

Les procédés Electro-Fenton et Fenton soutenus par fer solide appliqué pour la dégradation des antibiotiques et colorants dans le milieu aqueux

Flamur Sopaj

Department de Chimie, Faculté des Sciences
Mathématiques-Naturelles
Université de Prishtina
Prishtina, Kosovo
flamur.sopaj@uni-pr.edu

Nihal Oturan Laboratoire Géomatériaux et

Environnement (LGE)
Université Paris-Est
Champs-sur-Marne, France
Nihal.Oturan@u-pem.fr

Fetah Podvorica

Académie des Sciences et des Arts de Kosovo,
Prishtina, Kosovo
fetahpodvorica@ashak.org

Mehmet A. Oturan

Laboratoire Géomatériaux et Environnement
(LGE)
Université Paris-Est
Champs-sur-Marne, France
mehmet.oturan@u-pem.fr

Mots clés — pollution, électro-Fenton, fer, solide, organique

I. INTRODUCTION

La pollution des eaux est un problème déjà permanent, et la situation s'aggrave de plus en plus avec les jours qui passent. La pollution inclue les débris de plastiques, métaux et plusieurs autres matériaux provenant de différentes sources industrielles et municipales dans les plans d'eau, s'étendant jusqu'aux éléments chimiques et molécules organiques ayant des effets toxiques pour les organismes vivants.

Parmi les polluants chimiques figurent les substances inorganiques [1] et organiques ; tel que les pesticides, médicaments, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les colorants [2-5].

A ce jour il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux polluées. Les méthodes d'oxydation avancées sont des procédés très efficaces. Ces méthodes détruisent les polluants organiques, en agissant avec les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ générés par différentes voies, sur les composés ciblés. Les plus connus sont le procédé électro-Fenton et Fenton [6,7]. Le procédé Fenton est basé sur la réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} , qui produit du $\cdot\text{OH}$ à pH 3 :

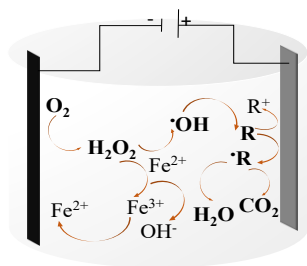
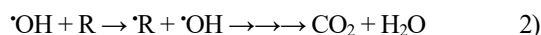
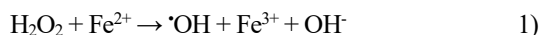


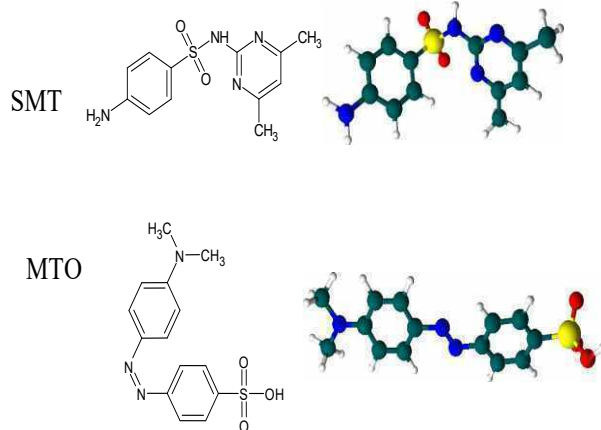
Fig. 1. Schéma du procédé électro-Fenton.

Le procédé électro-Fenton (Fig. 1) continue sur un chemin similaire, cependant avec une différence importante ; le H_2O_2 se forme directement dans la solution à traiter sur la cathode et Fe^{2+} se régénère à partir de Fe^{3+} formé dans la réaction 1.

Dans ce travail, la dégradation de sulfaméthazine (SMT) par le procédé électro-Fenton, et la dégradation de méthyle orange (MTO) par le procédé Fenton en utilisant le fer solide pour générer le Fe^{2+} , a été étudié.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODE

SMT était un produit de Sigma Aldrich de pureté 99%, méthyl orange était produit de Fluka 99%. Les autres produits étaient ; H_2SO_4 98% (SigmaAldrich), H_2O_2 30% (Biochem), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99% (SigmaAldrich). Le méthanol et l'acide phosphorique utilisés dans la préparation des éluants pour la chromatographie liquide de haute performance (HPLC), ainsi que le Na_2SO_4 (pureté > 99 %) comme électrolyte de support provenaient de Sigma-Aldrich. Le fer solide était obtenu des clous communs de construction. Les expériences électro-Fenton ont été réalisées dans une cellule électrolytique ouverte contenant une cathode feutre de carbone (FC) de dimensions 17,5 cm x 5 cm x 0,5 cm et l'anode testée de 24 cm² surface. La cathode feutre de carbone était achetée auprès de Carbone-Lorraine (France), alors que l'anode platine Pt était fournie par Goodfellow (Lille, France).



Pour le procédé électro-Fenton, la solution préparée de sulfaméthazine 0.2 mM (pH 3) était mise dans la cellule électrolytique, le courant a été connecté dans le circuit et un prélèvement d'échantillons était effectué périodiquement. Ces échantillons ont été analysés par le HPLC et les concentrations ont été présentées sous forme de graphiques.

Dans le cas du procédé Fenton avec du fer solide, la solution de méthyl orange 0.1 mM a été préparée à pH 3, et H_2O_2 a été ajoutée à une concentration prédéterminée. Ensuite, la barre de fer d'une surface de 350 mm², a été mise dans la solution et le temps a commencé à être enregistré. Des échantillons ont été prélevés aux intervalles souhaités et les mesures ont été faites dans un spectrophotomètre UV-Vis.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Dégradation de la SMT par procédé électro-Fenton

Dans la figure 1 est présenté l'effet de la densité de courant sur la cinétique de dégradation oxydative du SMT avec une anode en platine au cours du procédé électro-Fenton. L'intensité de courant appliquée est passée de 50 à 100 mA, ce qui a entraîné, un taux d'oxydation accru : plus l'intensité de courant appliquée est élevée, plus la diminution de la concentration en SMT est importante. Cette cinétique de dégradation améliorée du SMT est due à une production électrochimique plus élevée de peroxyde d'hydrogène (Fig. 2.) et à la régénération du catalyseur (Fe^{2+}), qui ont entraîné une concentration plus élevée de $\cdot\text{OH}$ au sein de la solution. En outre, l'augmentation de la densité de courant conduit à une production plus élevée de $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ sur la surface de l'anode [8]. Par conséquent, le taux de production plus élevé de radicaux hydroxyles conduit à un taux d'oxydation plus élevé du SMT.

Cependant, les résultats de la figure 2 montrent également qu'une augmentation constante de la densité de courant n'apporte aucune amélioration significative de la cinétique de dégradation de SMT. Par exemple, en appliquant 400 ou 500 mA, seule une très faible augmentation du taux de dégradation est obtenue, ce qui indique que l'intensité de courant de 300 mA peut être considérée comme la valeur optimale pour l'oxydation de SMT dans les conditions de fonctionnement de la figure 2. Ce résultat peut être expliqué par le fait que des réactions secondaires qui entrent en compétition avec la dégradation oxydative SMT commencent à prévaloir. Les plus importantes de ces réactions secondaires sont : I) l'évolution de H_2 (réaction 3) à la cathode qui entre en compétition avec la formation de H_2O_2 et II) l'évolution de O_2 (réactions 3 et 4) à l'anode qui entre en compétition avec la production de $\text{M}(\cdot\text{OH})$ (réaction 5) [6] :

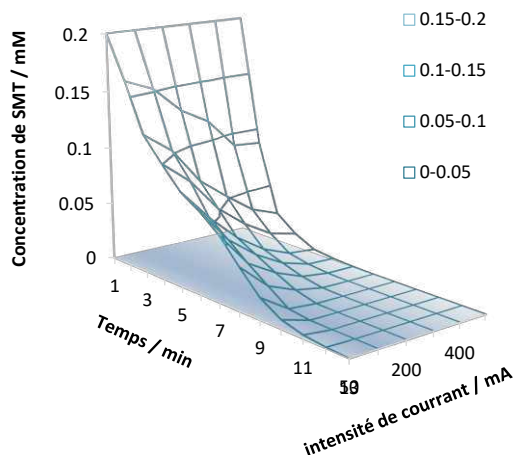
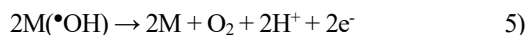
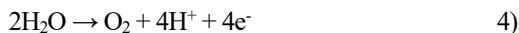


Fig. 2. La concentration de SMT en fonction de temps et d'intensité de courant dans une cellule électrolytique FC/Pt. V = 300 ml, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, pH = 3.

La concentration du catalyseur Fe^{2+} étant important pour l'efficacité du procédé électro-Fenton, des expériences de la dégradation de SMT en variant la concentration de Fe^{2+} était conduite, Fig. 3.

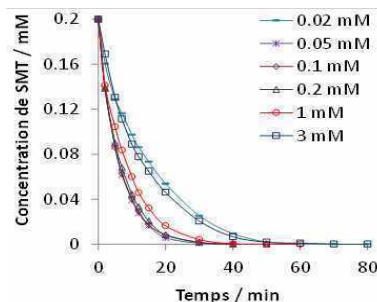


Fig. 3. La concentration de SMT en fonction de temps et de la concentration de Fe^{2+} dans une cellule électrolytique FC/Pt. V = 300 ml, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, pH = 3, $i = 100 \text{ mA}$.

La dégradation de SMT s'accélère avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} . Néanmoins, cette augmentation ne continue qu'à 0.1 mM. Au 0.2 mM il n'y a pas de changement important en aucun sens. Puis, l'efficacité de la dégradation diminue principalement à cause de la réaction 6) :



B. Dégradation de MTO par le procédé Fenton en présence de fer solide comme source de Fe^{2+}

L'élimination de MTO de la solution, était effectuée en ajoutant différentes quantités de H_2O_2 en présence d'une barre de fer solide à pH 3, Fig. 4. Dans la figure 4 les courbes de dégradation indiquent que la diminution de MTO durant le traitement est plus rapide quand la quantité de H_2O_2 ajouté augmente.

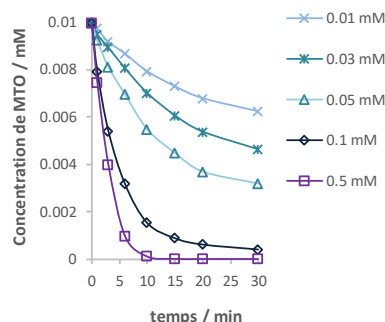


Fig. 4. La concentration de MTO en fonction du temps et de la concentration de H_2O_2 . V = 210 ml, pH = 3.

Il est clair que la concentration des ions Fe^{2+} , apportée par la barre solide de fer en milieu aqueux est suffisante pour soutenir la réaction de Fenton 1). Ainsi, une quantité de plus en plus élevée de H_2O_2 dans la solution trouvera toujours des ions Fe^{2+} pour réagir et générer des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. À une concentration 0.5 mM de H_2O_2 , MTO était complètement oxydé au bout de 15 minutes. Étant donné que le H_2O_2 est l'espèce chimique oxydante dans le milieu réactif, son rôle est prépondérant dans le procédé de traitement étudié. Une quantité en trace de Fe^{2+} est nécessaire pour déclencher le procédé Fenton, tandis que la concentration de H_2O_2 peut être augmentée progressivement en produisant toujours une dégradation de plus en plus rapide de la molécule organique. Néanmoins, en manque de Fe^{2+} (le catalyseur), le pouvoir oxydant de H_2O_2 serait beaucoup affaibli, en rendant la dégradation de polluants inefficace. Dans cette étude, en utilisant une barre de fer, Fe^{2+} est introduit dans la solution constamment par la dissolution du fer solide (en compensant tous les Fe^{2+} précipités durant le traitement et aussi en augmentant sa concentration), donc une quantité appropriée de H_2O_2 assurera une dégradation supérieure du polluant.

CONCLUSIONS

La dégradation de SMT par la méthode électro-Fenton est effectuée avec efficacité, en appliquant une intensité du courant que de 100 mA. La disparition complète de SMT est atteinte au bout de 40 min en présence du Fe^{2+} 0.1 mM, ce qui représente aussi la concentration optimale du catalyseur pour la dégradation de cette molécule. Dans le cas du procédé Fenton soutenu par le fer solide fournissant les Fe^{2+} pour la dégradation du MTO, l'élimination complète est observée en utilisant une concentration de H_2O_2 de 0.5 mM, dans une période de 15 minutes. Les deux méthodes s'avèrent très utiles pour l'élimination des polluants organiques des eaux. Quand il s'agit uniquement de la transformation de la molécule initiale (la dégradation), le procédé Fenton soutenu par le fer solide, peut avoir un avantage vu sa simplicité.

REMERCIEMENTS

Flamur Sopaj remercie l'ambassade de France au Kosovo pour la bourse de doctorat accordée par le gouvernement français, qui a permis la réalisation d'une partie de ce travail.

REFERENCES

- [1] G. Kastrati, R. Vataj, F. Sopaj, K. Tašev, T. Stafilov, R. Šajn, M. Paçarizi, (2023). "Distribution and Statistical Analysis of Chemical Elements in Soil from the Territory of the Republic of Kosovo". *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 33(2), 195–215. <https://doi.org/10.1080/15320383.2023.2192297>
- [2] H. Afanga, H. Zazou, F. E. Titchou, J. El Gaayda, F. Sopaj, R. A. Akbour, M. Hamdani, "Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD /carbon felt cell", *J. Environ. Chem. Eng.*, Volume 9, Issue 1, 2021, 104498, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104498>.
- [3] F. Sopaj, F. Loshaj, A. Contini, E. Mehmeti, A. Veseli, "Preparation of an efficient and selective voltammetric sensor based on screen printed carbon ink electrode modified with TiO_2 nanoparticles for Azithromycin quantification", *Results in Chemistry*, 6, 2023, 101123, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101123>.
- [4] A. Veseli, L. Švorc, F. Sopaj, "Additional Studies on the Electrochemical Behaviour of Three Macrolides on Pt and Carbon Based Electrodes", *Electroanalysis*, 33 (10), 2021, <https://doi.org/10.1002/elan.202100183>.
- [5] J. Weber, C. J. Halsall, D. Muir, C. Teixeira, J. Small, K. Solomon, "Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic", *Sci. Total Environ.* 408, 2010, 2966–2984.
- [6] Flamur Sopaj, Nihal Oturan, Jean Pinson, Fetah I. Podvorica, Mehmet A. Oturan, Effect of cathode material on electro-Fenton process efficiency for electrocatalytic mineralization of the antibiotic sulfamethazine, *J. Chem. Eng.*, 384, 2020, 123249, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2019.123249>.
- [7] F. Sopaj, N. Oturan, J. Pinson, F. Podvorica, M. A. Oturan, "Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine", *Appl. Catal. B: Environ.*, 199, 2016, 331–341, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035>.
F. Sopaj, M. A. Rodrigo, N. Oturan, F. I. Podvorica, J. Pinson, M. A. Oturan, "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin", *J. Chem. Eng.*, 262, 2015, 286–294, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.09.100>.