.1M et b) KCl 0.1M.

Dans le milieu K_2SO_4 , on remarque que les meilleurs résultats sont obtenus pour une densité de courant de 100 mA. En effet, tous les pics disparaissent, et il y a formation d'un nouveau pic à 290 nm avec diminution de l'intensité du pic à 200 nm. Par contre dans le milieu KCl , la dégradation semble être maximale à partir d'une densité de courant de 50 mA. Tous les pics disparaissent à 100%. L'état final est identique à celui en présence de K_2SO_4 .

Les résultats de la dégradation électrochimique du colorant sont confirmés par mesure de la DCO éliminé. **Les figures III-3 a) et III-3 b)** montrent la variation du pourcentage de DCO éliminé en fonction de l'intensité du courant utilisé pour une concentration du colorant égale à 50 mg/l, En augmentant la densité du courant électrique de 25 à 100 mA, le pourcentage de la DCO éliminé dans le K_2SO_4 et dans le KCl augmente de 17 à 28% et de 25 à 32 % respectivement. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une intensité de courant électrique de 50 mA où on note un pourcentage de DCO éliminé de 50 et de 80% dans le milieu K_2SO_4 et KCl respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature, certains chercheurs ont trouvé que le pourcentage de DCO éliminé augmente en présence des ions chlorures (**Ma and Zhou, 2009**). Panizza et son équipe (**Iniesta et al., 2001**) ont trouvé que la densité du courant électrique augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur, appelée la densité du courant limite, le pourcentage de DCO éliminé n'augmente plus à cause de la limitation de transfert de masse. Au-delà de cette valeur, l'électricité apportée au système ne sert plus à oxyder le colorant mais à produire l'oxygène gazeux. D'un autre part, la formation de produits polymérique est favorisée par les densités de courants élevés, ce qui rend l'élimination de la DCO de plus en plus difficile.

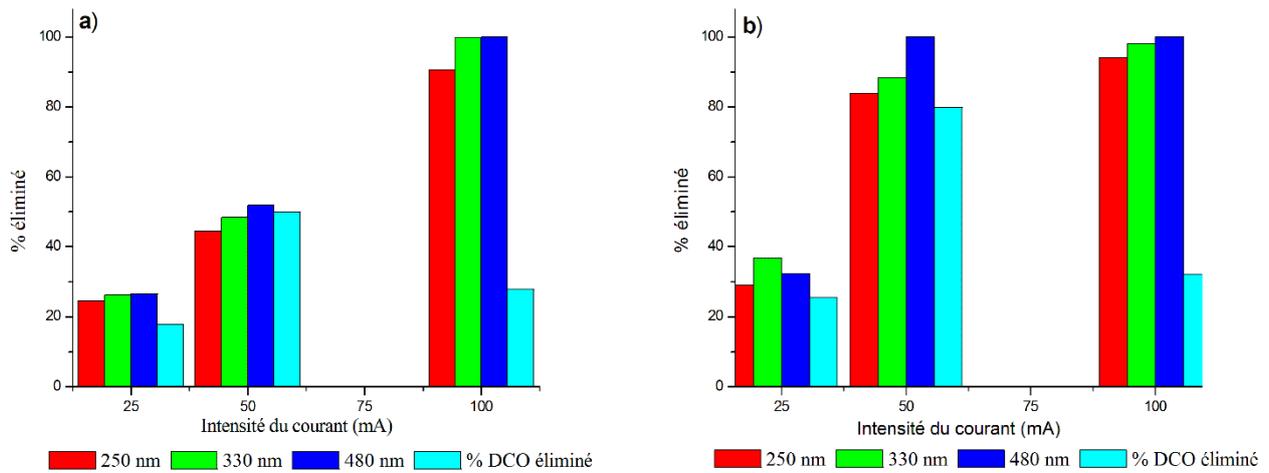


Figure III-3: Pourcentage de DCO et d'OG éliminés à 245, 330 et 480 nm en fonction de l'intensité de courant après 4 h de traitement dans a) K₂SO₄ et b) KCl.

III.4.2 Effet du pH sur la dégradation du colorant Orange G

Le pH constitue un facteur important pour les traitements des rejets. Dans l'oxydation anodique, il existe plusieurs travaux étudiant l'influence du pH. Malheureusement les résultats diffèrent d'une recherche à une autre à cause de la différence dans les conditions de travail (matériau d'électrode et polluant)(Chen and Chen, 2006).

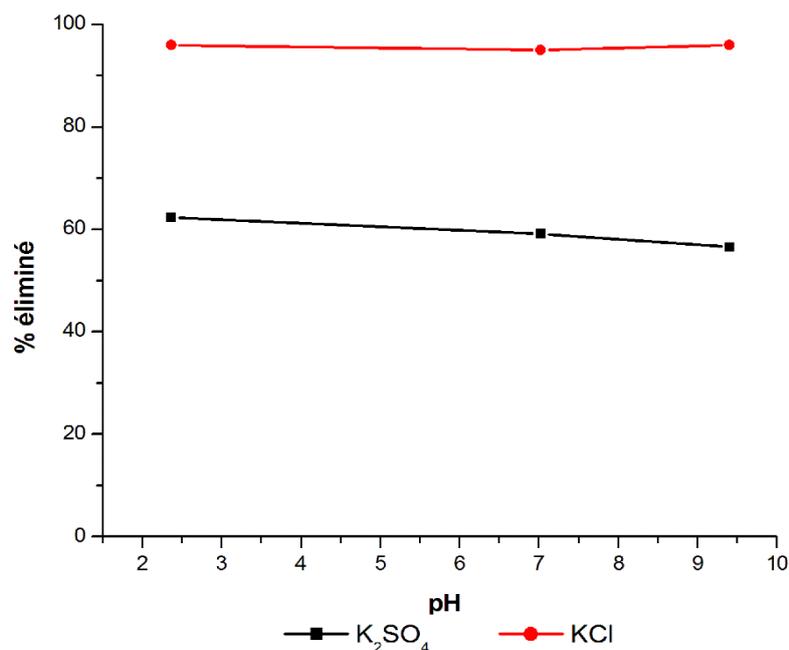


Figure III-III-4: Variation du pourcentage de colorant éliminé à 480 nm avec le pH dans K₂SO₄ et KCl

La figure III-4 Montre la variation du pourcentage de colorant éliminé à 480 nm avec le pH en absence et en présence des ions chlorures. Pour une concentration de colorant de 50 mg/l , une densité de courant de 50 mA/cm² et un temps de traitement de 4 heures. On remarque que le pourcentage de colorant éliminé est presque identique quel que soit le pH initial de la solution. De même, le potentiel de la cellule électrochimique ne change pas avec le pH. Il est connu en électrochimie que le potentiel redox de la majorité des produits organiques est affecté par la variation du pH de la solution. Dans le plus part des cas, l'efficacité de l'oxydation est élevée en milieu acide. Ce n'est pas le cas dans ce travail, la raison peut être que l'OG est une sorte de composé azoïque conjugué contenant un cycle benzénique. Il se peut que ce soit la même raison qui entraîne une faible dépendance entre l'oxydation électrochimique de l'OG et la valeur du pH du milieu. Wu et al. pour la dégradation du MB en utilisant une électrode de BDD dans l'eau avec et sans chlorure ont observé une tendance similaire (**Chen and Chen, 2006**) . Zhou et al ont comparé la dégradation électrochimique d'un colorant azoïque modèle du méthyl orange sur l'électrode d'oxyde métallique mixte (MMO) et de diamant dopé au bore (BDD) dans le Na₂SO₄ et le NaCl. Ils ont confirmé que l'effet du pH sur la décoloration du BDD n'était pas significatif, ce qui est en accord avec l'observation d'autres chercheurs sur l'oxydation de l'orange II sur l'électrode BDD. Ceci indique que la dégradation du colorant Orange G sur une électrode de platine est réalisable dans une large gamme de pH. Donc il serait inutile d'ajuster ce dernier ce qui est pratique pour une éventuelle application du procédé dans l'industrie.

III.4.3 Cinétique de dégradation du colorant Orange G en présence et en absence des chlorures :

La cinétique de dégradation du colorant Orange G (50 mg/l) sur une électrode de platine est suivie par UV visible et DCO dans deux milieux différents : le premier sans chlorure (K₂SO₄) et le deuxième en présence des ions chlorures (KCl). L'intensité du courant électrique utilisée est égale à 50 mA/cm².

III.4.3.1 Variation du spectre d'absorption du colorant OG avec le temps de dégradation

Le balayage UV-visible du colorant OG (50 mg/L) en fonction du temps de dégradation montre la diminution de l'intensité des pics caractéristiques du colorant avec le temps dans le milieu K₂SO₄. Dans le milieu riche en chlorures, tous les pics disparaissent après 15mn de dégradation. En plus, on remarque l'apparition de deux autres pics à 200 et 290 nm à partir d'une heure de traitement (**Figure III-5**). Ceci laisse supposer qu'il y a formation d'autres produits et que le mécanisme de dégradation dans le milieu K₂SO₄ et KCl n'est pas le même.

Les pourcentages d'élimination des colorants aux longueurs d'onde caractéristiques du colorant (250, 330 et 480 nm) en fonction du temps montrent ce qui suit : Dans le milieu K_2SO_4 , le pourcentage éliminé augmente avec l'augmentation du temps de traitement pour les trois longueurs d'ondes. L'équilibre n'est pas atteint au bout de 4 heures, les pourcentages éliminés sont : 46, 54 et 61% pour les longueurs d'onde 250, 330 et 480 nm respectivement. Dans le milieu riche en chlorures, la décoloration est instantanée, il suffit de 15 mn pour faire disparaître le pic à 480 nm en totalité. Le pourcentage éliminé à 250 et à 330 nm augmente avec l'augmentation du temps de traitement. Après 4 heures de réaction, on arrive au même pourcentage éliminé soit 85%.

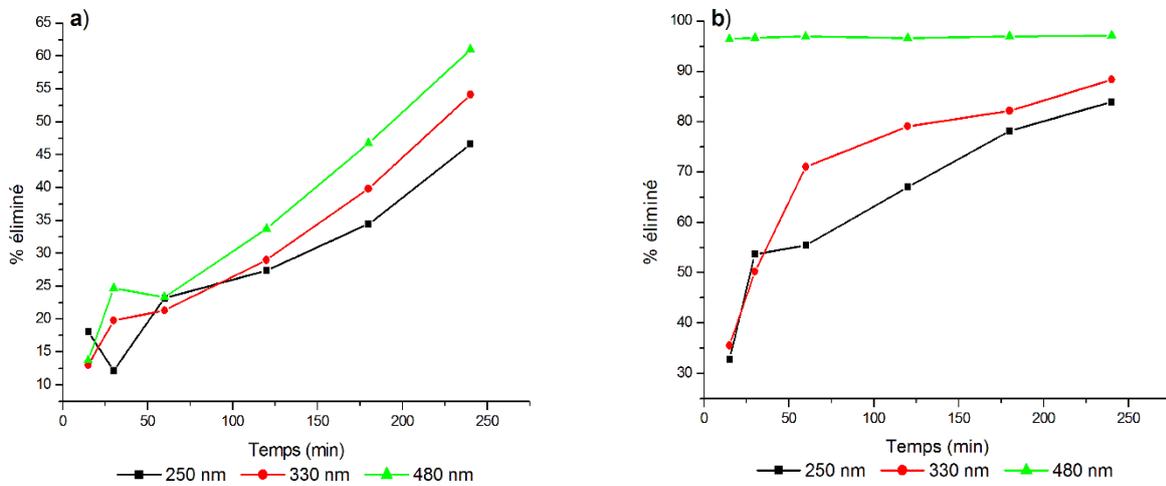
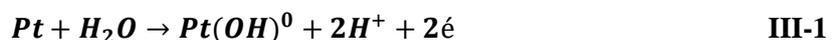


Figure III-5: Pourcentage d'OG éliminé en fonction du temps dans a) K_2SO_4 et b) KCl .

III.4.3.2 Variation du pourcentage de DCO éliminé en fonction du temps

Les résultats présentés auparavant sont confirmés par les mesures de pourcentage de DCO éliminé en fonction du temps présenté sur les figures III-6. En effet, Après deux heures de traitement, le pourcentage de DCO éliminé passe de 31% dans K_2SO_4 à 68% dans KCl . Ces résultats sont en accord avec ceux de Panizza et son équipe, ils ont trouvé que l'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de type $Ti/TiRuO_2$ en présence de $NaCl$ permet une minéralisation rapide comparée à celle effectuée en absence des chlorures (Panizza et al., 2006). Après quatre heures de traitement, le pourcentage de DCO éliminé atteint 50% dans K_2SO_4 et 80% dans KCl . Ceci peut être expliqué par l'accumulation des acides carboxyliques comme produits finaux (Faouzi et al., 2006).

1. Les radicaux libres produits par l'oxydation de l'eau (oxydation directe



Une grande efficacité de décoloration, mais avec une très faible décontamination, est le résultat de la nature de l'électrode en Pt, qui est une anode active qui accumule une petite quantité de Pt(OH) physisorbé à sa surface lors du rejet de l'eau. Ce comportement se retrouve pour la plupart des colorants donnés dans la littérature (**Fernandes et al., 2004a**), ce qui indique que les anodes en Pt sont des matériaux électrocatalytiques efficaces lorsqu'il s'agit d'éliminer la couleur, mais sans élimination satisfaisante de la matière organique. Cependant, la faible action d'oxydation du Pt(OH⁻) en milieu sulfate ou acide peut être améliorée, dans certains cas, en utilisant du NaCl comme électrolyte support ou en ajoutant une quantité connue de NaCl (**Rocha et al., 2012**). Cela donne de meilleures performances grâce à l'oxydation supplémentaire des matières organiques par des espèces de chlore actif (**Pepió and Gutiérrez-Bouzán, 2011**).

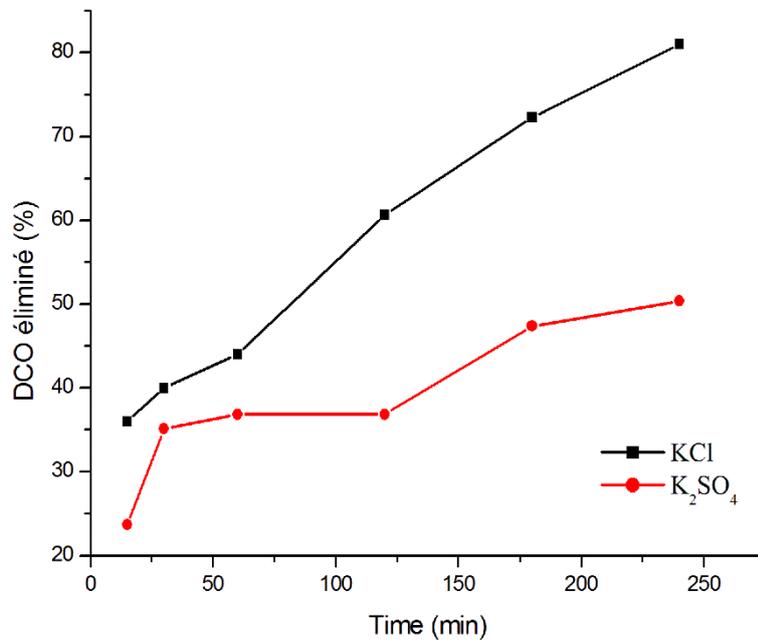
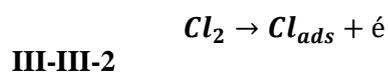
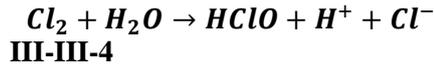


Figure III-6 : Variation du pourcentage de DCO éliminé en fonction du temps dans K₂SO₄ et KCl

1. L'oxydation indirecte de l'orange G par les ions chlorures se fait par les espèces actives de chlore (HClO et Cl₂) générés par les réactions suivantes (**Ma and Zhou, 2009**) :





En ce qui concerne le matériau anodique, sa nature non active ou active est un paramètre important qui détermine la catégorie prédominante d'oxydants produits lors de l'électrolyse des solutions de chlorure. Les anodes non actives comme les BDD ne sont pas utiles pour l'électro-oxydation indirecte avec du chlore actif car elles forment en grande partie des ROS et d'autres oxydants comme le peroxodisulfate, peroxodicarbonate et peroxodiphosphate (Martínez-Huitle et al., 2015), ce qui évite une bonne génération d'espèces de chlore actif. Inversement, les anodes actives ont un pouvoir électrocatalitique beaucoup plus élevé pour oxyder l'ion chlorure que pour générer des ROS, comme c'est le cas pour les électrodes de type DSA (Rodríguez et al., 2011), Pt (Gomes et al., 2011) et graphite (Rajkumar and Muthukumar, 2012). Une fois les espèces de chlore actif transférées en solution, elles provoquent une série de réactions et accélèrent le processus de dégradation du colorant. Donc l'oxydation électrochimique du colorant est améliorée grâce à l'action des deux espèces oxydantes : les radicaux libres et les espèces de chlore actifs. En plus, à cause de la grande concentration des ions chlorures dans les rejets industriels, cette technique peut être prometteuse pour le traitement des rejets colorés.

III.4.4 Modélisation de la cinétique de dégradation du colorant Orange G

Dans la littérature, la cinétique d'oxydation électrochimique des colorants suit le modèle de pseudo ordre 1 (Ma and Zhou, 2009 ; Rajkumar and Muthukumar, 2012) :

$$\frac{dC}{dt} = -K_{abs} \cdot C$$

III-III-5

Où, C est la concentration du colorant en mg/l et k_{obs} est la constante de vitesse apparente de la réaction.

Dans ce travail, la cinétique de dégradation de l'Orange G à différentes concentrations (50, 75 et 100 mg/L) en utilisant une densité de courant de 50 mA/cm² en présence et en absence d'ions chlorure semble suivre le pseudo premier ordre sauf pour la concentration de 100 mg/L en KCl. Les résultats sont présentés à la **figure III-7**. Les valeurs obtenues pour les pseudo constants cinétiques du premier ordre à différentes concentrations sont résumées dans le **tableau III-1** En milieu K₂SO₄, le pseudo constant de vitesse du premier ordre est la même pour les trois concentrations d'OG (50, 75 et 100 mg/L). Cette très faible efficacité de décoloration dans K₂SO₄ est due à la nature de l'électrode en Pt, qui est une anode active qui accumule une petite quantité de Pt(OH⁻) physisorbé à sa surface lors du rejet de l'eau. Ce comportement se retrouve pour la plupart des colorants qui sont donnés dans la

littérature (Molina et al., 2012). Cependant, la faible action d'oxydation du $\text{Pt}(\text{OH}^-)$ dans les milieux sulfatés peut être améliorée en utilisant du KCl comme électrolyte de support, ce qui donne les meilleures performances grâce à l'oxydation supplémentaire des matières organiques par des espèces de chlore actif (Pepió and Gutiérrez-Bouzán, 2011).

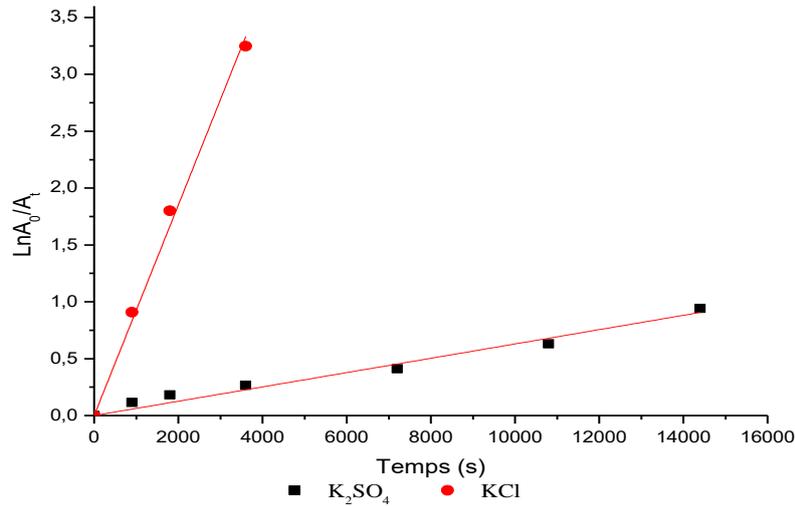


Figure III-7: Modélisation pseudo premier ordre de la dégradation du colorant Orange G (50 mg/l) à pH normal de la solution, $I = 50 \text{ mA/cm}^2$ dans K_2SO_4 et KCl.

La présence des ions chlorures en solution améliore considérablement la vitesse de dégradation du colorant Orange G. La comparaison des constantes cinétiques le démontre réellement. Il est clair que sous les conditions de travail actuel le rôle de l'oxydation indirecte dépasse de 55 fois celui de l'oxydation directe. Ces résultats sont démontrés par d'autres chercheurs. Par exemple, Zhou et son équipe ont trouvé un facteur de 73.3 pour l'oxydation de l'orange II sur une électrode BDD (M. Zhou et al., 2011). Il ressort des résultats présentés sur le tableau III-1 que les constantes de vitesse de dégradation de l'OG dans le milieu KCl, diminuent avec augmentation de la concentration initiale d'OG. (Martínez-Huitle et al., 2015). Ce phénomène peut être expliqué en termes de diffusion : lorsque la concentration du colorant augmente, la diffusion des molécules vers la surface de l'électrode diminue. Ce qui fait diminuer le rendement de la réaction de dégradation. Malheureusement, en présence des ions chlorure et lorsque la concentration du colorant atteint 100 mg/L, le pseudo premier ordre se trouve incapable de traduire les résultats expérimentaux ($R^2=0.57$). L'application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre semble montrer une parfaite linéarité. Coefficient de pseudo-seconde ordre était d'environ $2,01 \times 10^{-4} \text{ l/mol} \times \text{v.S}$ ($R^2 = 0,98$).

Tableau III-1: Résultats de modélisation cinétique du colorant Orange G dans K₂SO₄ et KCl

	[OG] (mg/l)	K _{obs} (s ⁻¹)	f	R ²
K₂SO₄	50	6.10 ⁻⁵	-	0.98
	75	7.10 ⁻⁵	-	0.95
	100	7.10 ⁻⁵	-	0.97
KCl	50	3.10 ⁻³	55.67	0.98
	75	7.10 ⁻⁵	8.57	0.95
	100	-	-	0.57

III.4.5 Influence de l'énergie électrique dans les médias KCl et K₂SO₄

La figure 6 montre la variation du pourcentage du colorant éliminé à 480 nm en fonction de la consommation énergétique de la cellule électrochimique. Cette figure confirme les résultats présentés précédemment et montre clairement que l'environnement chloré est plus efficace que l'environnement sulfaté. Par exemple, pour une énergie électrique égale à 1,4 kWh/m³, le pourcentage éliminé est de 24 % en K₂SO₄ et de 97 % en KCl. Dans les mêmes conditions, l'élimination totale de l'OG à 480 nm en présence d'ions chlorure est instantanée. Alors qu'en présence de K₂SO₄, le pourcentage éliminé augmente avec le temps pour atteindre 60 % après 4 h de réaction. En effet, tout le colorant est éliminé dans le milieu KCl pour une consommation énergétique de 0,5 kWh /m³ contre 10 kWh /m³ pour atteindre 60 % en milieu sulfaté.

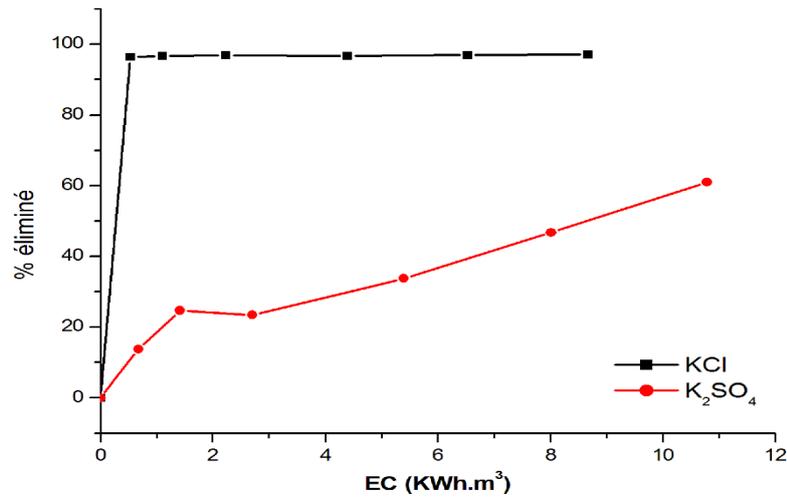


Figure III-8: Pourcentage d'OG éliminé à 480 nm en fonction de la consommation d'énergie électrique dans le K₂SO₄ et KCl.

III.4.6 Influence de la concentration initiale du colorant

Puisque la concentration du colorant dans les rejets industriels n'est pas stable, il serait nécessaire de voir la variation de l'efficacité du traitement d'oxydation électrochimique en fonction de la concentration du colorant.

Durant le traitement électrochimique des eaux usées contenant des polluants organiques, une réaction parallèle d'évolution de l'oxygène se produit toujours, résultant une diminution de l'efficacité du courant électrique de d'oxydation électrochimique du polluant considérée. Dans le tableau III-2 Sont listés les résultats de dégradation de colorant Orange G à différentes concentrations en utilisant les mêmes conditions opératoires. En augmentant la concentration du colorant de 50 à 75 mg/, le pourcentage décoloré augmente de 60 à 100% puis diminue pour une concentration plus élevée du colorant (100 mg/L) pour atteindre 65% dans le milieu K₂SO₄. En milieu riche en chlorures, le pourcentage du colorant éliminé ne semble pas être affecté par l'augmentation de la concentration de ce dernier. En plus, le pourcentage de la DCO éliminé augmente pour atteindre 90% pour une concentration en colorant de 100 mg/L. Ces résultats confirment les hypothèses données par plusieurs chercheurs, ces derniers affirment que le procédé d'oxydation électrochimique est très favorable pour les rejets concentrés en polluants (M. Zhou et al., 2011).

Tableau III-2 : Paramètres de dégradation électrochimique du colorant Orange G à différentes concentration après 4heures de traitement

	K ₂ SO ₄			KCl		
[OG] (mg/l)	50	75	100	50	75	100
% éliminé à 480 nm	61.02	68.35	64.68	97	100	100
% DCO éliminé	50.38	50.48	50.00	81.02	83.25	90.15
GCE	0.1	0.11	0.3	0.21	0.21	0.75

L'efficacité en courant électrique GCE est étroitement liée à la DCO. En augmentant la concentration du colorant, la GCE augmente aussi dans les deux milieux. Donc le traitement de rejets concentrés en colorant conduit à une grande minéralisation des produits traités. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une grande concentration de colorant en solution diminue la limitation causée par le transfert massique du colorant à la surface de l'électrode et facilite l'oxydation de ce dernier.

Sur les figures III-9 a) et III-9 b) sont présentées les variations de pourcentage décoloré, de DCO éliminé et de GCE avec la consommation de l'énergie électrique spécifique pour le colorant Orange G à différentes concentrations dans le milieu KCl.

Le pourcentage de colorant éliminé augmente avec augmentation de la consommation en énergie électrique. Pour une concentration de colorant de 50 mg/ L, il suffit de 0.5 Kwh /m³ pour éliminer la totalité du colorant de la solution. Pour atteindre le même pourcentage, il faut 9 Kwh /m³ pour une concentration de 75 mg/ L. Cette quantité d'électricité consommée provoque l'élimination de 90 % de colorant pour une concentration de 100 mg/ L.

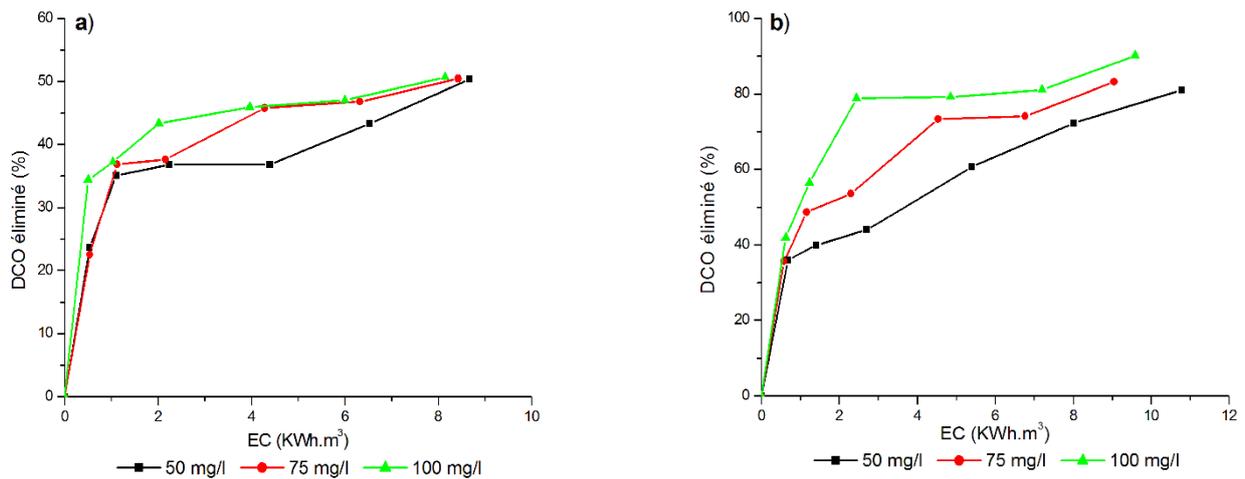


Figure III-9: Variation du pourcentage éliminé du colorant OG à différentes concentrations avec l'énergie électrique dans a) K₂SO₄ et b) KCl

Le pourcentage de la DCO éliminé augmente avec augmentation de la concentration du colorant. Au début de la réaction, la concentration du colorant n'influe pas beaucoup sur le pourcentage de la DCO éliminé. Mais en augmentant la quantité d'électricité à 2.7 Kwh /m³, le pourcentage de DCO éliminé augmente de 44 à 80 % pour les concentrations de 50 et 100 mg/l respectivement. Une quantité de 10,7 Kwh /m³ d'électricité donne une DCO éliminée de 80% pour toutes les concentrations testées dans ce travail. Ceci prouve que la technique de dégradation électrochimique du colorant Orange G sur une électrode de platine est très efficace même pour les rejets très chargés en colorants.

Sur les figures III-10 a) et III-10 b) Sont présentés les variations de GCE avec la consommation de l'énergie électrique pour les trois concentrations de colorant dans les deux milieux K₂SO₄ et KCl. Les courbes sont d'allure identique, l'efficacité en courant électrique diminue avec augmentation de la consommation en énergie électrique. Le procédé est efficace en milieu chlorure même pour les grandes concentrations de colorant. Pour les concentrations de 50 et 75 mg/l, l'efficacité en courant électrique est identiques pour les milieux avec ou sans chlorures. Quand la concentration du colorant atteint 100 mg/ L, cette efficacité atteint 5.61 dans le milieu chlorure contre 3.1 en milieu K₂SO₄. Ceci est en relation avec le pourcentage de DCO éliminé qui est important en milieu riche en chlorures.

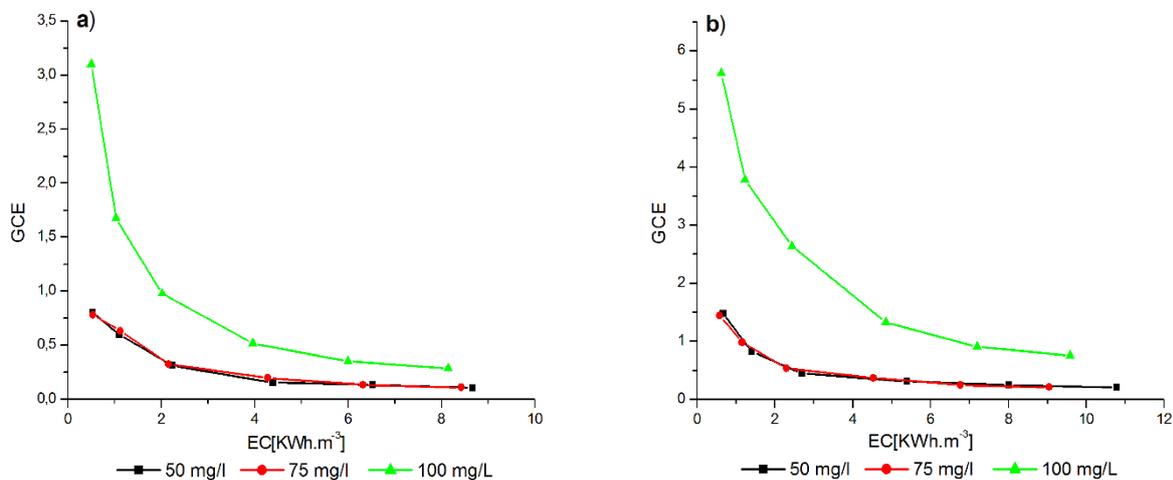


Figure III-10 : Variation de l'efficacité en courant électrique du colorant OG à différentes concentrations avec l'énergie électrique dans le a) K₂SO₄ et b) KCl

III.5 Conclusion

Les principales conclusions de la dégradation électrochimique de colorant Orange G, par le procédé d'oxydation anodique, peuvent être résumées dans les points suivants :

- La comparaison des spectres UV - visible de l'OG avant et après l'oxydation électrochimique montre la diminution des intensités des pics d'absorption à 245, 330 et 475

Chapitre III : Dégradation électrochimique de colorant Orange G

nm avec la densité de courant. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 50 mA/Cm² de densité de courant.

- La dégradation de l'Orange G sur une électrode en platine est possible dans une large gamme de pH, il serait donc inutile de l'ajuster pour une éventuelle application de la méthode dans l'industrie.
- Les spectres UV-visible de l'OG en fonction du temps de dégradation suggèrent que les mécanismes de dégradation en milieu en absence et en présence d'ions chlorure ne sont pas les mêmes. La présence d'ions chlorure en solution améliore considérablement la vitesse de dégradation de l'Orange G. La comparaison entre les constantes cinétiques démontre ce comportement.
- La dégradation cinétique de l'Orange G à différentes concentrations (50, 75 et 100 mg/L) en présence et en absence d'ions chlorure semble suivre le pseudo premier ordre sauf pour la concentration de 100 mg/L dans le KCl qui suit le pseudo deuxième ordre.
- Le rôle de l'oxydation indirecte est 55 fois supérieur à celui de l'oxydation directe pour une concentration de 50 mg/L d'OG.
- L'expérience consomme plus d'énergie électrique en l'absence de chlorure. En effet tout le colorant est éliminé dans le milieu KCl pour une consommation de 0,5 kWh/m³ contre 10 kWh/m³ pour atteindre 60 % en milieu chlore libre.
- En augmentant la concentration du colorant, la GCE augmente également dans les deux milieux. Ainsi, le traitement des rejets de colorants concentrés entraîne une forte minéralisation des produits traités.
- Lors de l'oxydation directe du colorant Orange G, on a découvert que la pseudo-constante de vitesse de première réaction augmente avec l'augmentation du courant appliqué. Bien que la réaction se déroule plus rapidement avec l'augmentation du courant appliqué, il est plus économique d'utiliser des courants plus faibles. En faisant varier la concentration initiale de sulfate de sodium, on a pu constater que la concentration optimale devait être la plus faible. La valeur initiale du pH de l'électrolyte a eu une faible influence sur la vitesse de réaction.
- Lors de l'oxydation indirecte de l'OG, on a également constaté une augmentation du pseudo constante de taux de premier ordre avec l'augmentation du courant appliqué. Comme pour l'électrooxydation directe, la réaction est plus rapide lorsque le courant appliqué est le plus élevé, mais il est plus économique d'utiliser des courants plus faibles. Bien que l'efficacité de réaction la plus élevée a été obtenue avec 0,1 M de chlorure de

Chapitre III : Dégradation électrochimique de colorant Orange G

sodium, d'un point de vue pratique, une concentration plus faible peut être utilisée. La vitesse de réaction la plus élevée a été obtenue à pH 13, tandis que la vitesse de réaction était la plus faible à acide, en raison des différentes espèces actives impliquées.

Chapitre IV :

Production in situ de chlore actif pour le traitement D'effluents contenant des colorant

IV.1 Introduction

Dans la première partie du chapitre expérimental, on a étudié la dégradation électrochimique du colorant OG dans deux milieux différents : K_2SO_4 et KCl. Les résultats expérimentaux ont montré que la dégradation était plus rapide et plus efficace en présence des ions chlorures. Dans le but de comprendre le mécanisme de cette dégradation, la présente étude a été réalisée. Elle est résumée en une étude comparative entre la dégradation du colorant étudié (OG) en présence de chlorures (étude déjà réalisée dans le chapitre 1) et la dégradation du même colorant en présence de chlore produit préalablement par oxydation électrochimique de la solution KCl.

IV.2 Caractérisation du chlore actif produit in situ

Dans un premier temps, nous allons étudier la possibilité de dégrader l'électrolyte support par voie électrochimique. Pour cela une solution de KCl subit une réaction d'oxydation sans colorant. Le dosage des ions hypochlorites par la méthode de dosage en retour (dosage iodométrique), montre l'existence d'hypochlorite en solution. La méthode iodométrique est basée sur l'oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique avec titration de l'iode libérée par le thiosulfate de sodium 0,1 N. Il faut respecter scrupuleusement le mode opératoire, notamment dans l'ordre d'introduction des réactifs. La solution de chlorure de sodium est dosée avant et après chaque réaction par la méthode décrite précédemment.

Il est possible également de déterminer la concentration en acide hypochloreux par spectrophotométrie UV, les résultats sont présentés sur la **figure IV-2** a La comparaison des spectres d'absorption du KCl avant et après oxydation, montre clairement l'apparition d'une bande à 295 nm. Selon des études effectuées, cette bande est due essentiellement à l'ion hypochlorite (**Panizza et al., 2001**).

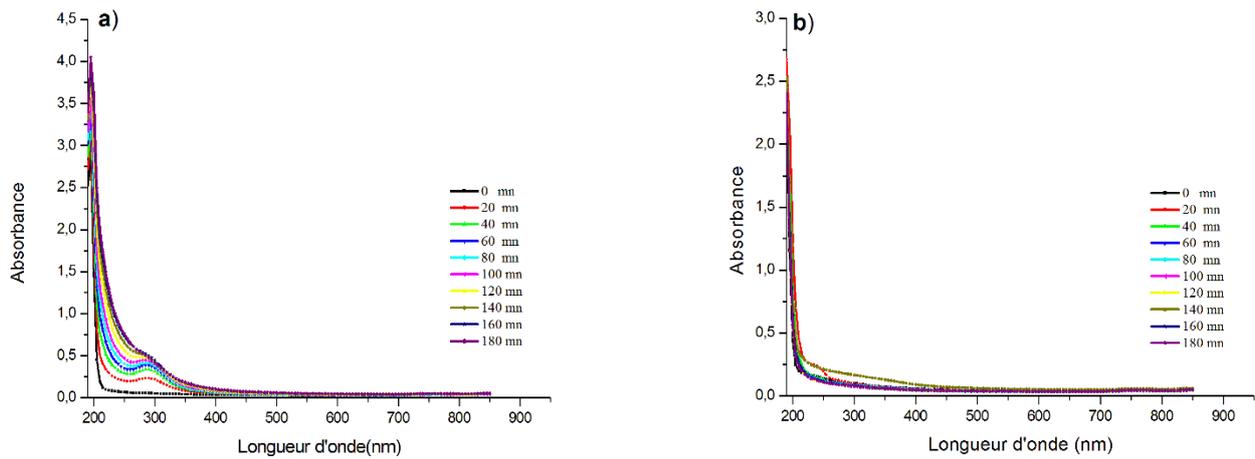


Figure IV-1: Spectre UV-visible de : a) KCl et b) K₂SO₄ avant et après Oxydation électrochimique

Sur la **figure IV-1** sont présentés les spectres UV de KCl avant et après dégradation électrochimique. Il faut noter que cette dernière est effectuée dans les mêmes conditions opératoires citées dans la partie matérielle et méthodes. Sur la **figure 1a**, on remarque une augmentation du pic à 295 nm avec augmentation du temps de contact. En parallèle, une solution de K₂SO₄ a subi le même traitement (**figure IV-1 b**). La comparaison des deux spectres confirment bien l'hypothèse posée précédemment concernant la formation d'hypochlorite au cours de la dégradation électrochimique (**Fernandes et al., 2004b**).

IV.3 Variation de la quantité d'hypochlorite produite avec la concentration de KCl

Sur la **figure IV-2** sont présentés les courbes d'évolution de la quantité d'hypochlorite produite en fonction du temps et ceci pour différentes concentrations d'électrolyte (KCl) allant de 0.05 à 1M. Comme prévue, les meilleurs résultats sont obtenus pour les concentrations les plus élevés en électrolyte.

La concentration d'hypochlorite produite par électrolyse augmente avec augmentation du temps de traitement. Lorsque la concentration de KCl varie par exemple de 0.05 à 1M, la quantité d'hypochlorite produite passe de 8.4 à 14 mM.

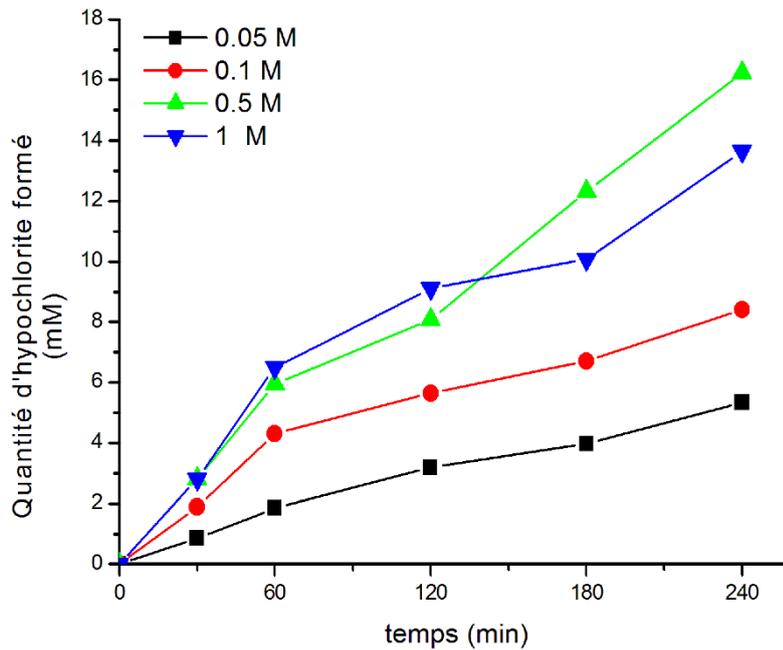


Figure IV-2: Effet de la concentration initiale de l'électrolyte sur la production d'hypochlorite pendant l'électrolyse en fonction du temps.

IV.4 Variation de la concentration d'hypochlorite produite avec l'intensité du courant

Sur la **figure IV-3** est présentée la variation d'hypochlorite produite avec la densité du courant électrique utilisé pour une concentration de KCl fixe égale à 0.1 M et un temps de traitement de 4 heures. Le taux de production de hypochlorite est proportionnel à l'intensité du courant (**figure IV-3**), ce qui est en accord avec le résultat obtenu par Kraft et al (**Kraft et al., 1999**). Ces derniers ont observé la même dépendance du taux de production de chlore par rapport à l'intensité de courant en utilisant une électrode de type IrO₂ et une concentration de 150 mg. L⁻¹ de chlorure.

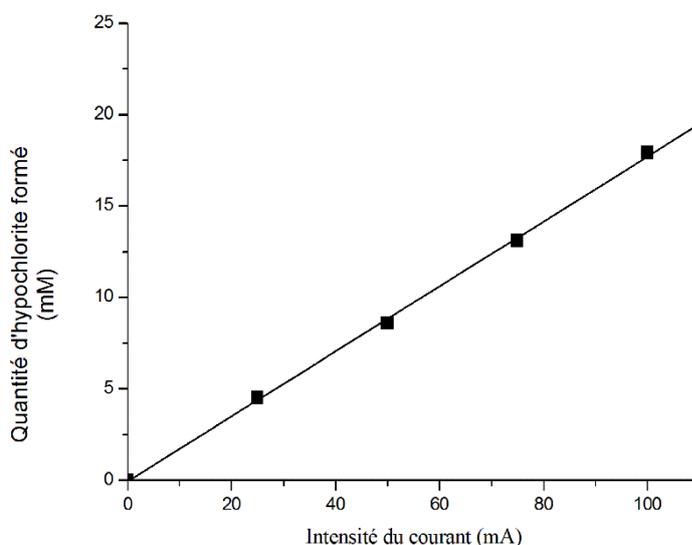


Figure IV-3: Influence de l'intensité de courant sur la production de chlore actif (concentration en ions chlorure : 0.1 M).

IV.5 Formation d'hypochlorite en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support :

En général, le pH joue un rôle très important dans les réactions d'oxydo-réduction et affecte la nature des formes de chlore. Dans cette étude nous avons suivi à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible, la formation d'hypochlorite en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support. L'expérience d'oxydation électrochimique d'une solution de KCl a été réalisée comme prévue dans un réacteur électrochimique à trois électrodes dans les conditions citées dans la partie matériels et méthodes. Les résultats sont présentés sur la **figure IV-4**

La comparaison des histogrammes du KCl dégradé en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support montre ce qui suit :

1. La formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration de l'électrolyte support. Ces résultats confirment l'étude précédente.
2. A pH acide (= 2) la formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration. Puis se stabilise pour une concentration en KCl supérieur ou égale à 1M.
3. Les meilleurs résultats sont obtenus à pH =6 pour une concentration en KCl égale à 0.5M

4. À pH basique, la formation d'hypochlorite est meilleure pour une concentration égale à 1M et elle est égale à celle rencontrée à pH=6

Ces résultats laissent supposer que le mécanisme de formation d'hypochlorite change en fonction du pH.

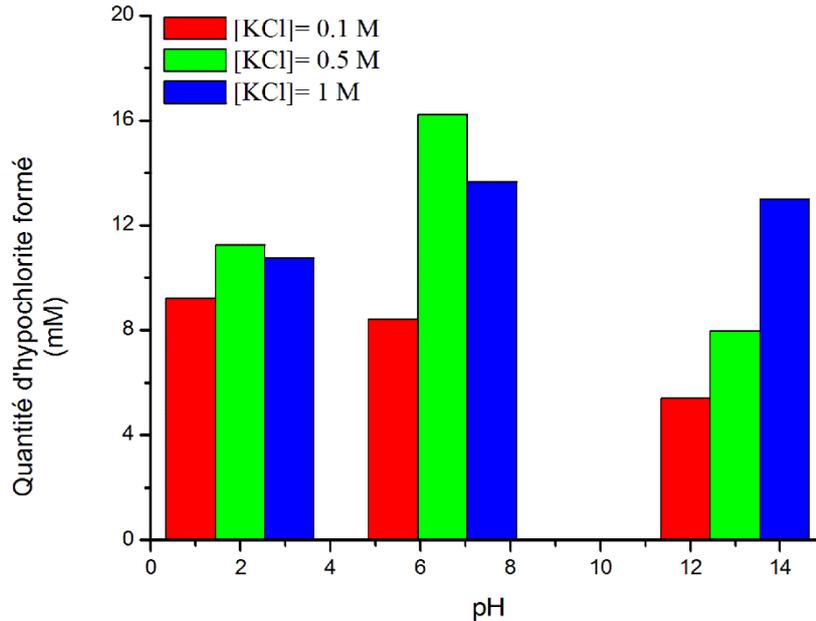


Figure IV-4: Formation d'hypochlorite en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'électrolyte support

IV.6 Dégradation indirecte du colorant OG

L'originalité de notre travail réside dans l'expérience qui va suivre. L'hypochlorite formé in situ par oxydation électrochimique de l'électrolyte support est utilisé pour dégrader chimiquement le colorant OG. La comparaison des spectres UV-Visible du colorant avant et après ajout de l'électrolyte dégradé montre ce qui suit (**figure IV-5**) :

1. Disparition des pics caractéristiques de la liaison azo aux alentours de 330 et 480 nm ;
2. Le pic à 245 diminue d'intensité et se transforme en un épaulement ;

La comparaison des spectres UV-Visible du colorant dégradé par voie directe (électrochimique) et indirecte (**figure IV-6**), montre que les deux procédés sont tout à fait différents. A première vue, la dégradation directe du colorant par voie électrochimique, semble être la plus efficace. Tous les pics caractéristiques du colorant disparaissent.

Contrairement au procédé de dégradation de l'orange G par l'hypochlorite. Cette remarque demande à être confirmée par d'autres moyens d'analyses (DCO).

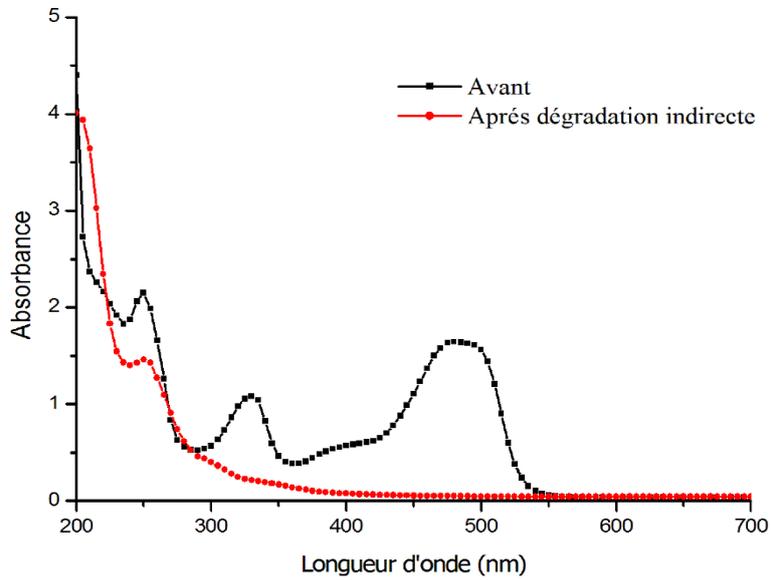


Figure IV-5: Spectre UV-visible du colorant avant et après ajout de l'hypochlorite

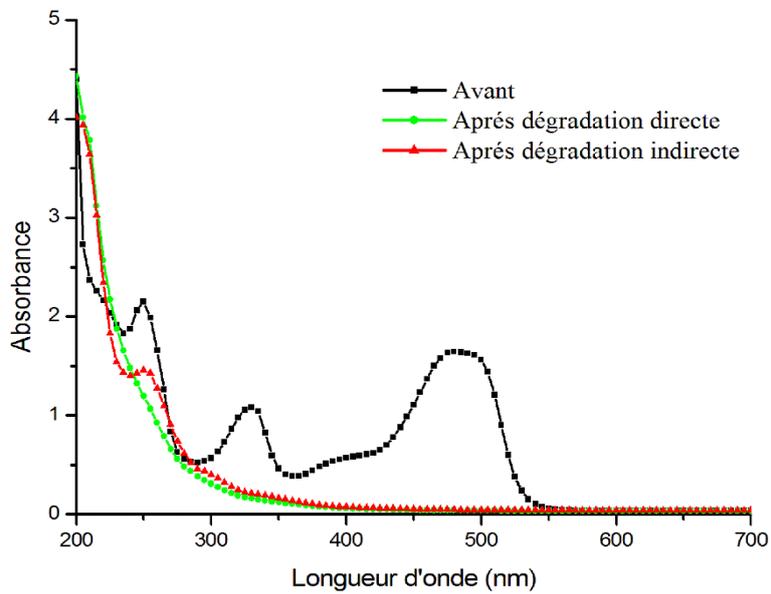


Figure IV-6: Balayage UV visible du colorant OG avant et après dégradation directe et indirecte

IV.7 Influence du pH sur la dégradation du colorant OG par la méthode directe et indirecte :

Le pH du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur l'efficacité de la réaction d'oxydation électrochimique (St-Pierre et coll., 2004). Cette dernière est effectuée à différents pH : acide, neutre et basique. Les résultats de dégradation directe du colorant OG montrent clairement que le pourcentage décoloré diminue à pH basique. Ceci peut être expliqué comme suit : en milieu acide et neutre, la dégradation du colorant se fait par un effet coopératif des ions hypochlorite formée par oxydation indirecte et par les radicaux libres OH. La formation des OH est favorisée en milieu acide suivant le mécanisme présenté ci-dessous :

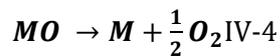
L'oxydation des molécules d'eau produisant l'oxygène actif et les radicaux hydroxyles adsorbés $M(OH\cdot)$



La surface des anodes actives agit fortement avec les radicaux $OH\cdot$, ayant pour résultat la transformation en un super-oxyde (MO).



Le MO, qui a une capacité d'oxydation plus faible que $OH\cdot$, peut participer dans l'oxydation des polluants organique (R), et les couples redox MO/M réagissent en tant que médiateur dans la réaction. Au même temps, il existe une réaction de concurrence, c'est la réaction de l'évolution de l'oxygène par la décomposition chimique du MO de la réaction.



En milieu basique, la formation des radicaux libres se trouve limitée par la présence des ions OH. Donc, en milieu basique la dégradation du colorant se fait uniquement par les ions hypochlorite.

Quand, la concentration de l'hypochlorite atteint 1M, le pourcentage décoloré chute de 85% à 72 %. Contrairement à ce qui était prévue, l'augmentation des ions chlorures en solution provoque le phénomène de limitation de transfert de masse. À cause de l'encombrement stérique, les molécules de Cl^- se trouvent coincées en solution. La formation d'ions hypochlorites est ralentie par ce phénomène. Le milieu acide n'est pas affecté par cette

limitation. Donc le pourcentage décoloré reste total 100% à cause de la formation des radicaux libres qui compensent le déficit des ions hypochlorite.

L'influence du pH du milieu sur la dégradation indirecte du colorant OG est tout à fait différente de la méthode directe. A pH acide et neutre (pH=6), le pourcentage décoloré est le même. La concentration de l'électrolyte support ne semble pas affecter la réaction de dégradation. Les résultats de la dégradation indirecte du colorant à différent pH coïncident parfaitement avec les résultats trouvés dans la partie formation d'hypochlorite en fonction du pH. A pH basique, la quantité d'hypochlorite formée est maximale pour une concentration en électrolyte support égale à 1M, ce qui pousse probablement le pourcentage décoloré à augmenter à cette concentration.

Les résultats peuvent être expliqués par le fait que : pour la dégradation directe du colorant, le courant fournie au système sert à la fois à produire des ions hypochlorites et à dégrader le colorant. Par contre pour la méthode indirecte, le courant utilisé sert à former l'hypochlorite qui sert à son tour à dégrader le colorant OG.

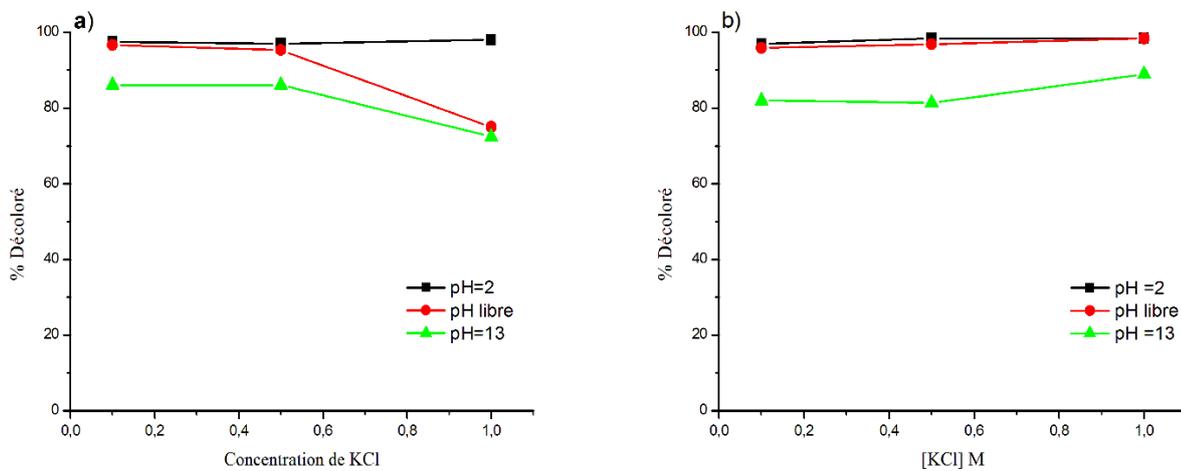


Figure IV-7: Variation du pourcentage décoloré du colorant OG à 480 nm en fonction du pH et de la concentration de l'électrolyte support a : méthode directe et b : méthode indirecte

IV.8 Mesure du pourcentage de DCO éliminé lors de la dégradation du colorant OG par voie directe et indirecte

Les résultats de mesure de DCO éliminée en fonction de la concentration de l'électrolyte support et en fonction du pH sont présentés sur la **figure IV- 8**

Pour la méthode directe (dégradation électrochimique du colorant), les meilleurs résultats sont obtenus à pH normal du colorant pour une concentration de 1M en KCl. Ce même résultat (75% de DCO

éliminé) est trouvé aussi à pH basique pour une concentration en KCl égale à 0.1 M. Ces résultats sont en accord avec ceux de **Panizza et son équipe**, ils ont trouvé que l'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de type Ti/TiRuO₂ en présence de NaCl permet une minéralisation rapide comparée à celle effectuée en absence des chlorures (**Panizza et al., 2007**). Ceci peut être expliqué par l'accumulation des acides carboxyliques comme produits finaux (**Faouzi et al. 2006**). Une fois les espèces de chlore actives transférées en solution, elles provoquent une série de réactions et accélèrent le processus de dégradation du colorant. Donc l'oxydation électrochimique du colorant est améliorée grâce à l'action des deux espèces oxydantes : les radicaux libres et les espèces de chlore actives. En plus, à cause de la grande concentration des ions chlorures dans les rejets industriels, cette technique peut être prometteuse pour le traitement des rejets colorés (**Ma et Zhou, 2009**)

Dans le cas de l'oxydation indirecte en utilisant l'hypochlorite formée in situ, le pourcentage de DCO éliminé atteint 70 % à pH normal et pour une concentration en chlorure égale à 0.5 M. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés auparavant concernant la formation de l'hypochlorite. En effet, cette dernière est maximale pour une concentration de 0.5 M en KCl et à pH normal de la solution.

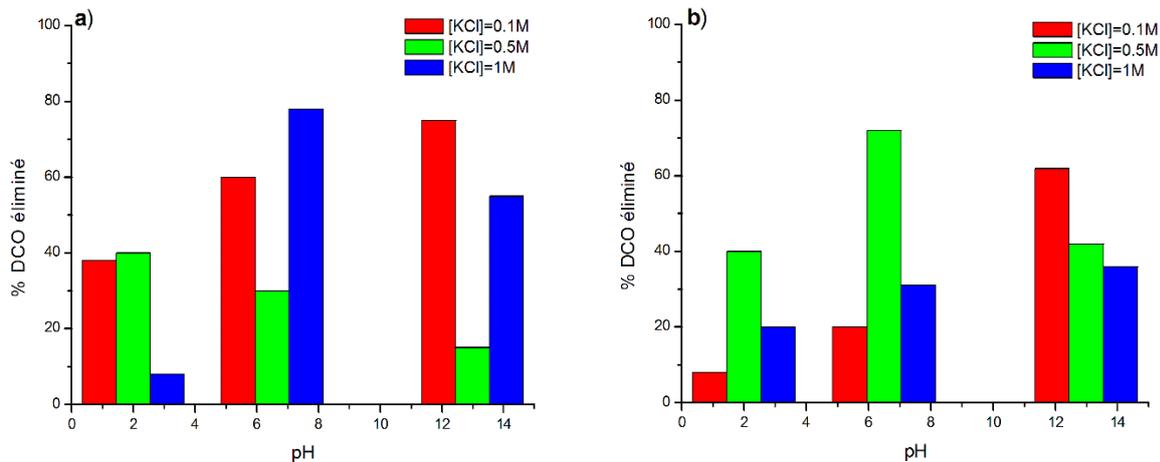


Figure IV-8: Variation du % DCO éliminé en fonction du pH et de la concentration de l'électrolyte support a) : méthode directe et b) : méthode indirecte.

IV.9 Influence de l'intensité du courant électrique sur la dégradation directe et indirecte

La densité de courant électrique est une importante variable dans les procédés électrochimiques. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-9**.

En augmentant l'intensité du courant électrique de 25 à 75 mA, le pourcentage décoloré reste constant soit 97%. Au-delà de 75 mA, le pourcentage décoloré diminue légèrement pour atteindre 84 %. Dans les conditions de cette expérience, on remarque l'effet négligeable de

l'intensité du courant sur le pourcentage décoloré. Pour la méthode indirecte, on remarque une augmentation du pourcentage décoloré avec augmentation de l'intensité du courant électrique. Par exemple, une augmentation de 80 à 90 % du colorant éliminé est enregistré quand le courant passe de 25 à 50 mA. Après cette valeur, le pourcentage décoloré reste constant.

Ces résultats sont vérifiés par la mesure du DCO éliminé en fonction de la densité du courant électrique utilisée **Figure IV-10**. Pour la méthode directe, on remarque une augmentation du pourcentage de DCO éliminé avec augmentation de l'intensité du courant électrique jusqu'à atteindre 75 mA. Au-delà de cette valeur le pourcentage de DCO éliminé reste constant. Ces résultats sont en accord avec la littérature, certains chercheurs ont trouvé que le pourcentage de DCO éliminé augmente en présence des ions chlorures (**Wu et al., 2009**). Panizza et son équipe (**Panizza et al., 2001**) ont trouvé que la densité du courant électrique augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur, appelée la densité du courant limite, le pourcentage de DCO éliminé n'augmente plus à cause de la limitation de transfert de masse. Au-delà de cette valeur, l'électricité apportée au système ne sert plus à oxyder le colorant mais à produire l'oxygène gazeux. D'un autre part, la formation de produits polymérique est favorisée par les densités de courants élevés, ce qui rend l'élimination de la DCO de plus en plus difficile.

La comparaison des résultats de % DCO éliminée par la méthode directe et indirecte montre l'efficacité du traitement dans le deuxième cas. En effet, pour la méthode indirecte on trouve un pourcentage de % DCO éliminée égale à 80% devant 40% pour la méthode directe (la moitié) et ceci pour une densité de courant égale à 75 Ma. Ces résultats sont très prometteurs, surtout qu'on utilise une électrode de charbon (qui n'est pas chère)

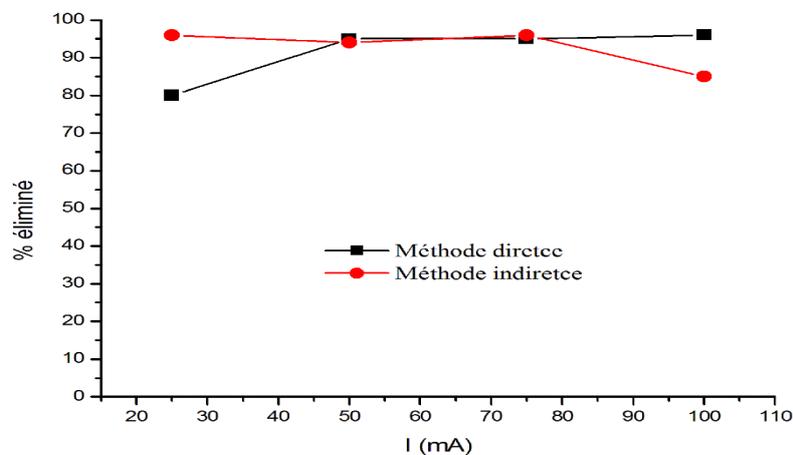


Figure IV-9: Influence de l'intensité du courant électrique sur le pourcentage éliminé de l'Orange G (50 mg/L)

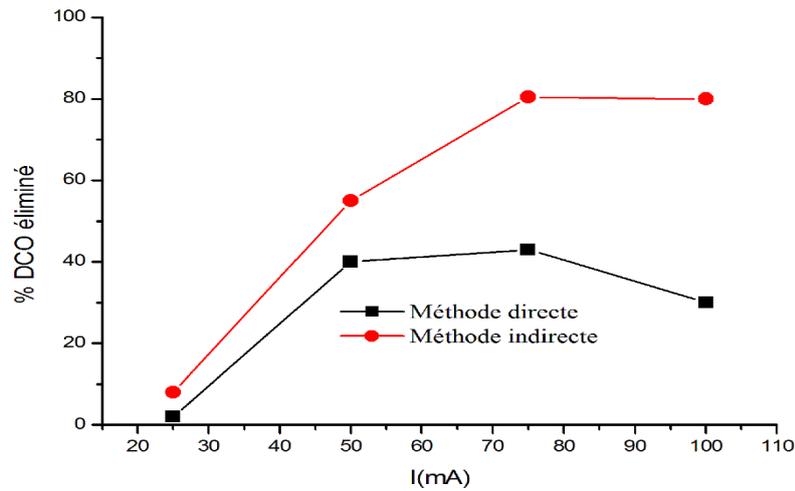


Figure IV-10: Influence de l'intensité du courant électrique sur le DCO éliminé de l'Orange G (50 mg/ L).

IV.10 Influence de la concentration initiale du colorant

Dans le but d'évaluer le rôle joué par le temps et la concentration initiale du colorant lors du traitement par oxydation électrochimique, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants. A savoir : la concentration de l'électrolyte ; l'intensité de courant ; le pH initial de la solution et la température ; On fait varier la concentration de colorant de 50 mg/l à 100 mg/l. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage décoloré (**figure IV-11**). L'examen de la **figure IV-11** montre clairement que le processus de dégradation électrochimique du colorant reste efficace pour les grandes concentrations du colorant OG. Le pourcentage décoloré ne change pas avec la concentration initiale du colorant.

La méthode indirecte est fortement influencée par l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Le pourcentage décoloré diminue avec augmentation de la concentration initiale du colorant.

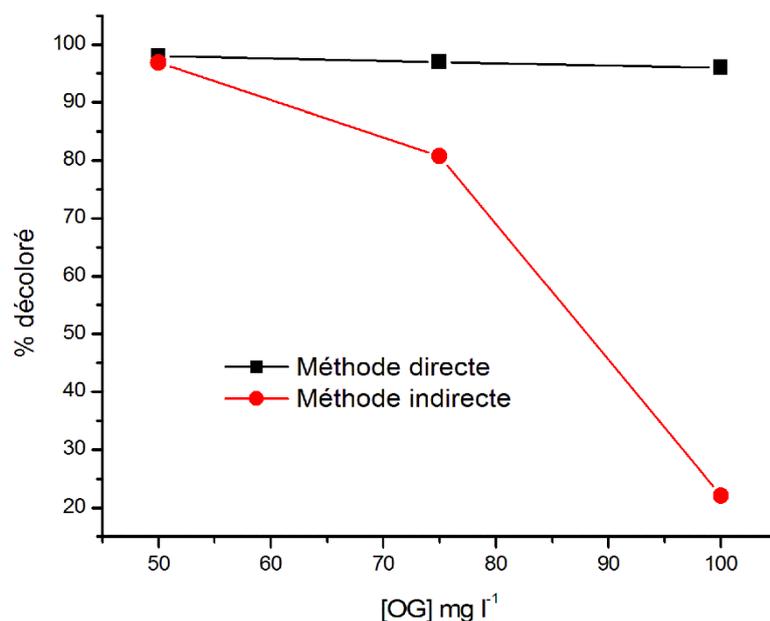


Figure IV-11: Pourcentage décoloré de l'OG à différentes concentrations (a) méthode directe (b) méthode indirecte

IV.11 Conclusion

Les résultats de l'oxydation électrochimique de colorant OG en utilisant deux méthodes comparatives la méthode directe et la méthode indirecte en utilisant l'hypochlorite formée in situ. Sont résumés comme suit :

La dégradation électrochimique de l'électrolyte support KCl conduit à la formation des ions hypochlorite qui est dosé par deux méthodes : spectrophotométrie UV-visible et la méthode iodométrique.

- Le pH et la concentration de l'électrolyte support jouent un rôle important dans l'oxydation électrochimique du colorant Orange G. Il contrôle la production systématique d'ion hypochlorite in situ. La formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration de l'électrolyte support ; à pH basique la formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration.
- Les résultats de mesure de DCO éliminée en fonction de la concentration de l'électrolyte support et en fonction du Ph montre : pour la méthode directe, les meilleurs résultats sont obtenus à pH normal du colorant pour une concentration de 1M en KCl. Ce même résultat (75% de DCO éliminé) est trouvé aussi à pH basique

Chapitre III : Dégradation électrochimique de colorant Orange G

pour une concentration en KCl égale à 0.1 M. Dans le cas de l'oxydation indirecte en utilisant l'hypochlorite formée in situ, le pourcentage de DCO éliminé atteint 70 % à pH normal et pour une concentration en chlorure égale à 0.5 N. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés auparavant concernant la formation de l'hypochlorite.

- L'intensité de courant électrique a un effet négligeable sur la dégradation électrochimique directe de colorant. Pour la méthode indirecte, on remarque une augmentation du pourcentage décoloré avec augmentation de l'intensité du courant électrique. Ces résultats sont vérifiés par la mesure du DCO éliminé en fonction de la densité du courant électrique utilisée.
- La dégradation électrochimique directe du colorant est efficace pour les grandes concentrations du colorant OG. Le pourcentage décoloré ne change pas avec la concentration initiale du colorant pourcentage décoloré diminue avec augmentation de la concentration initiale du colorant.

Chapitre V :

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

V.1 Introduction :

Dans le chapitre présent, on va essayer de synthétiser d'une nouvelle électrode à base de nanoparticules de platine et de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement électrodéposé sur du tissu en fibre de carbone (TC). Cette partie décrit une procédure en deux étapes pour le revêtement électrochimique d'oxyde de graphène réduit (RGO) et des nanoparticules de platine sur un tissu en fibre de carbone (TC) par voltamétrie cyclique (CV). Ces électrodes ont été utilisées pour déterminer les meilleures conditions pour la décoloration/dégradation du colorant Azoïque (Orange G). Dans un premier temps, le comportement électrochimique a été évalué par voltamétrie cyclique. Deuxièmement, la dégradation du même colorant étudié précédemment (OG) est réalisée en utilisant deux configurations de cellules électrochimiques : la première contenant deux compartiments séparés (anodique et cathodique, configuration divisée) et la deuxième sans aucune séparation (configuration non divisée).

V.2 Fabrication d'électrodes TC

Le tissu de carbone actif Zorflex® FM10 (0,5 mm d'épaisseur avec une densité de surface de 120 g m^{-2}) a été fourni par Chemviron Carbon. Des bandes de tissu de carbone actif de 1 cm x 3 cm ont été collées sur des tiges de cuivre de 2 mm de diamètre avec de la résine époxy conductrice (figure1). La soudure est séchée dans le four à 85°C , et protégée par une bande de téflon et collé avec de la résine époxy pour l'isoler de la solution. La tige de cuivre a été passée à travers une tige de verre creuse. Les électrodes ainsi préparées ont été nommées avec l'abréviation **WE-TC**.

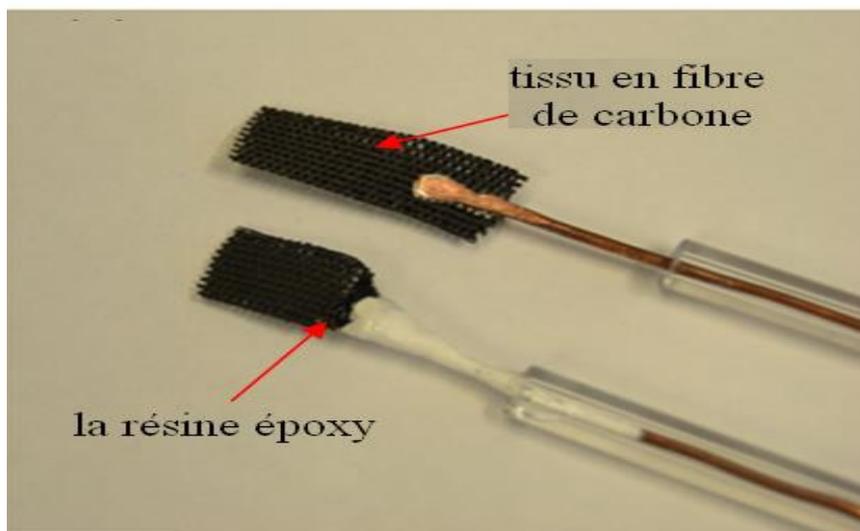


Figure 0-1: Image de l'électrode bidimensionnelle en fibre de carbone.

V.3 Synthèse électrochimique des électrodes TC/RGO/Pt

Comme les électrodes de type WE-TC présentent une certaine résistance interne et subissent une chute rapide de courant lors des synthèses RGO et nanoparticules de Pt, le CV a été choisi dans le but de déposer une quantité importante de RGO et de nanoparticules de Pt sur la surface de TC. La chute ohmique des WE-TC a été mesurée et introduite dans le logiciel de l'Autolab.

La synthèse électrochimique de l'oxyde de graphène réduit (RGO) et des nanoparticules de Pt sur la surface du TC a été réalisée par la méthode potentiodynamique à température ambiante avec un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT30 à l'aide d'une cellule voltampérométrique en forme de cône. Toutes les manipulations électrochimiques ont été effectuées en utilisant une électrode de référence type Ag/AgCl (3,5 M). L'électrode textile (WE-TC) a été immergé dans le liquide d'électrodéposition A. ce dernier est préparé par dissolution de 3 g.L⁻¹ de GO dans LiClO₄ 0,1 M. les traitements électrochimiques sont réalisées dans une plage de potentiel allant de -1,6 V jusqu' à 0,6 V pendant 20 cycles à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹, en utilisant un fil de Platine comme contre-électrode (CE). Ensuite, l'électrode textile électrodéposé précédemment par le RGO est plongée une deuxième fois dans un liquide B contenant 5 mM de H₂PtCl₆ dans 0,5 M du H₂SO₄. Cette fois-ci une maille cylindrique en acier inoxydable (4 cm de hauteur et 3 cm de diamètre) est utilisée comme contre-électrode (-0,25 V à 0,4 V) en utilisant une vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. Avant chaque expérience, les solutions ont été désaérées avec du N₂ pendant 30 min

Pendant la synthèse du RGO, la solution de GO a été doucement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pour éviter la précipitation de GO.

Enfin, l'échantillon a été séché à l'air pendant 24 h. La présence d'une quantité efficace et significative de Pt a été démontrée par des analyses électrochimiques et FESEM.

V.3.1 Electrodéposition des nanoparticules de Pt

La figure V-2 montre les voltamogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des particules de Pt pendant 20 cycles. Seuls les cycles pairs sont indiqués dans la figure. Comme on peut le voir, aucun pic caractéristique n'y apparaît,

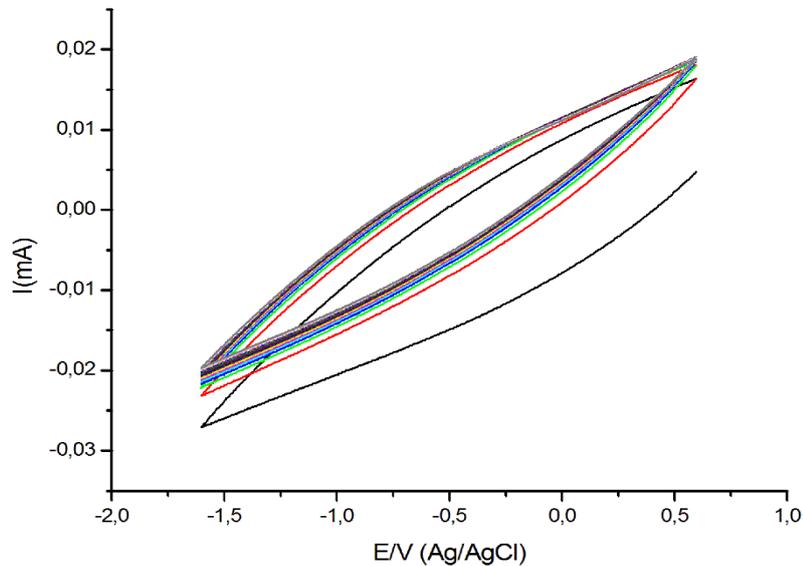
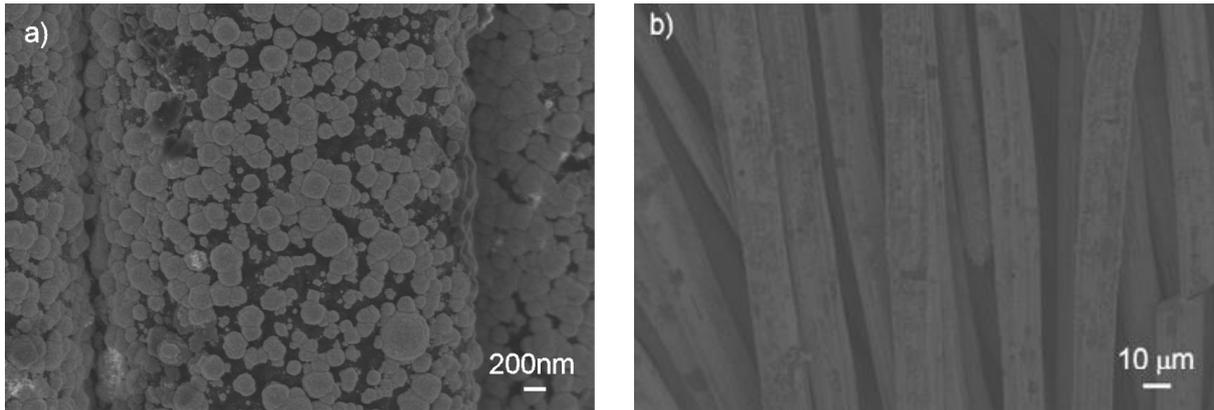


Figure 0-2: Voltamogramme de l'électrodéposition des nanoparticules du Pt pendant 20 cycles dans la gamme de potentiels [-250, 400] mV, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

V.4 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM)

La microscopie électronique à balayage **FESEM** a été utilisée pour observer la morphologie des revêtements obtenue et aussi la distribution des nanoparticules de Pt. **La figure V-3** montre les micrographies FESEM et l'analyse EDX de l'électrode TC-RGO-Pt obtenue par voltampérométrie cyclique balayant le potentiel de 0,25 V à 0,4 V. Dans cette image, on peut remarquer facilement la présence de nanoparticules sphériques de Pt électrodéposé sur l'électrode. Leur distribution est assez uniforme et ils sont bien dispersés sur l'électrode étudiée. On peut également remarquer que les nanoparticules de Pt couvrent presque toute la surface de l'électrode et de manière homogène sans discontinuité (zones non revêtues). L'analyse EDX montre (figure V-3 b) la présence de nanoparticules de Pt, de carbone et d'oxygène, qui sont les principaux composants de l'électrode synthétisé TC-RGO-Pt. En effet, un pourcentage de 43% en masse en platine est détecté par EDX.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G



c)

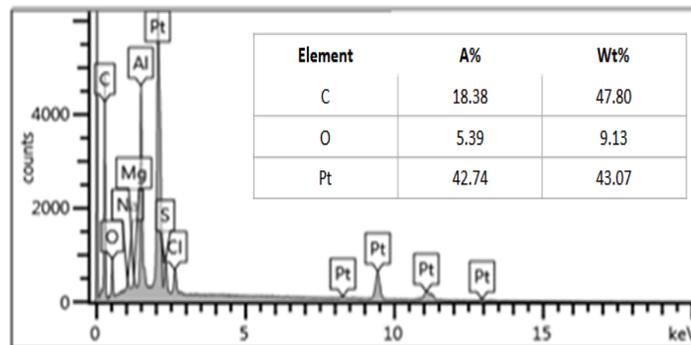


Figure V-3: Micrographies FESEM de l'électrode TC-RGO-Pt.

V.5 Etude analytique du comportement électrochimique de colorant Orange G par voltammétrie cyclique :

Afin de vérifier la faisabilité du traitement électrochimique, l'électroactivité de colorant Orange G, a été étudiée en utilisant un système à trois électrodes.

La caractérisation électrochimique du colorant Orange G à 500 mg L^{-1} a été étudiée dans une solution neutre de K_2SO_4 (0.1 M) par voltammétrie cyclique sur une électrode de Pt. Les voltamogrammes enregistrés (figure V-4) indiquent que le colorant Orange G peut être oxydé ou réduit. Cette opération a été effectuée en utilisant deux méthodes différentes :

La première, le colorant OG subit un balayage anodique (figure V-4a). Ensuite le colorant subit un balayage cathodique (figure V-4b). La deuxième méthode consiste un balayage unique renfermant les deux zones cathodique et anodique à la fois.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

a) Oxydation

Un pic irréversible a été enregistré durant le balayage anodique (**Figure V-4 a**), indiquant la possibilité de l'oxydation de l'OG à partir d'une valeur de potentiel de 1 V/Ag/AgCl.

b) Réduction

La **figure (V-4 b)** montre le comportement électrochimique de l'OG durant le balayage cathodique. Deux vagues ont été enregistrées à - 0.3 et à - 0.6 V/ Ag/AgCl.

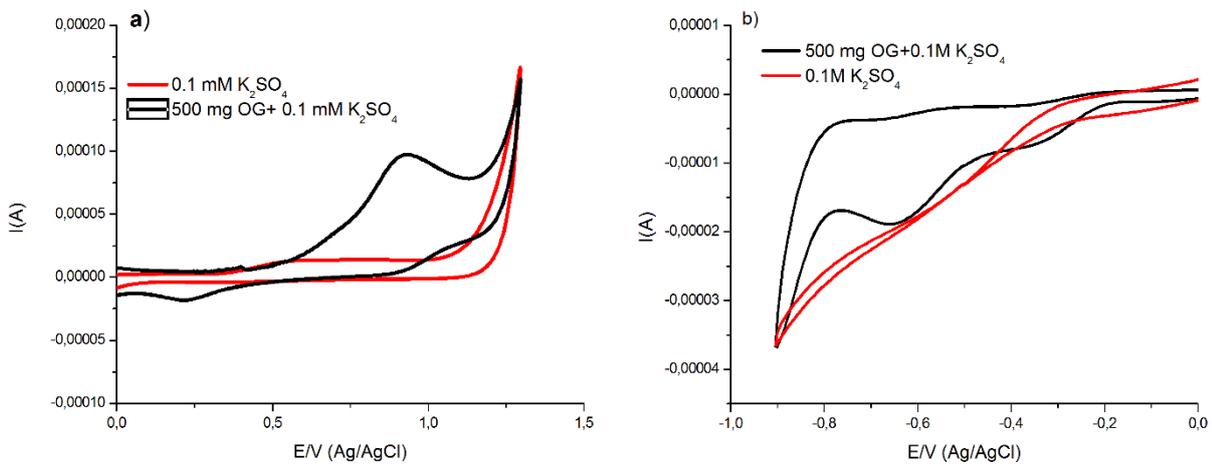


Figure V-4: Voltammogrammes du colorant Orange G 500 mg.l-1 dans K₂SO₄ 0.1 M (10 mV s⁻¹) avec électrode de Pt sous atmosphère d'azote et à une température de T = 298 K : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction

Le balayage retour en oxydation indique que les produits de réduction sont capables de s'oxyder (Figure V-5). En effet, un signal à 1.1 V/ Ag/AgCl est observé sur la courbe intensité-potentiel.

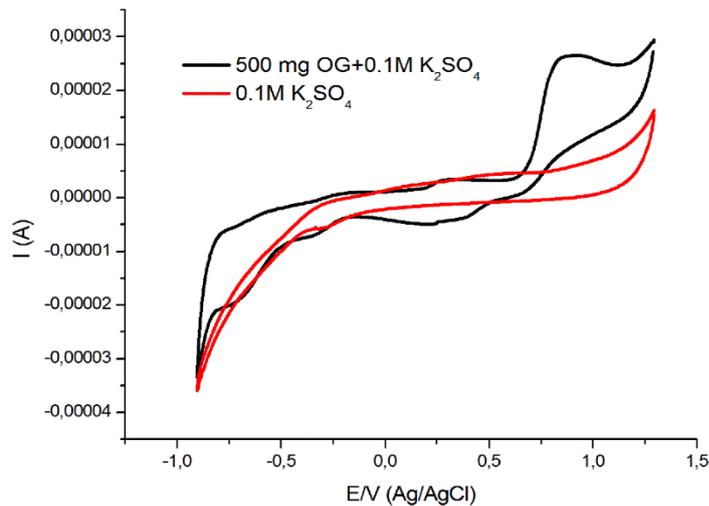


Figure V-5: Voltammogrammes du colorant Orange G 500 mg.L⁻¹ dans K₂SO₄ 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique (10 mV.s⁻¹), avec une électrode de Pt sous atmosphère d'azote et à une température de T = 298 K

L'oxydation, la réduction et la combinaison réduction-oxydation de l'OG peuvent être menées en milieu neutre sur électrode de Pt. Ces résultats permettent de conclure sur la faisabilité d'un prétraitement électrochimique.

V.6 Étude sur la dégradation électrochimique de l'Orange G sur l'électrode TC-RGO-Pt

Dans cette section, nous allons étudier le comportement électrochimique de l'électrode TC-RGO-Pt pour les procédés d'oxydation et de réduction de la molécule d'Orange G. À cet effet, une série d'électrolyse de solution d'OG ont été réalisées selon deux configurations différentes de la cellule électrochimique en présence ou en l'absence de Cl⁻ à potentielle contrôlé. Pour étudier l'oxydation ou la réduction séparément, une cellule divisée de type H (divisé) est employée en utilisant une membrane cationique type Nafion 117 pour séparer les compartiments cathodique et anodique. La deuxième configuration consiste à une cellule électrochimique double parois non divisées utilisant trois électrodes. Les suivis électrochimiques sont effectués avec un potentiostat / galvanostat type Gamry 1000 à température ambiante et à agitation constante.

Dans toutes les expériences réalisées, le suivi de la dégradation est effectué en utilisant la méthode HPLC muni d'un détecteur UV. La concentration du colorant avant et après

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

dégradation est déterminée par le biais d'une courbe d'étalonnage exprimés en surface du pic HPLC.

V.7 Étude chromatographique

L'élimination de colorant Orange G pendant les électrolyses a également été suivie par moyens de la technique HPLC. Dans ce but, l'évolution de la concentration de colorant pendant l'augmentation de la charge passée (Q) a été mesurée en fonction de la surface chromatographique du pic associé au colorant lorsque la longueur d'onde du détecteur a été fixée à 480 nm. Il s'agissait de possible étant donné que la concentration de colorant est directement liée à la zone chromatographique

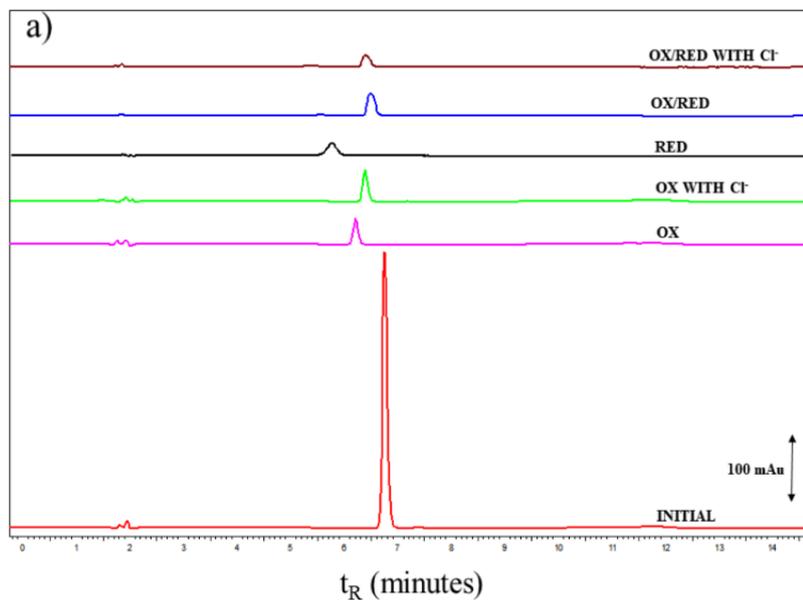


Figure V-6: Evolution du profil chromatographique pendant l'électrolyse utilisant deux électrolytes support à la longueur d'onde maximale d'absorption. La concentration initiale de colorant était de 50 mg. L^{-1} .

La figure V-6 montre l'évolution des chromatogrammes à une longueur d'onde de 480 nm. Le pic initial à un temps de rétention de 6.7 min disparaît pendant l'électrolyse. En même temps, de nouveaux pics apparaissent. Ces pics changent de forme pendant l'électrolyse et restent à la fin de celle-ci. Ainsi, il semble que certaines espèces organiques à structure aromatique, qui évoluent pendant l'électrolyse, restent en solution lorsque le processus se termine.

V.8 Caractérisation du traitement électrolytique dans des cellules à cuve divisée et non divisée

La capacité de l'électrode TC-RGO-Pt à dégrader les polluants organiques peut être corrélée à la microstructure et à la morphologie de la couche de surface. L'élimination de colorant Orange G sur les anodes obtenues lors de l'électrolyse est illustrée sur la **figure V-7** Comme on peut le voir sur **la Figure V-7a**, les procédés d'oxydation étaient clairement plus efficaces que les procédés de réduction. Bien que le d'oxydo-réduction (**la Figure V-7b**) a présenté de très bons résultats en présence de chlorure à cause de production de chlore à la surface de l'électrode. Il est possible d'observer que l'électrode TC-RGO-Pt a présenté la plus forte activité pour la dégradation de l'Orange G dans la cellule indivisée par rapport à la cellule divisée.

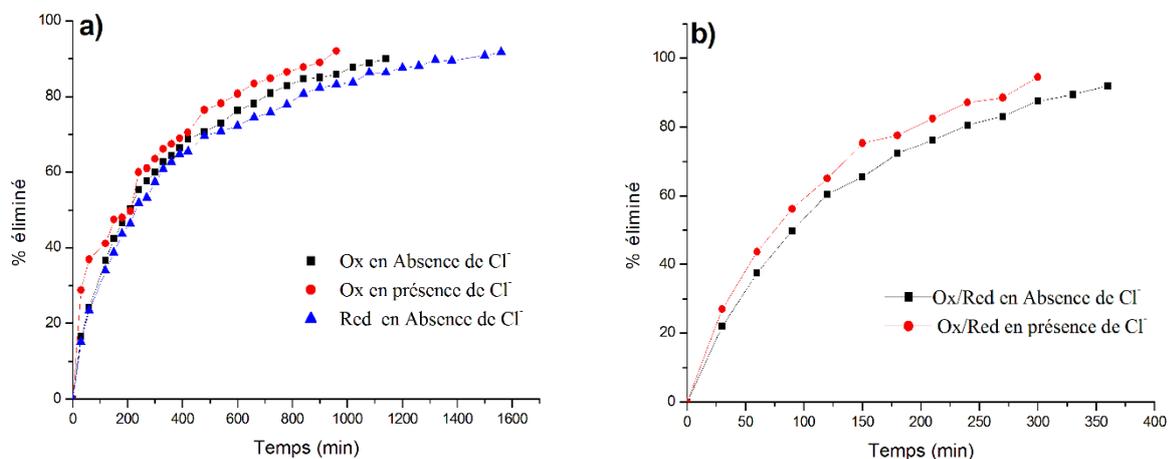


Figure V -7: Effet de l'électrolyte de support sur l'élimination du colorant pendant le traitement de 50 ml de 50 mg. L⁻¹ Orange G par AO avec ou sans chlorure. (a) cellule divisée TC-RGO-Pt/Pt et (b) cellule non divisée TC-RGO-Pt/TC.

V.9 Mesures du COT, de la TN et de la DCO

L'élimination du COT et du TN a été déterminée comme une mesure de la capacité de minéralisation de l'électrode TC-RGO-Pt lorsque du K₂SO₄ 0,1 M en présence et en absence de chlorure était utilisé comme électrolyte. **La figure V-8** montre la diminution du COT, de la DCO et de la TN pour les deux électrolytes à une charge similaire à celle nécessaire pour une décoloration totale en milieu sulfate (pour assurer des conditions expérimentales similaires) (Orts et al., 2018). Pour les procédés d'oxydation, de réduction et d'oxydo-réduction, l'élimination du COT était toujours plus élevée en présence d'ions chlorure, comme le suggèrent les résultats présentés à **la figure V-8** En outre, on peut observer que les processus

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

d'oxydation et d'oxydo-réduction ont donné les meilleurs résultats aux deux électrolytes étudiés. La plus forte élimination de COT après un processus d'oxydation en présence de chlorure pourrait s'expliquer par une dégradation supplémentaire de la matière organique par les espèces de chlore actif formées dans la solution

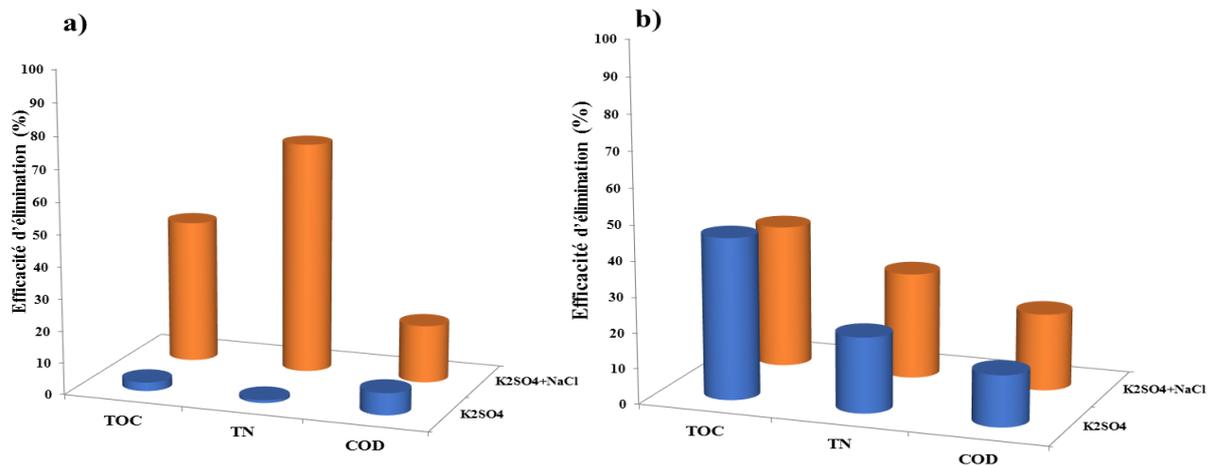


Figure V-8: Efficacité d'élimination (%) du COT, de la TN et de la DCO en présence et en absence d'ions chlorure comme électrolyte, après une charge nécessaire pour une décoloration totale : a) Cellule divisée et b) Cellule indivisée.

Les valeurs de TN ont également été mesurées avant et après les trois processus électrochimiques en présence et en absence de chlorure, l'élimination de la TN était meilleure lorsque l'on procédait à l'oxydation (72.36 %) ou à l'oxydoréduction (29.83 %). Néanmoins, l'élimination de la TN après les processus de réduction n'était pas significative en absence de chlorure.

De plus, les valeurs de DCO des échantillons initiaux et finaux ont été mesurées afin d'estimer la faisabilité de ces trois processus électrochimiques pour décomposer à la fois la matière organique initiale et les intermédiaires lorsque du K_2SO_4 0,1 M en présence et en absence de chlorure a été utilisé comme électrolyte. Les résultats ont indiqué que l'élimination de la DCO dépendait du processus effectué. Les résultats du **Figure V-8** montrent que les électrolyses effectuées en présence de chlorure présentaient les meilleures éliminations de DCO, l'élimination de la DCO après les processus d'oxydation et d'oxydo-réduction était d'environ 21.66 %, et de seulement 18.06 % après un processus d'oxydation en présence de chlorure.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

La raison pour laquelle les valeurs de COT et de DCO n'ont pas montré la même tendance est la génération plus élevée d'espèces oxydées après un processus d'oxydo-réduction. Ainsi, plus la quantité d'espèces oxydées générées après l'oxydo-réduction est élevée, moins le nombre de moles d'oxygène nécessaires pour oxyder les intermédiaires. Par conséquent, la valeur de la DCO de l'échantillon final a révélé une diminution importante.

V.10 Coûts de fonctionnement. Énergie électrique par commande (EEO) :

Tableau V-1: Le rendement moyen du courant (ACE) et la consommation d'énergie électrique par commande (EEO)

Cellule	E de Travail Potentiel (V)	Electrolyte	Q (Ah.L ⁻¹)	degradation %	EEO (kWh.m ⁻³ .Ordre ⁻¹)	ACE %
D ivisée	1.10	0.1M K ₂ SO ₄	0.31 (t ≈21h)	90.00 %	0.344	16.18
	1.40	0.1M K ₂ SO ₄ +0.3g.L ⁻¹ KCl	0.172(t≈16h)	92.07 %	0.219	75.88
	-0.8	0.1M K ₂ SO ₄	0.292(t≈27h)	91.75 %	0.216	30.93
Non-divisée	1.40	0.1M K ₂ SO ₄	0.16 (t =6h)	92.00 %	0.204	65.00
	1.40	0.1M K ₂ SO ₄ +0.3g.L ⁻¹ KCl	0.17 (t =5h)	94.53 %	0.189	91.90

La consommation d'énergie électrique et le rendement moyen du courant sont des paramètres économiques très importants. **Le tableau V-1** montre la variation de ces deux paramètres dans les deux cellules étudiées. Dans tous les cas étudiés, les valeurs de l'EEO sont faibles et très similaires. Néanmoins, ce paramètre diminue lorsque l'on utilise un électrolyte chloré ou une cellule non divisée. Dans le cas de l'ACE, les différences sont plus importantes. Ces valeurs augmentent de la même manière mais de façon importante. Il est à noter qu'une faible concentration de chlorure (0,3 g L⁻¹) est suffisante pour favoriser une minéralisation importante du colorant.

V.11 Analyse par FTIR-ATR

La dégradation d'OG et la formation des intermédiaires ont également été mises en évidence par les changements des spectres FTIR. Une solution d'OG à une concentration initiale de 50 mg/L a été utilisée pour l'essai. **La figure V-9** illustre les spectres FTIR avant et après

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

l'électrolyse. Les spectres ont été obtenus de 4000 à 400 cm^{-1} , mais il n'est montré ici que la plage de 1800-900 cm^{-1} où les effets de la dégradation sont détectables. Des changements considérables peuvent être observés dans la figure FTIR.

Dans le spectre FTIR de la solution utilisée avant l'électrolyse, une large bande entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} (centrée autour de 1650 cm^{-1}) peut être clairement observée ; cette bande peut être associée au mode d'étirement C-C du cycle naphthalène ou à la forme tautomère du groupe chromophore de la molécule Orange G (C = N -) (**Socrates, 2004**). Une deuxième bande centrée à 1100 cm^{-1} peut être observée, qui pourrait être attribuée à la présence de la bande C-OH dans la structure du colorant (vibration d'étirement C-O). Cette bande reste dans les spectres FTIR après tous les traitements électrochimiques.

Le spectre après l'électro-oxydation montre que la bande à environ 1625 cm^{-1} diminue et disparaît complètement après l'oxydoréduction, ce qui est indiqué une décoloration de la solution et d'une dégradation des anneaux naphthaléniques.

Après la réduction, la bande à environ 1625 cm^{-1} change de forme et d'intensité, probablement en raison de l'apparition d'une bande chevauchante associée à une vibration de déformation N-H (amines). De plus, deux nouvelles bandes centrées à 1550 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} apparaissent. La première pourrait être associée à la flexion N-H de l'imine (C = N - H). La bande centrée à 1400 cm^{-1} pourrait être associée à α -naphthol (combinaison de déformation O-H et de vibration d'étirement C-O) (**Socrates, 2004**).

Les données des spectres FTIR ont fourni la preuve que l'OG a été attaquée sur plusieurs sites, y compris le groupe sulfonyle, la liaison C-N et le groupe phényle, et que d'autres composés comme les alcanes à longue chaîne et les composés à groupe carbonyle ont été formés. Tout ceci est la conséquence de la rupture de la liaison du groupe azoïque (- N = N -) comme le montre la figure.

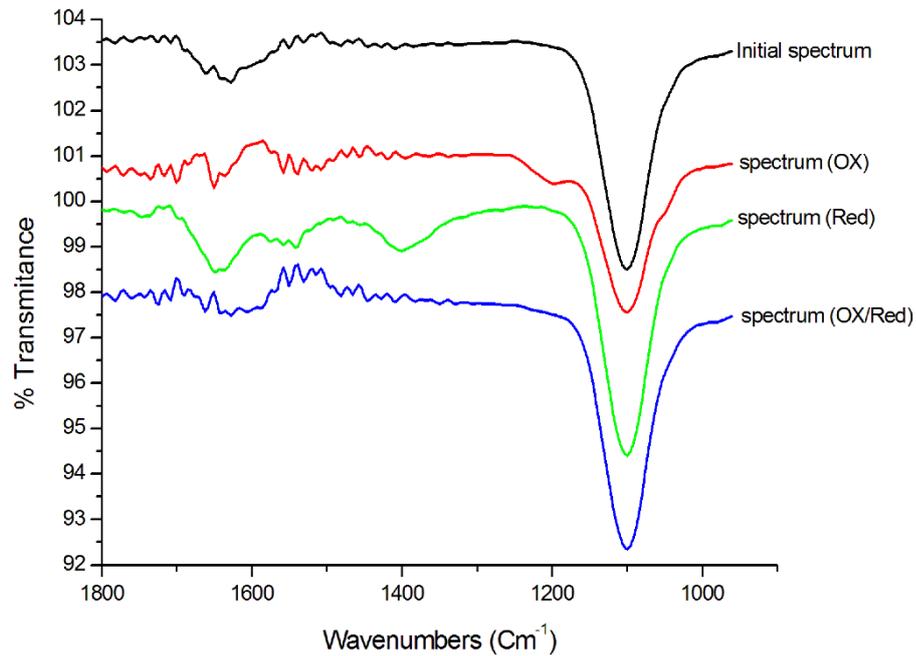
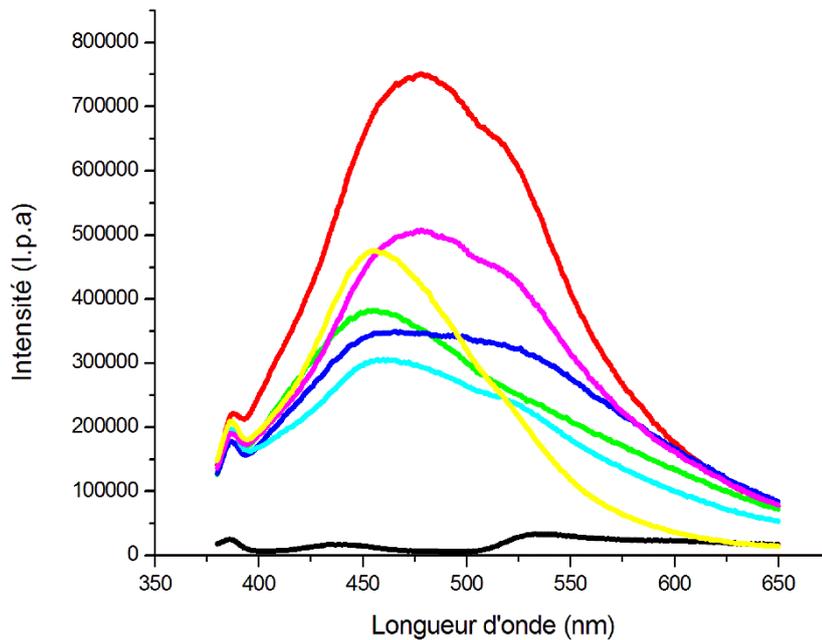


Figure V-9: Spectres FTIR de la solution d'OG avant et après l'électrolyse

V.12 Analyse de fluorescence

Afin d'étudier en profondeur l'électrolyse réalisée, les spectres d'émission par fluorescence des échantillons initiaux et finaux sont présentés. Les travaux de Puchtler et al sur la relation entre la structure des colorants azoïques et leur fluorescence ont été utilisés comme article de référence. **La figure V-10** montre les spectres d'émission de fluorescence de l'échantillon initial et des échantillons traités de l'Orange G. Une très faible émission de fluorescence a été obtenue pour la solution initiale d'Orange G. La photoisomérisation, l'excimère ou la formation d'exciplexes diminuent presque totalement la fluorescence des colorants azoïques (**Warde and Sekar, 2017**). La rupture de la liaison azoïque (N=N-) entraîne une forte émission de fluorescence due aux composés aromatiques en solution ; soit des composés de benzène et de naphthalène. Tous les échantillons d'Orange G après électrolyse ont montré une augmentation significative de l'émission de fluorescence. L'émission était considérablement plus élevée dans les cellules électrochimiques divisées (oxydation) avec des chlorures. L'émission de fluorescence dans les cellules divisées (oxydation) avec des chlorures à 1,4 V et aussi la réduction (un peu moins) sans chlorures à -0,8 V ont eu des valeurs de fluorescence assez élevées par rapport aux autres électrolyses.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G



:— Échantillon initial; — Après oxydation en cellule divisée avec Cl⁻ à 1.1 V; — Après oxydation en cellule divisée avec Cl⁻ à 1.4 V; — Après réduction de la cellule divisée sans Cl⁻ à -0.8 V; — Après oxydation-réduction dans une cellule combinée sans Cl⁻ à 1.4 V; — Après oxydation-réduction dans une cellule combinée avec du Cl⁻ à 1.4 V; — Après oxydation-réduction dans une cellule combinée avec du Cl⁻ à 1.1

Figure V-10: Spectres d'émission de fluorescence de la solution d'Orange G avant et après l'électrolyse.

L'électrolyse par oxydation dans des cellules divisées avec du chlorures a fourni une plus grande quantité de composés de benzène et de naphthalène, comme sous-produits de la dégradation des échantillons d'Orange G.

À partir des résultats spectroscopiques présentés ci-dessus, on pourrait proposer un mécanisme de réaction tel que celui illustré à la **figure V-11**.

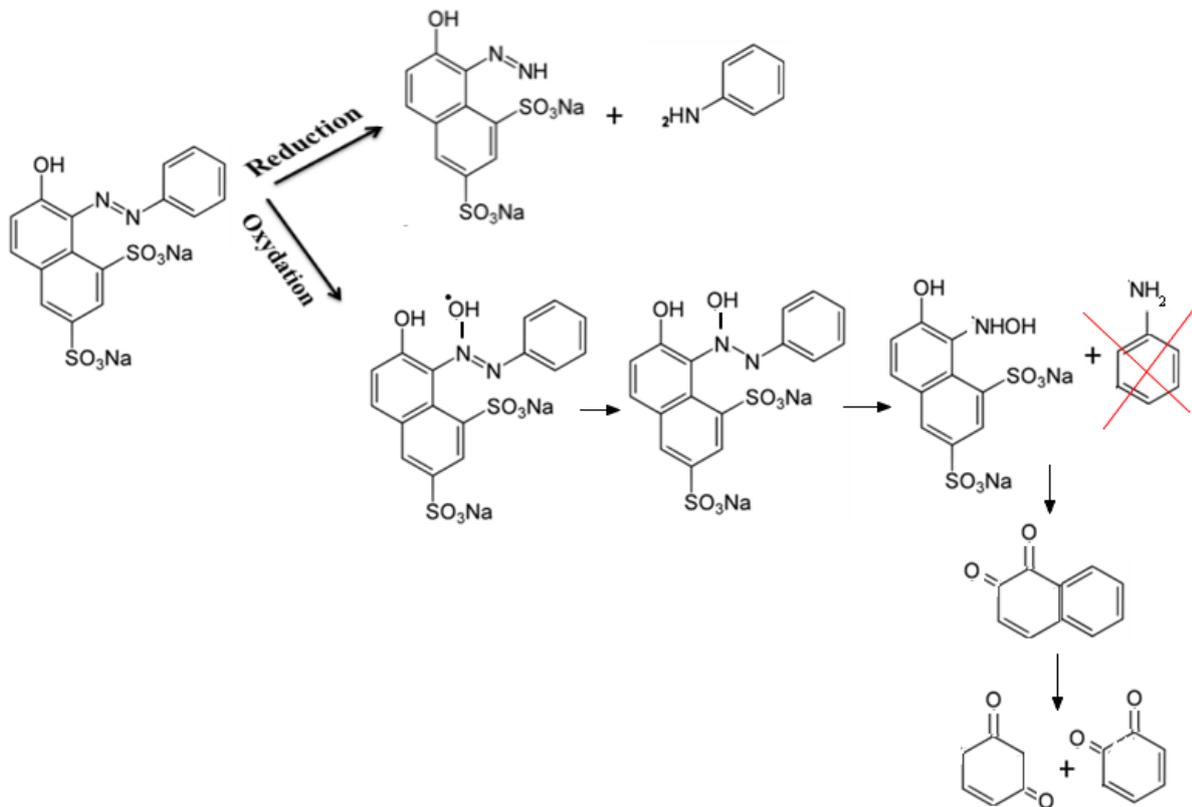


Figure 0-11: Mécanismes de réaction d'oxydation et de réduction.

V.13 Stabilité des électrodes

Les images FESEM de l'électrode TC-RGO-Pt utilisée comme anode après oxydation de l'OG en l'absence et en présence d'ions chlorure sont présentées respectivement dans les **figures V-12a et V-12b**. On observe que le Pt dispersé est toujours présent à la surface de l'électrode TC-RGO-Pt, bien qu'une légère réduction du nombre de sites actifs en surface a été détectée après l'électrolyse, ce qui ne représente pas une influence significative sur la réversibilité et les propriétés électrocatalytiques. Les résultats de l'EDX révèlent une diminution de 32% et 46% des quantités de Pt après l'électrolyse en l'absence et présence de chlorure, respectivement. Ainsi, révèlent que les éléments distribués à la surface de l'électrode sont le platine, le carbone et l'oxygène avant et après l'électrolyse.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement : Application à la dégradation de colorant Orange G

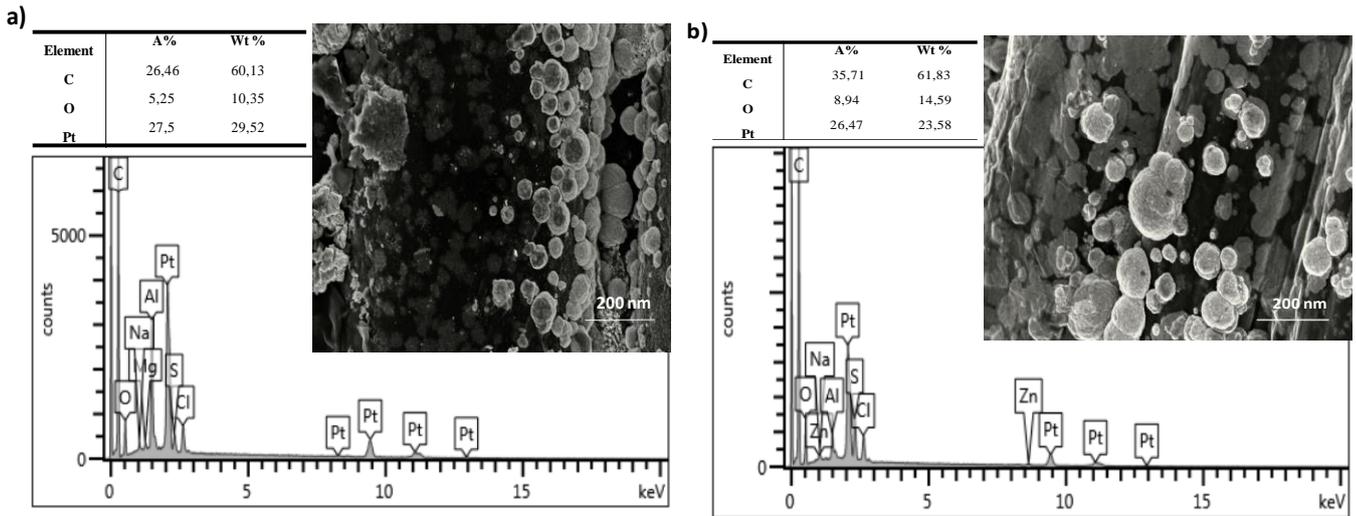


Figure 0-12: Micrographies FESEM de l'électrode TC-RGO-Pt après l'électrolyse.

V.14 Conclusion

Des électrodes de textile modifiées par des nanoparticules de Pt sur de l'Oxyde de graphène réduit électrochimiquement est testé pour dégrader des solutions chargées en colorant Orange G. Dans une première partie, nous avons modifié des électrodes textiles en carbone par CV avec des nanoparticules de RGO et de Pt. Les électrodes obtenues ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM) et l'analyse EDX. Les analyses du FESEM ont confirmé que la surface du textile était recouverte de nanoparticules de Pt. Des électrolyses de solutions d'Orange G ont été réalisées en utilisant ces matériaux modifiés comme électrodes. Il a également été constaté que le degré de décoloration est fortement influencé par la configuration des cellules. Sur la base des résultats décrits, nous pouvons conclure que le processus de décoloration a toujours été plus rapide dans la cellule non divisée où les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés. De même, le COT, la DCO et le TN ont été éliminés beaucoup plus efficacement dans ce système où la dégradation a été réalisée en moins de $0,17 \text{ Ah L}^{-1}$ en présence de l'ion chlorure. Dans ces conditions, on a obtenu une meilleure efficacité du courant et une consommation d'énergie plus faible ($0,189 \text{ kWh m}^3$). Bien que les résultats spectroscopiques indiquent la destruction du groupe chromophore et de sa liaison conjuguée ainsi que du cycle naphthalène, les cycles aromatiques étaient présents en solution et n'ont pas été éliminés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail résumé dans cette thèse porte trois volets essentiels :

1. Dégradation d'un polluant organique (le colorant OG) par oxydation électrochimique utilisant une électrode platine dans deux milieux différents : pauvre et riche en chlorures ;
2. Afin de comprendre le mécanisme de dégradation du colorant en présence des chlorures, une comparaison entre deux procédés de dégradation électrochimique directe et indirecte utilisant une électrode en carbone a été effectuée.
3. La troisième partie est consacrée à l'étude de la dégradation électrochimique du même colorant en utilisant une électrode synthétisée au laboratoire. Il s'agit d'une électrode contenant des particules de platine électro-déposées sur graphène. La dégradation a été réalisée en utilisant une cellule divisée et non divisée.

Dans une première partie, nous avons étudié la dégradation électrochimique de colorant Orange G, par le procédé d'oxydation anodique, L'influence de divers paramètres opératoires (intensité du courant, concentrations initiales en électrolyte et polluant et le pH) sur l'efficacité du traitement de l'OG a été examinée, et les conditions expérimentales optimales déterminées ont permis la dégradation totale de cette molécule au bout de 180 min d'électrolyse. Les principales conclusions de cette partie peuvent être résumées dans les points suivants :

- La comparaison des spectres UV - visible de l'OG avant et après l'oxydation électrochimique montre la diminution des intensités des pics d'absorption à 245, 330 et 475 nm avec la densité de courant. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 50 mA/Cm² de densité de courant.
- La dégradation de l'Orange G sur une électrode en platine est possible dans une large gamme de pH, il serait donc inutile de l'ajuster pour une éventuelle application de la méthode dans l'industrie.
- Les spectres UV-visible de l'OG en fonction du temps de dégradation suggèrent que les mécanismes de dégradation en absence et en présence d'ions chlorure ne sont pas les mêmes. La présence d'ions chlorure en solution améliore considérablement la vitesse de dégradation de l'Orange G. La comparaison entre les constantes cinétiques confirme ce comportement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- La cinétique de dégradation de l'Orange G à différentes concentrations (50, 75 et 100 mg/L) en présence et en absence d'ions chlorure semble suivre le pseudo premier ordre sauf pour la concentration de 100 mg/L dans le KCl qui suit le pseudo deuxième ordre.
- Le rôle de l'oxydation indirecte (en présence de chlorures) est 55 fois supérieur à celui de l'oxydation directe pour une concentration de 50 mg/L d'OG.
- L'expérience consomme plus d'énergie électrique en l'absence de chlorure. En effet tout le colorant est éliminé dans le milieu KCl pour une consommation de 0,5 kWh/m³ contre une consommation de 10 kWh/m³ pour atteindre 60 % en milieu sulfaté.
- En augmentant la concentration du colorant, la GCE augmente également dans les deux milieux. Ainsi, le traitement des rejets de colorants concentrés entraîne une forte minéralisation des produits traités.

Nous avons également étudié l'oxydation électrochimique de colorant OG en utilisant deux méthodes comparatives la méthode directe et la méthode indirecte en utilisant l'hypochlorite formée in situ. Les résultats de cette étude sont résumés comme suit :

- La dégradation électrochimique de l'électrolyte support KCl conduit à la formation des ions hypochlorite qui est dosé par deux méthodes : spectrophotométrie UV-visible et la méthode iodométrique.
- Le pH et la concentration de l'électrolyte support jouent un rôle important dans l'oxydation électrochimique du colorant Orange G. Il contrôle la production systématique d'ion hypochlorite in situ. La formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration de l'électrolyte support ; à pH basique la formation d'hypochlorite augmente avec augmentation de la concentration.
- Les résultats de mesure de DCO éliminée en fonction de la concentration de l'électrolyte support et en fonction du pH montre : pour la méthode directe, les meilleurs résultats sont obtenus à pH normal du colorant pour une concentration de 1M en KCl. Ce même résultat (75% de DCO éliminé) est trouvé aussi à pH basique pour une concentration en KCl égale à 0.1 M. Dans le cas de l'oxydation indirecte en utilisant l'hypochlorite formée in situ, le pourcentage de DCO éliminé atteint 70 % à pH normal et pour une concentration en chlorure égale à 0.5 N. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés auparavant concernant la formation de l'hypochlorite.
- L'intensité de courant électrique a un effet négligeable sur la dégradation électrochimique directe de colorant. Pour la méthode indirecte, on remarque une augmentation du pourcentage décoloré avec augmentation de l'intensité du courant électrique. Ces résultats

sont vérifiés par la mesure du DCO éliminé en fonction de la densité du courant électrique utilisée.

La troisième partie de cette étude est consacrée à la synthèse de nouvelles électrodes à base de carbone et platine. Pour cela, des électrodes textiles en carbone sont modifiées et électrodéposés par des nanoparticules de RGO et de Pt. Les analyses FESEM ont confirmé que la surface du textile était recouverte de nanoparticules de Pt. La dégradation du colorant Orange G a été réalisée en utilisant ces matériaux modifiés comme électrodes dans deux cellules électrochimiques différentes : cellule divisée et non divisée. Les résultats expérimentaux ont montré que le processus de décoloration est plus rapide dans la cellule non divisée. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse de COT, de DCO et de TN. Dans ces conditions, une meilleure efficacité du courant et une consommation énergétique plus faible (0,189 kWh m³) a été enregistrée. Bien que les résultats spectroscopiques indiquent la destruction du groupe chromophore et la liaison conjuguée du cycle naphthalène, les cycles aromatiques semblent être persistants.

IV. Perspectives

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse et les résultats obtenus ont ouvert la porte vers d'autres perspectives qu'on peut résumer comme suit :

- Application du procédé électrochimique sur des effluents réels ;
- Réalisation des essais à l'échelle pilote ;
- Effectuer des analyses poussées telles que la LC/MS afin d'identifier une éventuelle apparition de sous-produits ;
- Faire un couplage du procédé électrochimique avec un traitement biologique peut également être envisagé, afin d'augmenter l'efficacité du traitement, d'atteindre les objectifs de rejets spécifiés et de réduire les coûts de fonctionnement.

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1747–1755.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Ichou, Y.A., 2008. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres. *J. Hazard. Mater.* 152, 1054–1059.
- Battistuzzi Gavioli, G., 1993. Theoretical study of the electroreduction of halogenated aromatic compounds. Part 2.—Bromine and chlorine derivatives in different organic solvents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3931–3939.
- Bensadok, K., El Hanafi, N., Lopicque, F., 2011. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination* 280, 244–251.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 73, 627–637.
- Bonanni, A., Pumera, M., 2012. Electroactivity of graphene oxide on different substrates. *RSC Adv.* 2, 10575–10578.
- Brillas, E., Mart, C.A., 2011. Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization, and applications. John Wiley & Sons.
- Brillas, E., Sirés, I., 2015. Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: reactivity elucidation by mass spectrometry. *TrAC Trends Anal. Chem.* 70, 112–121.
- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631.
- Brown, M.A., De Vito, S.C., 1993. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23, 249–324.
- Cancer, I.A. for R. on, 1982. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans.
- Canizares, P., Dominguez, J.A., Rodrigo, M.A., Villasenor, J., Rodriguez, J., 1999. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3779–3785.
- Canizares, P., Sáez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2004. Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6629–6637.
- Carey, J.J., Christ Jr, C.S., Lowery, S.N., 1995. Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater.
- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *RvMP* 81, 109–162.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., Luo, S., 2011. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochem. Commun.* 13, 133–137.
- Chen, X., Chen, G., 2006. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48, 45–49.
- Chenini, H., Djebbar, K., Zendaoui, S.M., 2011. Removal of an Azo Dye (Orange G) by Various Methods in Homogenous Phase: Comparative Study. *Jordan J. Chem.* 146, 1–13.
- CHIMIE INDUSTRIELLE. 2ème édition - Jean-Pierre Scharff, Robert Perrin, n.d.
- Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B., 1982. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 98, 101–243.
- Comninellis, C., 1994a. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39, 1857–1862.
- Comninellis, C., 1994b. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, in: *Studies in Environmental Science*. Elsevier, pp. 77–102.
- Comninellis, C., De Battisti, A., 1996. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys.* 93, 673–679.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulis, I., Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.* 83, 769–776.
- Cooper, P., Green, B., 1995. Reed bed treatment systems for sewage treatment in the United Kingdom—The first 10 years' experience. *Water Sci. Technol.* 32, 317–327.
- Costentin, C., Robert, M., Savéant, J.-M., 2006a. Electron transfer and bond breaking: Recent advances. *Chem. Phys.* 324, 40–56.
- Costentin, C., Robert, M., Savéant, J.-M., 2006b. Electrochemical concerted proton and electron transfers. Potential-dependent rate constant, reorganization factors, proton tunneling and isotope effects. *J. Electroanal. Chem.* 588, 197–206.
- Costentin, C., Robert, M., Savéant, J.-M., 2003. Successive removal of chloride ions from organic polychloride pollutants. Mechanisms of reductive electrochemical elimination in aliphatic gem-polychlorides, α , β -polychloroalkenes, and α , β -polychloroalkanes in mildly protic medium. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10729–10739.
- Culp, S.J., Beland, F.A., Heflich, R.H., Benson, R.W., Blankenship, L.R., Webb, P.J., Mellick, P.W., Trotter, R.W., Shelton, S.D., Greenlees, K. u, 2002. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* 506, 55–63.
- Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J.N., Tissot, D., Striolo, P., 1996. Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environ. Pollut.* 92, 155–164.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Yaya-Beas, R.E., Van Lier, J.B., 2003. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme Microb. Technol.* 33, 942–951.
- Faouzi, M., Cañizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325–331.
- Feng, J., Johnson, D.C., 1991. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Titanium Substrates for Pure and Doped Lead Dioxide Films. *J. Electrochem. Soc.* 138, 3328.
- Feng, J., Johnson, D.C., Lowery, S.N., Carey, J.J., 1994. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Evolution of Ozone. *J. Electrochem. Soc.* 141, 2708.
- Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., Goncalves, I., 2004a. Electrochemical degradation of CI acid orange 7. *Dyes Pigments* 61, 287–296.
- Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., Goncalves, I., 2004b. Electrochemical degradation of CI acid orange 7. *Dyes Pigments* 61, 287–296.
- Floner, D., Geneste, F., 2007. Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area. *Electrochem. Commun.* 9, 2271–2275.
- Ganesh, R., Boardman, G.D., Michelsen, D., 1994. Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.* 28, 1367–1376.
- Gattrell, M., Kirk, D.W., 1990. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *Can. J. Chem. Eng.* 68, 997–1003.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2010. The rise of graphene, in: *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. World Scientific, pp. 11–19.
- Gibb, C., Satapanajaru, T., Comfort, S.D., Shea, P.J., 2004. Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron. *Chemosphere* 54, 841–848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.032>
- Gomes, L., Miwa, D.W., Malpass, G.R., Motheo, A.J., 2011. Electrochemical degradation of the dye reactive orange 16 using electrochemical flow-cell. *J. Braz. Chem. Soc.* 22, 1299–1306.
- Guivarch, E., 2004. *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.
- Guivarch, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.* 1, 165–168.
- Guo, S.-X., Zhao, S.-F., Bond, A.M., Zhang, J., 2012. Simplifying the evaluation of graphene modified electrode performance using rotating disk electrode voltammetry. *Langmuir* 28, 5275–5285.
- Hawkins, J.A., Mower, W.R., Nelson, E.W., 1985. Acute abdominal conditions in patients with leukemia. *Am. J. Surg.* 150, 739–742.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- He, J., Sáez, A.E., Ela, W.P., Betterton, E.A., Arnold, R.G., 2004. Destruction of Aqueous-Phase Carbon Tetrachloride in an Electrochemical Reactor with a Porous Cathode. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 913–923. <https://doi.org/10.1021/ie030591c>
- Heersche, H.B., Jarillo-Herrero, P., Oostinga, J.B., Vandersypen, L.M., Morpurgo, A.F., 2007. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* 446, 56–59.
- Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., 2011. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 9187–9193.
- Hrudey, S.E., n.d. Centre de collaboration nationale en santé environnementale 213.
- Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C., 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 46, 3573–3578.
- Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45, 2575–2594.
- Kapałka, A., Fóti, G., Comninellis, C., 2010. Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, in: *Electrochemistry for the Environment*. Springer, pp. 1–23.
- Kapałka, A., Fóti, G., Comninellis, C., 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry: formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 54, 2018–2023.
- Keane, M.A., 2005. A review of catalytic approaches to waste minimization: case study—liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1211–1222. <https://doi.org/10.1002/jctb.1325>
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination, Issues 1 and 2: First International Workshop between the Center for the Seawater Desalination Plant and the European Desalination Society* 238, 210–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.014>
- Khenifi, A., Bouberka, Z., Hamani, H., Illikti, H., Kameche, M., Derriche, Z., 2012. Decoloration of Orange G (OG) using electrochemical reduction. *Environ. Technol.* 33, 1081–1088.
- Kötz, R., Stucki, S., Carcer, B., 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 21, 14–20. <https://doi.org/10.1007/BF01103823>
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., Rennau, J., 1999. Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* 29, 859–866.
- Kumar, K., Margerum, D.W., 1987. Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid. *Inorg. Chem.* 26, 2706–2711.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Kuznetsov, A.M., German, E.D., Masliy, A.N., Korshin, G.V., 2004. A density functional study of dissociative electron transfer reactions with participation of halogenated methanes. *J. Electroanal. Chem.* 573, 315–325.
- Laine, D.F., Cheng, I.F., 2007. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. *Microchem. J.* 85, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.07.002>
- Lambert, S.D., Graham, N.J.D., Sollars, C.J., Fowler, G.D., 1997. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Water Sci. Technol.* 36, 173–180.
- Lederer, J., 1986. *Encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire tome II hygiène des aliments.* Nauwelaerts, Bruxelles.
- Levchuk, I., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2014. Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water. *Sci. Total Environ.* 476–477, 415–433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.037>
- Lietzke, M.H., n.d. A KINETIC MODEL FOR PREDICTING THE CONCENTRATIONS OF ACTIVE HALOGEN SPECIES IN CHLORINATED SALINE COOLING WATERS 13.
- Liu, L., Zhao, G., Wu, M., Lei, Y., Geng, R., 2009. Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. *J. Hazard. Mater.* 168, 179–186.
- Ma, X., Zhou, M., 2009. A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1544–1549.
- Madhavan, J., Grieser, F., Ashokkumar, M., 2010. Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. *Ultrason. Sonochem.* 17, 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.008>
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition. *J. Hazard. Mater.* 156, 170–177.
- Manahan, S.E., 1992. *Toxicological chemistry.* CRC Press.
- Marcus, R.A., 1964. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15, 155–196.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M.A., Comninellis, C., 2003. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150, D79.
- Martínez-Huitle, C.A., Andrade, L.S., 2011. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Quimica Nova* 34, 850–858.
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal. B Environ.* 87, 105–145.
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2008. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1998–2005.
- Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S., 2006a. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324–1340.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S., 2006b. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324–1340.
- Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sires, I., Scialdone, O., 2015. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 115, 13362–13407.
- Martins, M.A.M., Lima, N., Silvestre, A.J., Queiroz, M.J., 2003. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere* 52, 967–973.
- Méndez-Martínez, A.J., Dávila-Jiménez, M.M., Ornelas-Dávila, O., Elizalde-González, M.P., Arroyo-Abad, U., Sirés, I., Brillas, E., 2012. Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells. *Electrochimica Acta* 59, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.047>
- Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A., 2010. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination* 250, 573–577. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.026>
- Miller, L.L., Riekena, E., 1969. Electrochemical reduction of vinyl bromides. *J. Org. Chem.* 34, 3359–3362.
- MIOCQUE, M., COMBET, C., 1982. *Abrégé de chimie organique T.2 fonctions complexes molécules d'intérêt biologique*, 2ème. ed. Masson, Paris.
- Mohebbi, S., Eslami, S., 2015. Electrocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol using modified glassy carbon electrode by MWCNT in combination with unsymmetrical manganese (II) Schiff base complexes. *Mater. Res. Bull.* 66, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.055>
- Molina, J., Fernandez, J., Del Rio, A.I., Bonastre, J., Cases, F., 2012. Characterization of azo dyes on Pt and Pt/polyaniline/dispersed Pt electrodes. *Appl. Surf. Sci.* 258, 6246–6256.
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Ng, C., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M., 2002. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. *Bioresour. Technol.* 85, 131–135.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* 306, 666–669.
- Ögütveren, Ü.B., Törü, E., Koparal, S., 1999. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Res.* 33, 1851–1856.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Delée, W., 1999. Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.* 74, 1009–1018.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Orts, F., Del Río, A.I., Molina, J., Bonastre, J., Cases, F., 2018. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. *J. Electroanal. Chem.* 808, 387–394.
- Özcan, A., Şahin, Y., 2012. A novel approach for the selective determination of tryptophan in blood serum in the presence of tyrosine based on the electrochemical reduction of oxidation product of tryptophan formed in situ on graphite electrode. *Biosens. Bioelectron.* 31, 26–31.
- Panizza, M., 2010. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants, in: *Electrochemistry for the Environment*. Springer, pp. 25–54.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Panizza, M., Cerisola, G., 2008. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 153, 83–88.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Comninellis, Ch., 2001. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206–214. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00398-9)
- Panizza, M., Oturan, M.A., 2011. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta* 56, 7084–7087.
- Panizza, M., Zolezzi, M., Nicolella, C., 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.* 81, 225–232.
- Park, S., Ruoff, R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 4, 217–224.
- Pause, L., Robert, M., Saveant, J.-M., 2000. Reductive cleavage of carbon tetrachloride in a polar solvent. An example of a dissociative electron transfer with significant attractive interaction between the caged product fragments. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9829–9835.
- Pekakis, P.A., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 40, 1276–1286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.019>
- Pepió, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., 2011. Empirical models for the decoloration of dyes in an electrochemical batch cell. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 8965–8972.
- Perret, A., Haenni, W., Skinner, N., Tang, X.-M., Gandini, D., Comninellis, C., Correa, B., Foti, G., 1999. Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. *Diam. Relat. Mater.* 8, 820–823. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00280-5)
- Piya-Areetham, P., Shenchunthichai, K., Hunsom, M., 2006. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. *Water Res.* 40, 2857–2864.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Radjenovic, J., Sedlak, D.L., 2015. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11292–11302.
- Rajkumar, K., Muthukumar, M., 2012. Optimization of electro-oxidation process for the treatment of Reactive Orange 107 using response surface methodology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 148–160.
- Rao, A.N.S., Venkatarangaiyah, V.T., 2014. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 3197–3217.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Rocha, J.H.B., Solano, A.M.S., Fernandes, N.S., da Silva, D.R., Peralta-Hernandez, J.M., Martínez-Huitle, C.A., 2012. Electrochemical degradation of remazol red BR and novacron blue CD dyes using diamond electrode. *Electrocatalysis* 3, 1–12.
- Rodríguez, F.A., Mateo, M.N., Domínguez, R., Rivero, E.P., González, I., 2011. Electrochemical treatment of indigo carmine solutions via active chlorine in a FM01-LC reactor using DSA (Ti/IrO₂/SnO₂/Sb₂O₅) Electrodes. *ECS Trans.* 36, 529.
- Rolewicz, J., Comninellis, C., Plattner, E., Hinden, J., 1988. Caractérisation des électrodes de type DSA pour le dégagement de O₂—I. L'électrode Ti/IrO₂ □ Ta₂O₅. *Electrochimica Acta* 33, 573–580.
- Rouessac, V., Tuluc, P., Durand, J., 2004. Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity. *J. Membr. Sci.* 230, 49–59.
- Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M., 2011. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 82, 495–501.
- Salles, N.A., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Amrane, A., 2010. Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet. *J. Hazard. Mater.* 181, 617–623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.057>
- Sanecki, P.T., Skitał, P.M., 2007. The electroreduction of alkyl iodides and polyiodides: The kinetic model of EC (C) E and ECE-EC (C) E mechanisms with included transfer coefficient variability. *Electrochimica Acta* 52, 4675–4684.
- Santana, M.H., De Faria, L.A., Boodts, J.F., 2005. Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 50, 2017–2027.
- Saquib, M., Muneer, M., 2003. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes Pigments* 56, 37–49. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00101-8)
- Savéant, J.-M., 2000. Electron transfer, bond breaking and bond formation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Saveant, J.M., 1987. A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6788–6795.
- Sheng, K., Sun, Y., Li, C., Yuan, W., Shi, G., 2012. Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering. *Sci. Rep.* 2, 247.
- Shestakova, M., 2016. Ultrasound-assisted electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants by using novel Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. Lappeenranta University of Technology.
- Simond, O., Schaller, V., Comninellis, C., 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42, 2009–2012.
- Sirés, I., Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ. Int.* 40, 212–229.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8336–8367.
- Socrates, G., 2004. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons.
- Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* 48, 2127–2150.
- Stucki, S., Kötz, R., Carcer, B., Suter, W., 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.* 21, 99–104.
- Swadesh, J.K., 2000. HPLC: practical and industrial applications. CRC press.
- Trasatti, S., 1980. The electrode potential, in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Springer, pp. 45–81.
- Tsuda, S., Matsusaka, N., Madarame, H., Ueno, S., Susa, N., Ishida, K., Kawamura, N., Sekihashi, K., Sasaki, Y.F., 2000. The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 465, 11–26.
- Vainio, H., Hemminki, K., Wilbourn, J., 1985. Data on the carcinogenicity of chemicals in the IARC Monographs programme. *Carcinogenesis* 6, 1653–1665.
- Wabner, D., Grambow, C., 1985. Reactive intermediates during oxidation of water lead dioxide and platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 195, 95–108.
- Wales, D.S., Hobson, D.K., Willmott, N.J., 1998. DYES AND MICROBES; COLOUR AT ION OR DECOLOURATION? *Ecotext. Sustain. Dev.* 289.
- Wallace, T.H., 2001. Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds (PhD Thesis). Virginia Tech.
- Wang, J., Blowers, P., Farrell, J., 2004. Understanding reduction of carbon tetrachloride at nickel surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1576–1581.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Warde, U., Sekar, N., 2017. NLOphoric mono-azo dyes with negative solvatochromism and in-built ES IPT unit from ethyl 1, 3-dihydroxy-2-naphthoate: Estimation of excited state dipole moment and pH study. *Dyes Pigments* 137, 384–394.
- Wenten, I.G., Ganesha, J., 1996. Ultrafiltration in water treatment and its evaluation as pre-treatment for reverse osmosis system. *Inst. Teknol. Bdg.*
- Winnacker, K., Küchler, L., Zundel, A., 1968. *Traité de chimie appliquée. (10 Vol.) Tome 7 : Chimie organique. Troisième partie : Les colorants organiques. L'impression et la teinture. Les corps tensio-actifs. Les terpènes. La colophane et le camphre. Les matières plastiques. Les élastomères naturels et synthétiques. Les silicones. Les fibres chimiques.* Editions Eyrolles, PARIS.
- Xu, X.-R., Li, X.-Z., 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep. Purif. Technol.* 72, 105–111.
- Yoshida, Y., Ogata, S., Nakamatsu, S., Shimamune, T., Kikawa, K., Inoue, H., Iwakura, C., 1999. Decoloration of azo dye using atomic hydrogen permeating through a Pt-modified palladized Pd sheet electrode. *Electrochimica Acta* 45, 409–414.
- Zee, F.P. van der, 2002. *Anaerobic azo dye reduction. s.n.], S.l.*
- Zhou, M., Särkkä, H., Sillanpää, M., 2011. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 78, 290–297.
- Zhou, T., Chen, F., Tang, C., Bai, H., Zhang, Q., Deng, H., Fu, Q., 2011. The preparation of high performance and conductive poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Compos. Sci. Technol.* 71, 1266–1270.
- Zollinger, H., 1987. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments.* VCH.



Electrochemical degradation of Orange G in K_2SO_4 and KCl medium

Hanene Hamous, Aicha Khenifi[†], Zohra Bouberka, Zoubir Derriche

Physical and chemical Laboratory of materials, catalysis and environment (LPCMCE), University of sciences and technology of Oran Mohamed Boudiaf USTOMB 1505 Oran, Algeria

ABSTRACT

In this work, a detailed study on the electrochemical degradation of an azo dye, Orange G is performed using a platinum electrode. Indeed, the influence of the dye concentration (50-150 mg/L), the pH of the medium and the density of the electric current is studied on the rate of discoloration, the rate of mineralization, the efficiency of the electric current and the energy consumption. The UV-visible spectra of OG plotted against the degradation time show the decrease of the intensity of the characteristic dye peaks. In an environment rich in chlorides, all peaks disappear after 15 min of degradation. However, the peaks at wavelengths of 200 and 290 nm appeared after one hour of treatment. In K_2SO_4 , the eliminated percentages are respectively 46, 54 and 61% for wavelengths of 245, 330 and 480 nm. This suggests that the degradation mechanisms in K_2SO_4 and KCl environments are not the same. In the middle rich in chlorides, the eliminated percentage of OG did not seem to be affected by the concentrations increase. These results confirm the hypothesis that electrochemical oxidation process is very favorable for concentrated pollutants discharge.

Keywords: COD, Electrochemical degradation, Orange G, Platinum electrode, Wastewater treatment

1. Introduction

Nowadays, electrochemical methods of water treatment are very important because of their high efficiency, their ease of handling and low cost [1-3]. Several studies have shown the reliability of electrochemical techniques for treating synthetic industrial discharges containing several compounds. The results of their research enabled the determination of the experimental conditions necessary to remove of organic matter from the actual effluents [4-6]. Despite the advantages outlined above, some deficiencies persist, limiting the use of these electrochemical methods in the treatment of industrial discharges. Examples of these negative points include the resistance of the anode material to degradation (corrosion), its high cost and the low efficiency of the current [7, 8]. In conclusion, an extensive research needs to be done to determine several key parameters such as: the effect of pH, the type of pollutant, its conductivity and concentration, and the design of the electrochemical reactor (anode material, electrode arrangement, appearance adverse reactions [9].

Platinum is among the most used materials in electrochemistry.

Its good chemical resistance to corrosion as well as its stability even in highly aggressive media has encouraged its use in the electrochemical degradation of pollutants. The results presented by different researchers, showed a very interesting electrocatalytic activity in this field [10, 11]. As is known, Pt has strong dehalogenation ability [12], which is helpful to the degradation of halogen aromatic hydrocarbons. However, the disadvantage of Pt is its relatively low oxygen evolution potential (ca. 1.2 V). Tabbara et al. [13], have studied the discoloration of Eosin Y and Rose Bengal by indirect anodic oxidation by employing boron doped diamond (BDD) and Pt electrodes. The discoloration at BDD electrode in presence of KCl is similar to that at Pt electrode, since oxidation of chloride occurred at the 2 types of electrodes [13]. Electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum anode and Na_2SO_4 was realized. After 60 min of electrolysis, complete degradation of dyes was reached (COD value below 30 mg/L O_2) [14]. There is much work on dye degradation [15, 16]. However, there is no available report on the electrochemical degradation of OG using a platinum electrode.

In this study, the anodic oxidation of OG using the platinum



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Copyright © 2020 Korean Society of Environmental Engineers

Received April 25, 2019 Accepted August 11, 2019

[†] Corresponding author

Email: khenifi_aicha2000@yahoo.fr

Tel: +002-13-55-927-7198

ORCID: 0000-0001-8263-408X

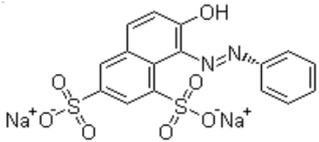
anode is investigated in order to analyze the efficiency of anodic oxidation of OG under different operating conditions. The influence of pH, current density and dye concentration on discoloration, degradation rate, mineralization, current efficiency and energy consumption is examined.

2. Experimental

2.1. Reagents and Chemicals

The dye used in this study Orange G (OG) is provided by Across Organics (Table 1). All the other reagents such as anhydrous K_2SO_4 , KCl NaOH and H_2SO_4 are of analytical grade with purity level > 98% from Sigma–Aldrich and Merck.

Table 1. Physico-chemical Properties of Orange G

Usual and commercial name	Orange G
Chemical structure	
Molar mass	452,38 g. mol ⁻¹
Chemical formula	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂
Solubility in water character	5 g/100 mL (20°C) Acide
Melting point (°C)	141
$\lambda_{max(nm)}$	475
Use	Textile and dye in bacteriology

2.2. Procedures and Equipment

The electrochemical experiments were conducted at room temperature in a one-compartment electrochemical cell. To suppress the influence of mass transfer rate of pollutants to the electrodes on the removal efficiency, high mixing was provided with a magnetic stirrer. The cell contained two parallel planar electrodes with an inter-electrode distance of 10 mm, using platinum electrode as anode (10 mm²) and Platinum wire as cathode (Fig. 1). The anode potential was monitored during the runs using a reference electrode (saturated Ag/AgCl) connected to the working electrode. All degradations were carried out under galvanostatic conditions by the galvanostat (Radiometer analytical PGZ 301), for a volume of 100 mL of wastewater in 0.1 M K_2SO_4 or KCl inside a standard three-electrode cell at room temperature. The degradation started as soon as the electricity was switched on and the current was set at the desired value. The pH variation was recorded by a pH meter (HANNA HI 8521). The samples were taken at given time intervals for analysis.

The UV-Vis spectra of OG were recorded in 200-800 nm range using the UV-Vis spectrophotometer (Specord 210 Analytik Jena). The decolorization ratio was calculated by the change of absorbance using the following formula:

$$\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

Where A_0 and A_t are the absorbance of OG at the initial and given time t , respectively.

The specific energy consumption (E_c , in kWhm⁻³) was calculated as follows,

$$E_c = \frac{U \times I \times t}{3600 \times V} \quad (2)$$

Where, U is the average cell voltage (V), I the current (A), t the treatment time (s) and V the volume of the treated wastewater (L).

The Chemical Oxygen Demand (COD) was determined by oxidation with dichromate following the standard methods. Before the analysis of COD, samples were diluted (1:4) to maintain the concentration of chlorides below 2 g.L⁻¹.

The general current efficiency (GCE) was determined using the relation:

$$GCE = \frac{(COD_0 - COD_t) \times F \times V}{8 \times I \times t} \quad (3)$$

where, COD_0 and COD_t are the chemical oxygen demand at initial and given time t (in g O₂ L⁻¹), respectively, F the Faraday constant, and other parameters are stated the same as above. GCE is defined as the ratio of current used in oxidizing pollutants to the total current in the circuit. The performance of all the treatment processes was followed by the analysis of colour and COD at different time intervals, up to 240 min.

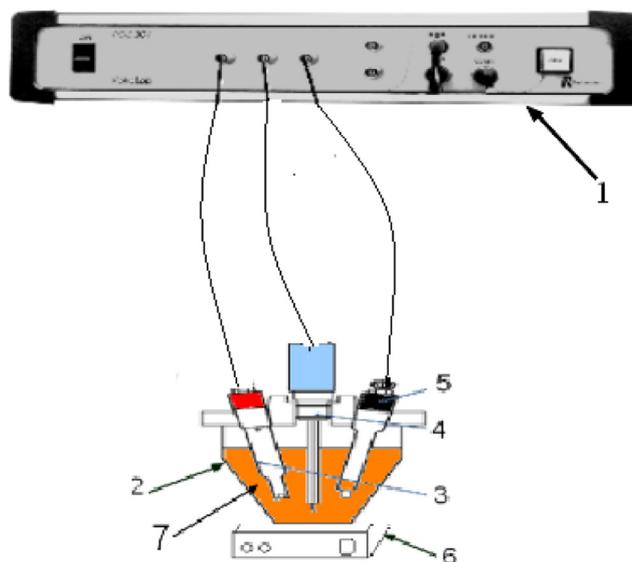


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical reactor.

1: Radiometer analytical PGZ 301; 2: one-compartment electrochemical cell; 3: platinum anode 4: saturated Ag/AgCl reference electrode; 5: platinum cathode; 6: magnetic stirrer; 7: OG solution.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of Current Density

The experimental UV-visible spectrum of Orange G (50 mg.L⁻¹) (Fig. 2) shows that it consists of 4 bands of variable intensities located at 220, 245, 330 and 475 nm, respectively. Indeed, the researchers explained the characteristic bands of orange G as follows: The band centred at 330 nm absorbing relatively at high energy, is attributed to HOMO-7 → LUMO transition which derives from π - π^* transition between π system of naphthalene ring, the SO₃ groups and the π^* system of the -N=N- azo link as discussed previously elsewhere [17]. In contrast, the strong band centered at 475 nm absorbing relatively at low energy, is assigned to the HOMO-1 → LUMO (71%) and HOMO-2 → LUMO+1 (17%) electronic transitions. The LUMO is principally the π^* system of -N=N- azo link, while the HOMO and HOMO-1 are mainly localized on SO₃ groups. It is noteworthy to mention that chemical structure

of this dye is composed of a conjugated system allowing a more increasing intensity of these transitions, producing thus, the colour of this system. Moreover, natural band analysis indicates that molecular orbital are mainly composed of π atomic orbital, so, the electronic transitions are mainly derived from the contribution of π - π^* bands [17, 18].

The current density is an important variable in electrochemical processes. The comparison between the UV - visible spectra of the dye before and after treatment shows the decrease in the absorption peaks intensities at 245, 330 and 475 nm with current density (Fig. 2).

During this time, the colour of the OG solution changed from orange to almost colourless.

The plot of the percentage of OG removed at the characteristic wavelengths (245, 330 and 480 nm) and that of COD (Fig. 3) removed following the electric current density, confirms the results mentioned above. In K₂SO₄, the electric current density has no influence on the peak at 245 nm. In contrast, the best removal was obtained at 100 mA/Cm² for the peaks located at 330 and 480 nm. In the

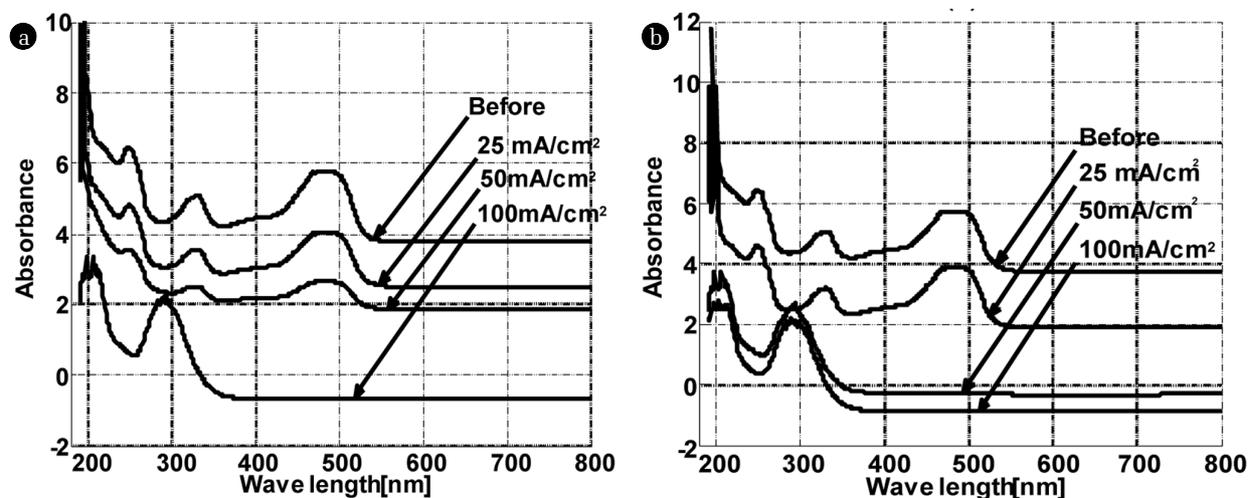


Fig. 2. Influence of current density on the UV-Visible spectra of OG (50mg/L) after 4 h of treatment in (a) K₂SO₄ and (b) KCl.

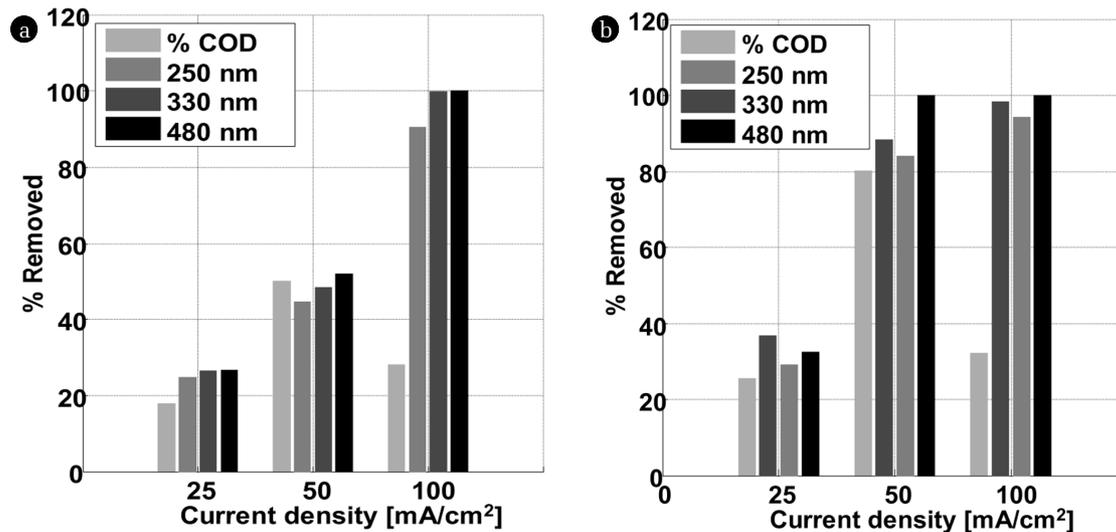


Fig. 3. Percentage of COD and OG removed at 245, 330 and 480 nm function of current density after 4 h of treatment in (a) K₂SO₄ and (b) KCl.

middle rich in chlorides, the total elimination of the three peaks (245, 330 and 480 nm) starts from 50 mA/Cm², the best results were also recorded for 100 mA/Cm². Based on these results, one can deduce that the colour disappearance is closely related to the peaks disappearance at 330 and 475 nm. These results are in agreement with those of Yoshida and co-workers relative to the decoloration of an azo dye on a palladium electrode [19]. The colour of OG originates from double bonds associated with an azo group (N = N) [20]. The peak around 245 nm is attributed to the aromatic rings and the unsaturated groups in the molecule of the dye. All these findings suggest that the unsaturated bonds are conjugated and broken; the molecule of Orange G may be divided into small molecules after electrochemical oxidation. Besides, the appearance of a new peak at 290 nm after electrochemical degradation was noticed for 100 mA/Cm² and 50 mA/Cm² in K₂SO₄ and KCl, respectively.

These results are confirmed by measurement of COD removed depending on the intensity of the current used (Fig. 3). By increasing the electric current density from 25 to 100 mA/cm², the percentage of COD removed in K₂SO₄ and KCl increases from 17 to 28% and from 25 to 32%, respectively. The best results were obtained for 50 mA/cm² of current density. The percentages of COD eliminated, are 50 and 80% in K₂SO₄ and KCl, respectively. These results are in agreement with the literature; some researchers in the field found that the percentage of COD eliminated, increases in the presence of chloride ions [21]. Panizza found that the electric current density increases until it reaches a certain value, called the limiting current density. The percentage of removed COD does not increase because of the mass transfer limitation [22]. Beyond this value, the electricity supplied to the system does no longer serve to oxidize the dye. Nevertheless, it produces oxygen gas. On the other hand, the formation of polymeric products is favored by high current densities making the removal of COD difficult.

3.2. Effect of pH on the Degradation of Orange G

The pH is an important factor for release treatments. In the anodic oxidation, there are several works on the influence of pH. Unfortunately, results differ from a search to another because of the difference in the working conditions (electrode material and pollutant) [23]. Fig. S1 shows the variation of the percentage of OG removed at 480 nm with the pH in absence and presence of chloride ions. For a dye concentration of 50 mg/L, a current density of 50 mA/cm² and a treatment time of 4 h, the percentage of dye removed is almost identical regardless the initial pH of the solution. Similarly, the potential of the electrochemical cell does not change with pH. It is known in electrochemistry that the redox potential of the majority of organic products is affected by the change solution pH. In most cases, the efficiency of oxidation is higher in acidic media. This is not the case in this study. The reason may be that OG is a kind of conjugated azo compounds containing benzene ring. This may be the same reason which leads to little dependence between electrochemical oxidation of OG and the pH value of the medium. Wu and al. [21] for degradation of MB onto BDD in chloride mediated and chloride free water observed similar trend. Zhou et al. [24] compared the electrochemical degradation of a model azo dye of methyl orange on the mixed metal

oxide (MMO) and boron-doped diamond (BDD) electrode in Na₂SO₄ and NaCl. They confirmed that the effect of pH on the decolorization on BDD was not significant, which was in agreement with others' observation on orange II oxidation on BDD electrode [24]. This indicates that the degradation of Orange G on a platinum electrode is feasible in a wide pH range. It would be, therefore, useless to adjust it for a possible application of the method in the industry.

3.3. Degradation Kinetics of Orange G

The degradation kinetics of Orange G on a platinum electrode is followed by the analysis of UV-visible and COD in two different media: Firstly in non-chloride medium (K₂SO₄) and secondly in the presence of chloride ions (KCl) for OG concentration of 50 mg/L, a current density of 50 mA/cm² and 4 h of treatment time.

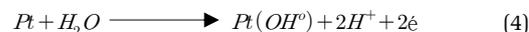
The UV-visible spectra of OG plotted against the degradation time show the decrease of the intensity of the characteristic peaks of dye with time. In the middle rich in chlorides, all peaks disappear after 15 min of degradation. In addition to this, we note the appearance of two new peaks at 200 and 290 nm after one hour of treatment (Fig. S2). This suggests that there is a possibility of formation of other products. The dye removal percentages at characteristics wavelengths (245, 330 and 480 nm) are 100, 90 and 83%, respectively

In K₂SO₄, the eliminated percentage increases with the increase of the treatment time for the three characteristic wavelengths of the dye without reaching equilibrium. After 4 h of treatment, the percentages eliminated are, respectively 46, 54 and 61% for wavelengths of 245, 330 and 480 nm (Fig. 4).

The results presented previously are confirmed by measurement of COD eliminated percentage according to time (Fig. 5). In effect, after 2 h of treatment, 31% in K₂SO₄ and 68% in KCl are eliminated. These results are in agreement with those of Panizza et al. [25], who found that the electrochemical oxidation of the methyl blue by Ti / TiRuO₂ electrode in the presence of NaCl electrolyte allowed fast mineralization compared to that made in absence of chlorides ions [25]. After 4 h of treatment, the percentage of eliminated COD reaches 50% in K₂SO₄ and 80% in KCl. This can be explained by the accumulation of carboxylic acids as final products [26].

The electrochemical degradation mechanism on a platinum electrode is essentially due to:

1. Free radicals produced by oxidation of water (direct oxidation) [9]:



A high decolorization efficiency, but with very low decontamination, is a result of the nature of Pt electrode, which is an active anode that accumulates small quantity of physisorbed Pt(OH[•]) on its surface during water discharge. This behaviour is found for most dyes given in the literature [27], indicating that Pt anodes are efficient electrocatalytic materials when it comes to removing color, but without a satisfactory organic matter removal. However, the poor oxidation action of Pt(OH[•]) in sulphate or acidic media can be enhanced, in some cases, by using NaCl as supporting electrolytes or by adding a known amount of NaCl to the solution [28]. This gave much better performance due to the additional oxidation of organics with active chlorine species [29].

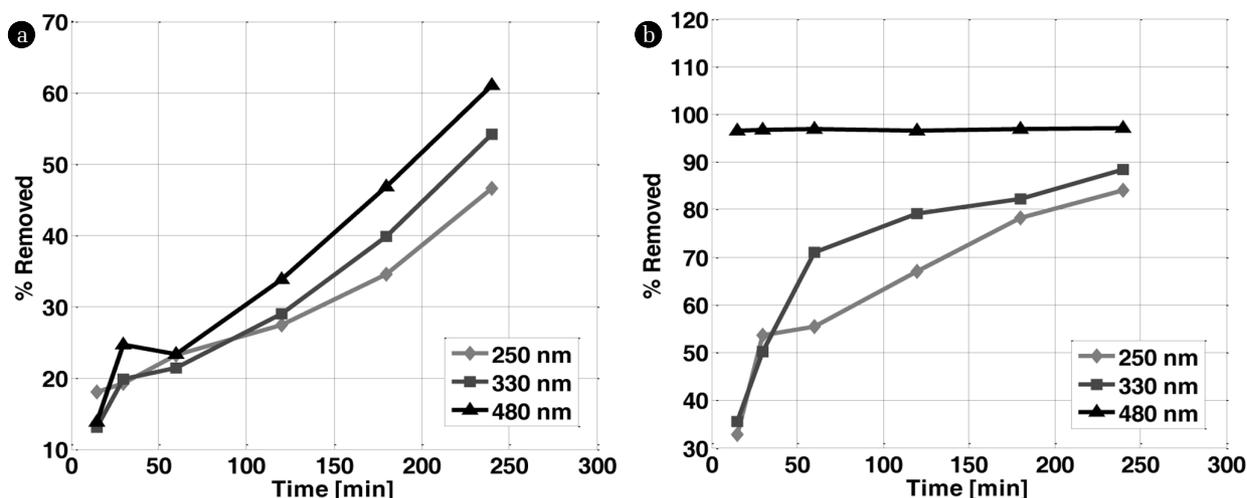


Fig. 4. Percentage of OG removed as function of time in (a) K_2SO_4 and (b) KCl.

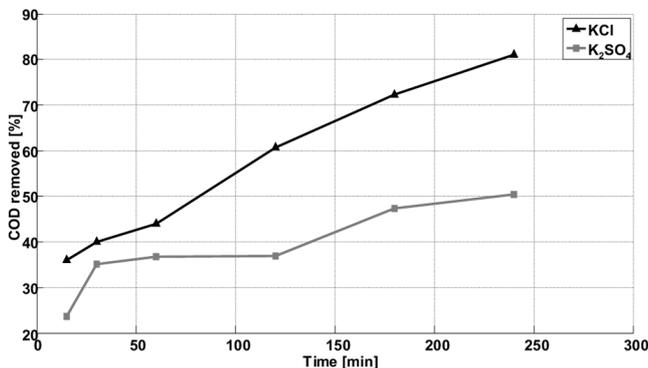
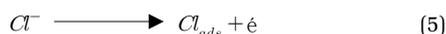


Fig. 5. Percentage of COD eliminated function of time in K_2SO_4 and KCl.

2. Indirect oxidation in the presence of chloride ions made by the chlorine active species ($HClO$ and Cl_2) generated by the following reactions [30]:



Regarding the anode material, its non-active or active nature is an important parameter that determines the predominant category of oxidants produced during the electrolysis of chloride solutions. Non-active anodes like BDD are not useful for indirect electro oxidation with active chlorine since they form largely ROS and other oxidants like peroxodisulfate, peroxodicarbonate or peroxodiphosphate [9], avoiding a good active chlorine species generation. Conversely, active anodes have much higher electrocatalytic power for oxidizing chloride ion than for generating ROS, as found for DSA-type [31], Pt [32] and graphite electrodes [33]. Once the species of active chlorine are transferred in solution, they provoke a series of reactions and accelerate the process of degradation. Thus, the

electrochemical oxidation of OG is improved by both action of oxidizing specie: the free active radicals and chlorine one. Besides, because of the big concentration of the chloride ions in industrial wastewater this technique can be promising for the treatment of the colourful releases.

In the literature, the kinetics of electrochemical oxidation of most dyes follows the pseudo first order [30, 34].

$$\frac{dc}{dt} = -k_{ods} \times C \quad (8)$$

Where C is the concentration of dye in mg/L and k_{ods} the apparent rate constant of the reaction.

In this work, the kinetic's degradation of Orange G at different concentration (50, 75 and 100 mg/L) using a current density of 50 mA/cm² in the presence and absence of chloride ions seems to follow the pseudo first order except for the concentration of 100 mg/L in KCl. The results are shown in Fig. S3. The values obtained for the pseudo first-order kinetic constants at different concentrations are summarized in Table 2. In K_2SO_4 medium, the pseudo first order rate constant is the same for the three concentration of OG (50, 75 and 100 mg/L). This very low decolorization efficiency in K_2SO_4 is a result of the nature of Pt electrode, which is an active anode that accumulates small quantity of physisorbed $Pt(OH)^+$ on its surface during water discharge. This behaviour is found for most dyes which are given in the literature [27]. However, the poor oxidation action of $Pt(OH)^+$ in sulphate media can be enhanced, by using KCl as supporting electrolyte, which gave much better performance due to the additional oxidation of organics with active chlorine species [28, 29].

As it is explained previously, the degradation of dyes in the presence of chloride ions is made by the simultaneous action of direct and indirect oxidation. The indirect role of the oxidation by the active species of chlorine ions can be estimated using the following formula [24]:

$$f = \frac{k_{obs2}}{k_{obs1}} - 1 \quad (9)$$

Table 2. Kinetic Modeling Results of Orange G Degradation in K₂SO₄ and KCl Media

	[OG] (mg/L)	kobv (S ⁻¹)	f	R ²
K ₂ SO ₄	50	6 x 10 ⁻⁵	-	0.98
	75	7 x 10 ⁻⁵	-	0.95
	100	7 x 10 ⁻⁵	-	0.97
KCl	50	3.4 x 10 ⁻³	55.67	0.98
	75	6 x 10 ⁻⁴	8.57	0.98
	100	-	-	0.57

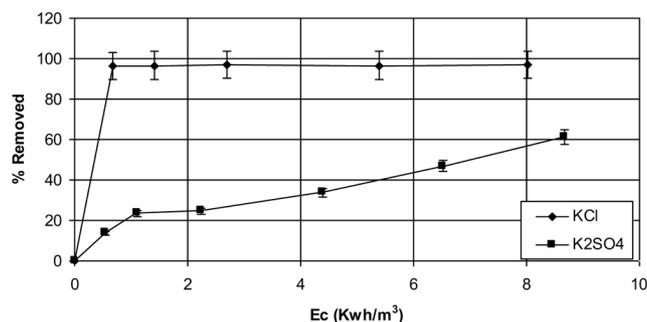
Where kobs₁ and kobs₂ are the apparent rate constants for the electrochemical degradation of Orange G in KCl and K₂SO₄, respectively. The results are shown in Table 2.

The presence of chloride ions in solution greatly improves the rate degradation of Orange G. Comparison between kinetic constants demonstrates this behavior. It is clear that under these conditions, the role of indirect oxidation exceeds 55 times that of the direct oxidation for 50 mg/L of OG concentration. Zhou and co-workers found a factor of 73.3 for the oxidation of orange II on a BDD electrode [24]. It is observed from the results (Table 2) that the rate constants of OG degradation in KCl medium, decreased with the increase in initial OG concentration. These can be explained in terms of diffusion control, assuming that mineralization occurred on the electrode surface mediated by OCl⁻ ions. At low initial concentrations, the electrochemical reaction is faster than the diffusion. When the initial concentration increases, more organic molecules are transferred to the surface of electrode and the amount of dye reduction is increased. The OCl⁻ ions that are generated are limiting in this case, and the degradation efficiency would decrease with increased initial concentration of the dye [9]. Unfortunately, when the concentration of the dye reached 100 mg/L in KCl medium, the pseudo first order is inappropriate to pose the degradation results. On the other hand, the pseudo-second order kinetic model ((1/A0)-(1/At) vs. time) in the KCl show suitable linearity compared to pseudo-first order model. The coefficient of pseudo-second order was about 2.01 x 10⁻⁴ l/mol x vS (R² = 0.98).

3.4. Influence of the Electrical Energy

3.4.1. In KCl and K₂SO₄ media

The display of the eliminated percentage at 480 nm taking into account the consumption of electrical energy, shows clearly that the environment chlorinates is more effective than the sulphate one (Fig. 6). For example, for an electrical energy equal to 1.4 KWh/m³, the eliminated percentage is 24% in K₂SO₄ and 97% in KCl. For the same conditions, the total elimination of OG at 480 nm in the presence of chloride ions is instantaneous. Whereas in the presence of K₂SO₄, the eliminated percentage increases with time to reach 60% after 4 h of reaction. The electrical energy consumption increases with time. Fig. 6 shows clearly that the experiment consumes more electrical energy in absence of chloride. Indeed, all the dye is eliminated in the KCl medium for a consumption of 0.5 kWh/m³ against 10 kWh/m³ for reaching 60% in free chlorine environment.

**Fig. 6.** Percentage of OG eliminated at 480 nm as function of the electric power consumption in K₂SO₄ and KCl.

3.4.2. Influence of OG concentration

Since the concentration of dye in the industrial waste varies from one period to another, it is necessary to study the variation in the efficiency of electrochemical oxidation treatment depending on the concentration of dye.

During electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants, a parallel evolution reaction of oxygen still occurs causing a decrease in the efficiency of electrochemical oxidation of the considered pollutant. In Table 3, are listed the Orange G degradation data at different concentrations using the same operating conditions. When OG concentration increases from 50 to 75 mg/L, the eliminated percentage increases from 60 to 68.35%. Then, it decreases for a higher OG concentration (100 mg/L) to reach 65% in K₂SO₄. In mid-rich chlorides, the eliminated percentage of OG does not seem to be affected by the concentrations increase. In addition, the percentage of removed COD increases to reach 90% for 100 mg/L. These results confirm the hypothesis given by several researchers who assert that the electrochemical oxidation process is very favorable for concentrated pollutants discharges [24].

Table 3. Electrochemical Degradation Parameters of Orange G at Different Concentrations in K₂SO₄ and KCl Media

	K ₂ SO ₄			KCl		
[OG] (mg/L)	50	75	100	50	75	100
% Removed at 480 nm	61.02	68.35	64.68	97	100	100
% COD removed	50.38	50.48	50.00	81.02	83.25	90.15
GCE	0.1	0.11	0.3	0.21	0.21	0.75

The GCE efficiency is closely related to the COD. By increasing the concentration of the dye, the GCE also increases in both media. So, the treatment of concentrated dye discharges leads to a large mineralization of treated products. This can be explained by the fact that a high concentration of dye in solution decreases the limitation caused by the mass transfer of dye to the surface of the electrode and facilitates its oxidation.

The percentage of removed OG increases with the increase of electric power consumption (Fig. 6). For a concentration of 50 mg/L, a consumption of 0.5 KWh/m³ is sufficient to eliminate all OG from the solution. To achieve the same percentage, it took 9 kWh/m³ for a concentration of 75 mg/L. This amount of electricity

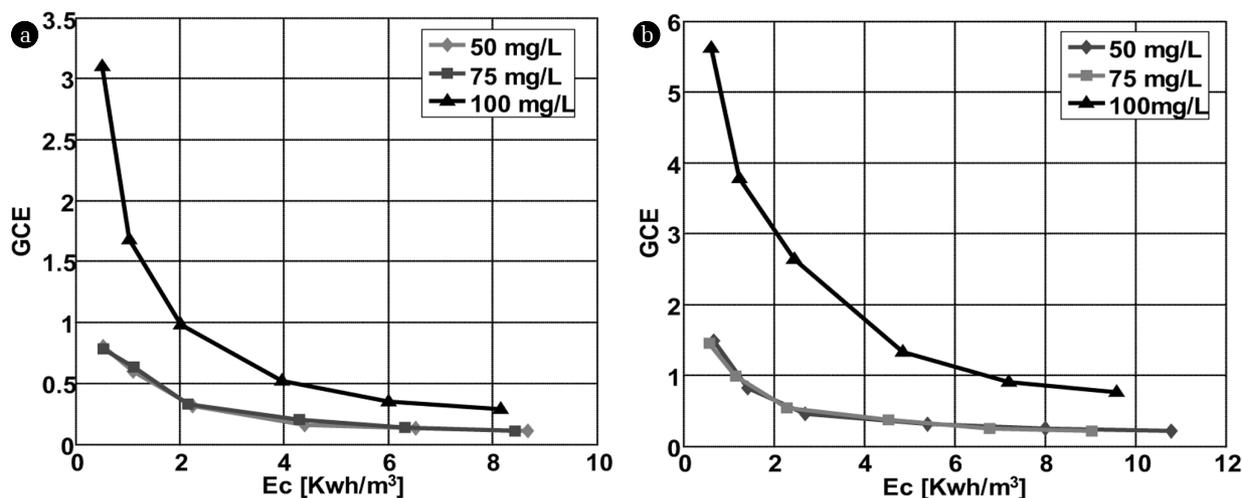


Fig. 7. Variation of GCE with electrical energy at different concentration of OG in KCl and K₂SO₄.

consumed causes the removal of 90% of dye at a concentration of 100 mg/L.

The percentage of removed COD increases with increasing OG concentration (Fig. S4). At the beginning of the reaction, the dye concentration does not affect much the percentage of removed COD. By increasing the amount of electricity to 2.7 kWh/m³, the percentage of removed COD increases from 44 to 80% for concentrations of 50 and 100 mg/L, respectively. A quantity of 10.7 kWh/m³ electricity gives 80% of removed COD for all the concentrations tested in this work. This proves that the electrochemical degradation of Orange G on a platinum electrode is very effective even for highly loaded dyes discharge.

In Fig. 7, are presented the GCE variations with the consumption of electrical energy for the three dye concentrations in KCl. The curves are identical in shape; the electric power efficiency decreases with increase in electric power consumption. In chloride middle, the process is effective even for high OG concentrations. The efficiency with electric current is the same for both media with or without chlorides for concentrations of 50 and 75 mg/L. When the dye concentration reached 100 mg/L, this efficiency reached 5.61 in the chloride medium against 3.1 in K₂SO₄ medium. This is related to the percentage of removed COD, which is important in chloride medium.

4. Conclusions

The main conclusions of this work can be summarized in the following points:

- Platinum-anodic oxidation can be successfully used to remove completely all the colour and COD, considering the specific operating conditions (current density, pH and OG concentration).
- The comparison of the UV - visible spectra of OG before and after electrochemical oxidation shows the decrease in the intensities of the absorption peaks at 245, 330 and 475 nm with current density. The best results are obtained for 50 mA/Cm² of current density.

- The degradation of Orange G on a platinum electrode is feasible in a wide pH range, so it would be useless to adjust it for a possible application of the method in the industry.
- The UV-visible spectra of OG as a function of degradation time suggest that the degradation mechanisms in K₂SO₄ and KCl medium are not the same.
- The presence of chloride ions in solution greatly improves the rate degradation of Orange G. The comparison between kinetic constants demonstrates this behavior.
- The kinetics degradation of Orange G at different concentration (50, 75 and 100 mg/L) in the presence and the absence of chloride ions seems to follow the pseudo-first order except for the concentration of 100 mg/L in KCl which follow pseudo second order.
- The role of indirect oxidation exceeds 55 times that of the direct oxidation for a 50 mg/L of OG concentration.
- The experiment consumes more electrical energy in absence of chloride. Indeed all of the dye is eliminated in the KCl medium for a consumption of 0.5 kWh/m³ against 10 kWh/m³ for reaching 60% in free chlorine environment.
- In mid -rich chlorides, the eliminated percentage of OG does not seem to be affected by the concentration's increase. In addition, the percentage of removed COD increases to rich 90% for 100 mg/L.
- By increasing the concentration of the dye, the GCE also increases in both media. So the treatment of concentrated dye discharges leads to a large mineralization of treated products.

Further experiments are in progress in order to demonstrate the applicability of electrochemical technologies for removing dyes contamination from real effluents using electrodes synthesized in laboratory.

Acknowledgement

The Algerian CNEPRU PROGRAM E01920140015 supports this work (identification and elimination of pollutant by electrochemical process).

References

1. Comninellis C, Chen G. *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer; 2010.
2. Rao ANS, Venkatarangiah VT. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014;21:3197-3217.
3. Cañizares P, Paz R, Sáez C, Rodrigo MA. Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes. *J. Environ. Manage.* 2009;90:410-420.
4. Martínez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006;35:1324-1340.
5. Sires I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes Today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014;21:8336-8367.
6. Brillas E, Sires I. Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.* 2015;70:112-121.
7. Anglada Á, Urriaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009;84:1747-1755.
8. Martínez-Huitle CA, Andrade LS. Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances. *Quim. Nova.* 2011;34:850-858.
9. Martínez-Huitle CA, Rodrigo MA, Sires I, Scialdone OA. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: Critical review. *Chem. Rev.* 2015;115:13362-13407.
10. Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B.* 2009;87:105-145.
11. Panizza M. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In: Comninellis C, Chen G, eds. *Electrochemistry for the Environment*. Berlin: Springer science; 2010. p. 25-54.
12. Liu L, Zhao G, Wu M, Lei Y, Geng R. Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. *J. Hazard. Mater.* 2009;168:179-186.
13. Tabarra MA, Mallah HA, El Jamal MM. Anodic oxidation of anionic Xanthene dyes at Pt and BDD electrodes. *J. Chem. Technol. Metal.* 2014;49:247-253.
14. Chatzisyameon E, Xekoukoulotakis NP, Coz A, Kalogerakis N, Mantzavino DJ. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Hazard. Mater.* 2006;137:998-1007.
15. Xu XR, Li XZ. Degradation of azo dye orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep. Purif. Technol.* 2010;72:105-111.
16. Madhavan J, Grieser F, Ashokkumar M. Degradation of orange-G by advanced oxidation. *Ultrason. Sonochem.* 2010;17:338-343.
17. Chenini H, Djebbar K, Zendaoui SM, Sehili T, Zouchoune B. Removal of an Azo Dye (Orange G) by various Methods in homogenous phase. Comparative study. *Jordan J. Chem.* 2011;6:307-319.
18. Khenifi A, Boubberka Z, Hamani H, Illikti H, Kameche M, Derriche Z. Decoloration of orange G (OG) using electrochemical reduction. *Environ. Technol.* 2012;33:1081-1088.
19. Yoshida Y, Ogata S, Nakamatsu S, et al. Decoloration of azo dye using atomic hydrogen permeating through a Pt-modified palladized Pd sheet electrode. *Electrochim. Acta.* 1999;45:409-414.
20. Fernandes A, Morao A, Magrinho M, Lopes A, Goncalves I. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes Pigm.* 2004;61:287-296.
21. Wu M, Zhao G, Li M, Liu L, Li D. Graphene oxide wrapped melamine sponge as an efficient and recoverable adsorbent for Pb(II) removal from fly ash leachate. *J. Hazard. Mater.* 2009;163:26-34.
22. Panizza M, Michaud PA, Cerisola G, Comninellis Ch. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2001;507:206-214.
23. Chen X, Chen G. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 2006;48:45-49.
24. Zhou M, Sarkka H, Sillanpaa M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 2011;78:290-297.
25. Panizza M, Zolezzi M, Nicoletta C. Biological and electrochemical oxidation of Naphtalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006;81:225-232.
27. Faouzi M, Cañizares P, Gadri A, et al. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochim. Acta.* 2006;52:325-331
28. Molina J, Fernandez J, del Rio AI, Bonastre J, Cases F. Characterization of azo dyes on Pt and Pt/polyaniline/dispersed Pt electrodes. *Appl. Surf. Sci.* 2011;258:6246-6256.
29. Sales Solano AM, Rocha JHB, Fernandes NS, Da Silva DR, Martinez-Huitle CA. Direct and indirect electrochemical oxidation process for decolourisation treatment of synthetic wastewaters containing dye. *Oxid. Commun.* 2011;34:218-229.
30. Pepio M, Gutierrez-Bouzan MC. Empirical models for the decoloration of dyes in an electrochemical batch cell. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50:8965-8972.
31. Ma XJ, Zhou MH. A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009;84:1544-1549.
32. Rodriguez FA, Mateo MN, Dominguez R, Riveri EP, Gonzalez I. Electrochemical treatment of indigo carmine solutions via active chlorine in a FM01-LC reactor using DSA (Ti/IrO₂/SnO₂/Sb₂O₃) Electrodes. *ECS Trans.* 2011;36:529-538.
33. Gomes L, Miwa DW, Malpass GRP, Motheo AJ. Electrochemical degradation of the dye reactive orange 16 using electrochemical flow-cell. *Braz. J. Chem. Soc.* 2011;22:1299-1306.
34. Rajkumar K, Muthukumar M. Optimization of electro-oxidation process for the treatment of Reactive Orange 107 using response surface methodology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012;19:148-160.
35. Rajkumar D, Kim JG. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 2006;136:203-212.