

Dégradation du cristal violet par électro-oxydation sur électrodes de Ti/TiO₂ et Ti/TrO₂-RuO₂ : étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé
Degradation of the crystal violet by electro-oxidation on Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes: study of the effects of operating parameters on the process efficiency

Ibrahima Diouf, Patrick Drogui, El Hadji Moussa Diop, Sidy Mambaye Lo, Michel Rumeau and Codou Guèye Mar Dop

Volume 31, Number 4, 2018

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/1055592ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/1055592ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Diouf, I., Drogui, P., Diop, E. M., Lo, S. M., Rumeau, M. & Mar Dop, C. G. (2018). Dégradation du cristal violet par électro-oxydation sur électrodes de Ti/TiO₂ et Ti/TrO₂-RuO₂ : étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 31(4), 327–339. <https://doi.org/10.7202/1055592ar>

Article abstract

The degradation of crystal violet in aqueous solution has been studied by an electro-oxidation process using Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ anode electrodes. The study reveals that the deposition of metal oxide on a suitable metal support, such as pure titanium, improves the electrochemical activity of the electrodes. Different operating parameters were investigated such as current density (4.4 to 6.6 mA·cm⁻²), initial concentration of dye (2.5 x 10⁻⁵ to 10⁻⁴ M), supporting electrolyte concentration (0.5 to 1.5 g·L⁻¹) and electrode surface (4.55, 5.85 and 7.15 cm²). The best performances of the electrolytic system were recorded using Ti/IrO₂-RuO₂ and 92% of COD could be removed in 2 h. By comparison, a maximum of 83% of COD could be removed using Ti/TiO₂ for a similar imposed treatment time of 2 h.

DÉGRADATION DU CRISTAL VIOLET PAR ÉLECTRO-OXYDATION SUR ÉLECTRODES DE Ti/TiO₂ ET Ti/IRO₂-RUO₂ : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR L'EFFICACITÉ DU PROCÉDÉ

Degradation of the crystal violet by electro-oxidation on Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes: study of the effects of operating parameters on the process efficiency

IBRAHIMA DIOUF¹, PATRICK DROGUF^{2*}, EL HADJI MOUSSA DIOP¹, SIDY MAMBAYE LO¹, MICHEL RUMEAU³, CODOU GUÈYE MAR DIOP¹

¹Laboratoire d'Électrochimie et des Procédés Membranaires, École Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta Diop, BP 5085, Dakar-Fann, Sénégal

²Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490, rue de la Couronne, Québec (Québec) G1K 9A9, Canada

³Université de Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Reçu le 5 avril 2018, accepté le 6 août 2018

RÉSUMÉ

Ce travail est une comparaison des capacités d'électro-oxydation du cristal violet sur des électrodes de Ti/TiO₂ et Ti/IRO₂-RuO₂. Les résultats révèlent que le dépôt d'oxyde de métaux semi-conducteurs sur un support métallique adéquat tel que le titane permet d'améliorer l'activité électrochimique de ces électrodes. De même que l'influence des paramètres opératoires que sont la densité de courant (4,4, à 6,6 mA·cm⁻²), la concentration de l'électrolyte (0,5 à 1,5 g·L⁻¹), la concentration initiale du colorant (2,5 × 10⁻⁵ à 10⁻⁴ M) et la surface d'électrode (4,55, 5,85 et 7,15 cm²) sur l'efficacité du traitement serait liée à la nature de l'électrode. Le suivi de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours

de l'électrolyse montre que Ti/IRO₂-RuO₂ possède le meilleur rendement épuratoire, puisqu'il permet d'atteindre un taux de réduction de la DCO de 92 % comparativement à un taux de 83 % enregistré dans le cas de Ti/TiO₂ au bout de 2 h de traitement.

Mots-clés : électro-oxydation, cristal violet, oxyde de métaux, demande chimique en oxygène, paramètres opératoires.

ABSTRACT

The degradation of crystal violet in aqueous solution has been studied by an electro-oxidation process using Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ anode electrodes. The study reveals that the deposition of metal oxide on a suitable metal support, such as pure titanium, improves the electrochemical activity of the electrodes. Different operating parameters were investigated such as current density (4.4 to 6.6 mA·cm⁻²), initial concentration of dye (2.5 × 10⁻⁵ to 10⁻⁴ M), supporting electrolyte concentration (0.5 to 1.5 g·L⁻¹) and electrode surface (4.55, 5.85 and 7.15 cm²). The best performances of the electrolytic system were recorded using Ti/IrO₂-RuO₂ and 92% of COD could be removed in 2 h. By comparison, a maximum of 83% of COD could be removed using Ti/TiO₂ for a similar imposed treatment time of 2 h.

Key words: *electro-oxidation, crystal violet, metal oxide, chemical oxygen demand, operating parameters.*

1. INTRODUCTION

Les rejets directs d'effluents colorés dans le milieu aquatique constituent une problématique environnementale de ces dernières années (WANG *et al.*, 2018). Ceci provient de la quantité, la composition chimique et le caractère non biodégradable de certains de ces colorants utilisés dans l'industrie (ALAHIANE *et al.*, 2013) et qui de surcroît seraient toxiques, cancérigènes, tératogènes ou mutagènes de par leurs dérivés (PALMA-GOYES *et al.*, 2014). Leur résistance à l'oxydation, aux agents de lavage (OROZCO *et al.*, 2008) et leur stabilité chimique leur confèrent une persistance accrue dans le milieu aquatique et font de ces colorants des polluants organiques très réfractaires, difficilement éliminés par les procédés classiques de traitement (MOREIRA *et al.*, 2017).

Les colorants de la famille des triphénylméthanés tel que le cristal violet (chlorure d'hexaméthylpararosaniline (Figure 1) sont très utilisés dans l'industrie alimentaire, cosmétique, du cuir, du papier (PALMA-GOYES *et al.*, 2010), dans l'industrie textile (KAUR *et al.*, 2017), mais également en tant qu'additif dans des comprimés et des capsules pharmaceutiques (PALMA-GOYES *et al.*, 2010), à des fins de diagnostic médical ou biologique (LESHEM *et al.*, 2006). Ce sont des colorants hydrophiles qui ont une faible affinité avec la biomasse et par conséquent le traitement biologique est souvent inefficace (ERSEVER *et al.*, 2014).

Le rejet sans traitement de ces effluents colorés dans l'environnement aquatique entraîne souvent des dommages esthétiques (MOREIRA *et al.*, 2013), des odeurs nauséabondes,

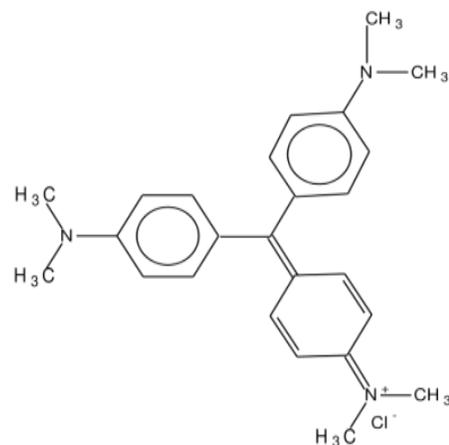


Figure 1. Structure du cristal violet.
Crystal violet structure.

et inhibe la photosynthèse et dans de nombreux cas provoque la stérilité et la féminisation des organismes aquatiques (cas des perturbateurs endocriniens) (PAL *et al.*, 2010), l'intoxication et l'asphyxie des microorganismes aquatiques par une sous oxygénation du milieu (BANDALA *et al.*, 2008). De même, si ces colorants se retrouvent dans l'eau potable ou dans la chaîne alimentaire grâce à la bioaccumulation, il peut y avoir des effets néfastes sur la santé humaine (WENG et PEI, 2016).

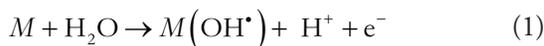
Le défi majeur actuel est de trouver une méthode efficace qui permette d'éviter l'arrivée de ces micropolluants dans le milieu aquatique (WANG *et al.*, 2018). Plusieurs techniques de traitement ont été testées ces dernières années à cet effet (CHEN *et al.*, 2017; ERSEVER *et al.*, 2014).

Toutefois ces micropolluants sont souvent réfractaires à la plupart de ces technologies de traitement conventionnelles (SABLE *et al.*, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017). En exemple, les procédés biologiques sont souvent inhibés par la toxicité des micropolluants (LI *et al.*, 2016) et les procédés physicochimiques tels que la filtration, l'adsorption, la coagulation, etc. ne permettent pas leur élimination complète. Ces procédés consistent souvent en un transfert de la pollution (de la phase liquide à phase solide) plutôt qu'à une véritable dépollution, ce qui nécessite un traitement additionnel (KAUR *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2018).

Le développement des procédés d'oxydation avancés (POA) se présente comme une alternative intéressante pour le traitement de l'eau contenant ces composés organiques persistants (SUN *et al.*, 2017; DE LA CRUZ *et al.*, 2013; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2016). Les POA sont des technologies de traitement efficaces capables de minéraliser complètement les polluants en CO₂, H₂O et ions inorganiques (MOREIRA *et al.*, 2013; SIRES *et al.*, 2014) ou les transformer en sous-produits biodégradables qui peuvent

être éliminés par la suite par un procédé biologique (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2018). Ce sont des procédés physicochimiques, tous basés sur la génération *in situ* du radical hydroxyle OH[•] qui est l'oxydant le plus puissant généré en milieu aqueux avec un potentiel redox E° de 2,8 V/ENH. Parmi les POA les plus utilisés, les procédés d'oxydation électrochimique ont le gros avantage de ne pas nécessiter l'ajout de produits supplémentaires. En outre, ils sont faciles d'automatisation, propres, compatibles avec l'environnement (réactif non polluant qui est l'électron) (ANGLADA *et al.*, 2009; KAUR *et al.*, 2015; THIAM *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016), rentables et efficaces avec un haut rendement de décoloration des effluents colorés (HAMZA *et al.*, 2009; PALMA-GOYES *et al.*, 2010; ZAVISKA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2016; KAUR *et al.*, 2017).

L'oxydation électrochimique est un POA qui utilise des électrodes anodiques à forte surtension d'oxygène telles que les oxydes métalliques (PbO₂, SnO₂). Ces oxydes fixés sur un support adéquat comme le titane et tout récemment le diamant dopé au bore (DDB) permettent la génération du radical hydroxyle par la réaction (1) dite décharge anodique de l'eau (GARCIA-GOMEZ *et al.*, 2016; FLORES *et al.*, 2017).

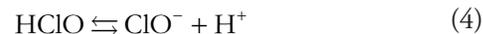
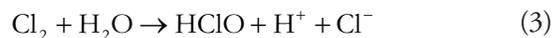


où *M* désigne le matériau d'électrode.

En effet, en appliquant un potentiel supérieur au potentiel de stabilité thermodynamique de l'eau à savoir 1,23 V/ENH, les molécules d'eau électrolysées seront activées et produisent les radicaux hydroxyles (NIDHEESH *et al.*, 2018).

Par leur forte réactivité, les radicaux OH[•] ainsi formés et adsorbés à la surface de l'électrode réagissent avec les polluants en solution pour les minéraliser. L'efficacité du traitement par électro-oxydation dépend de plusieurs paramètres tels que le matériau d'électrode, le pH, la concentration du polluant, la concentration et la nature de l'électrolyte support, le courant d'électrolyse, etc. (PERALTA-HERNANDEZ *et al.*, 2012). Plusieurs auteurs ont montré que le matériau influe fortement sur le procédé d'oxydation électrochimique en imposant le mécanisme de la réaction d'oxydation électrochimique à sa surface (active ou non active) et la voie de dégradation du polluant (MOREIRA *et al.*, 2017; SIREN *et al.*, 2014).

Selon le type d'électrolyte utilisé, le rendement du traitement peut aussi être amélioré avec la génération *in situ* d'autres agents oxydants à partir de celui-ci; par exemple l'acide hypochloreux (HClO) et l'ion hypochlorite (ClO⁻), des oxydants certes moins puissants que les radicaux hydroxyles peuvent être générés à partir des ions chlorures (WANG *et al.*, 2018; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2015; HAMZA *et al.*, 2009; ZAVISKA *et al.*, 2009) selon les réactions suivantes :



Le but de cet article est d'étudier la faisabilité du procédé d'oxydation électrochimique du cristal violet en utilisant différents matériaux d'électrodes que sont Ti/TiO₂ et Ti/RuO₂-IrO₂, d'en évaluer et comparer l'efficacité selon les paramètres inhérents à ce procédé. Une comparaison de la cinétique et la capacité d'épuration du cristal violet a également été effectuée.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Produits chimiques

Les réactifs utilisés sont de qualité analytique. Ce sont le chlorure de sodium et le cristal violet fournis par Sigma-Aldrich. Le cristal violet est un colorant de la famille des triphénylméthane de formule brute C₂₅H₃₀ClN₃ et de structure chimique présentée à la figure 1. De l'eau distillée a été utilisée tout au long de la préparation des solutions aqueuses.

2.2 Cellule électrochimique et méthode d'analyse

L'oxydation électrochimique a été effectuée dans une cellule d'électrolyse non compartimentée de 100 mL de volume utile. Les anodes sont des électrodes de (Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂) de 7,15 cm² de surface. La cathode est une électrode en grille de titane de la même surface. Les deux électrodes sont plongées dans la solution aqueuse à traiter avec une distance interélectrode fixée à 0,5 cm. Le système (cellule/électrodes) est posé sur un agitateur magnétique afin de maintenir l'électrolyte sous agitation et les électrodes sont reliées au potentiostat Radiometer Analytical Voltalab PGZ100 All-in-one.

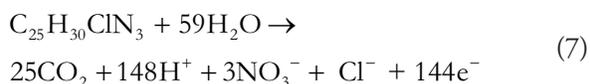
La concentration résiduelle en cristal violet est déterminée par intervalle de temps. Le système est arrêté pour effectuer un prélèvement et un dosage par spectrométrie UV-visible est effectué sur un spectrophotomètre UV-visible Analytik Jena modèle Specord 200 Plus avec une longueur d'onde fixée à 592 nm. Les courbes de polarisation sont obtenues par balayage anodique par voltamétrie linéaire d'une solution contenant du cristal violet et du chlorure de sodium de concentration respective 7,5 x 10⁻⁵ M et 1 g·L⁻¹. La cellule électrochimique est constituée de trois électrodes que sont l'anode (électrode de travail) sous forme de métal/oxyde, la cathode ou contre-électrode en grille de titane et l'électrode de référence qui est

Ag/AgCl. Cette étude voltampérométrique a été effectuée avec un potentiostat Radiometer Analytical Voltalab PGZ100 All-in-one piloté par le logiciel Master 4. La gamme de tension de balayage est de 0 à 2,5 V avec une vitesse de 20 mV·s⁻¹. L'évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) a été suivie par la méthode à reflux avec un système de chauffage multiposte de type Bloc Digest. Les courants limites de diffusion ont été déterminés à partir des relations 5 et 6 :

$$I_{lim} = nFK_sAC \quad (5)$$

$$I_{lim} = 4FAK_sDCO_t \quad (6)$$

où $I_{lim}(t)$ représente le courant limite (ampère); F est la constante de Faraday (C·mol⁻¹), K_s est le coefficient apparent de transfert de matière (m·s⁻¹); A est la surface géométrique de l'électrode (m²); C est la concentration du polluant (mol·L⁻¹) et DCO_t la demande chimique en oxygène à un instant t quelconque; n est le nombre d'électrons échangés (144), déterminé à partir de l'équation de minéralisation du cristal violet en dioxyde de carbone et ion inorganique :



3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Activité électrochimique des électrodes

Afin de prédire la capacité des deux électrodes de travail à dégrader le cristal violet lors du traitement par électro-oxydation, les courbes de polarisation anodique de ces électrodes ont été tracées pour comparer les valeurs de leur surtension de dégagement d'oxygène. La surtension de dégagement de l'oxygène d'une électrode est liée à sa composition chimique, à ses facteurs géométriques et aux lacunes d'oxygène dans le film d'oxyde. En général, les électrodes de faible granulométrie qui ont donc le moins de lacunes d'oxygène présentent les valeurs de surtension d'oxygène les plus élevées et une meilleure activité électrochimique (WU *et al.*, 2011).

La figure 2 représente les voltamogrammes à balayage linéaire des électrodes de titane Ti et d'électrodes de titane recouvertes de film d'oxyde (Ti/TiO₂ et de Ti/IrO₂-RuO₂). Les résultats montrent que le film d'oxyde déposé à la surface du titane augmente la valeur de la surtension de dégagement d'oxygène. Cette valeur (1,928 V) est maximale pour les électrodes de Ti/RuO₂-IrO₂, relativement plus élevée que celles (1,822 V et 1,616 V) des électrodes de Ti/TiO₂ et Ti, respectivement.

Cela est souvent attribué à la morphologie de la surface des électrodes aux lacunes d'oxygène du film d'oxyde, mais aussi à l'affinité de l'électrode avec l'oxygène ou à des limitations d'ordre cinétique. Par conséquent, le dépôt du film d'oxyde améliore les sites actifs sur la surface de l'anode et modifie l'activité électrocatalytique de l'électrode, ce qui pourra conduire à une accélération à la fois de la production de OH⁻ et de l'élimination des molécules organiques (LI *et al.*, 2008). Ces valeurs de surtension de dégagement d'oxygène sont proches de celles répertoriées dans la littérature. En utilisant le même support métallique (le titane) sur lequel les oxydes de plomb et d'étain (PbO₂ et SnO₂) sont déposés, ANGLADA *et al.* (2009) et CHEN (2004) ont présenté dans leurs travaux une surtension d'oxygène de 1,9 V pour ces deux électrodes. Toutefois, ils ont signalé que, bien que ces électrodes soient très efficaces pour la dégradation des polluants, elles sont électrochimiquement instables en milieu très concentré en ions chlorures ce qui réduit leur performance. KAUR *et al.* (2017) ont montré que les électrodes de titane recouvertes de RuO₂ permettent la génération des radicaux hydroxyles, et sont des électrodes stables avec une surtension d'oxygène de 2 V et que leurs performances sont améliorées par leur facilité à générer le chlore actif en présence d'ion chlorure dans le milieu. Fort de ce constat, il est possible de prévoir une dégradation plus rapide du cristal violet avec les électrodes de Ti/IrO₂-RuO₂ que sur les électrodes de Ti/TiO₂.

3.2 Influence des paramètres opératoires

3.2.1 Influence de la densité de courant appliqué

L'effet de la densité du courant appliqué sur la dégradation du cristal violet par le procédé électro-oxydation a été étudié par électrolyse de solutions aqueuses de cristal violet ($C_0 = 7,5 \times 10^{-5}$ M; NaCl = 1 g·L⁻¹; à la température ambiante (27 °C) et pour des densités de courant fixées à 4,4, 5,5 et 6,6 mA·cm⁻² à l'aide du potentiostat Voltalab PGZ100.

Les courbes cinétiques d'oxydation du cristal violet obtenues lors du traitement par électro-oxydation sur les électrodes de Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂ sont présentées respectivement aux figures 3A1 et 3A2). Ces courbes montrent une diminution exponentielle régulière et rapide de la concentration de cristal violet avec le temps au cours de l'électrolyse pour les deux électrodes.

L'efficacité de la dégradation du cristal violet par électro-oxydation évolue avec la densité du courant appliqué et la nature de l'électrode. Elle augmente dans les deux cas, mais reste supérieure avec l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂. En effet, les valeurs déterminées du taux de décoloration au bout de 10 min de traitement et représentées dans le tableau 1 montrent que dans le cas des électrodes de Ti/IrO₂-RuO₂ on obtient des taux de décoloration de 90,96 %, 85,34 % et 74,14 % contre

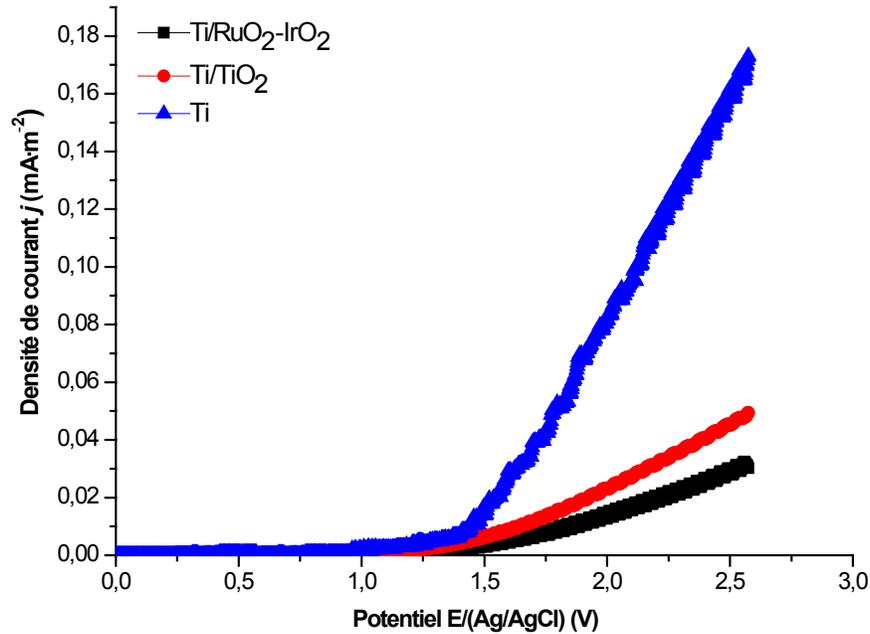


Figure 2. Courbe de polarisation anodique des électrodes de Ti, Ti/TiO₂ et de Ti/IrO₂-RuO₂ pour une solution de concentration en cristal violet de $7,5 \times 10^{-5}$ M et de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl; vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
Anodic polarization curve of the Ti, Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes for a solution of crystal violet (7.5×10^{-5} M) and NaCl ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); scan rate of $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau 1. Variation du taux de décoloration après 10 min de traitement en fonction de la densité de courant.

Table 1. Variation of the fading rate after a treatment time of 10 min, as a function of the current density.

Type d'électrode	Densité de courant appliqué ($\text{mA}\cdot\text{cm}^2$)	Constante de taux de décoloration (%)
Ti/IrO ₂ -RuO ₂	6,6	90,96
	5,5	85,34
	4,4	74,14
Ti/TiO ₂	6,6	66,27
	5,5	54,53
	4,4	44,01

66,27 %, 54,53 % et 44,01 % pour des électrodes de Ti/TiO₂ respectivement pour des valeurs de densité de courant de 6,6, 5,5 et $4,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$. Cette augmentation de la vitesse d'oxydation du cristal violet avec la densité de courant peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques, consécutive à une génération plus rapide du radical hydroxyle à la surface de l'électrode (oxydation directe) et du chlore actif principalement (au pH du milieu) de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion hypochlorite ClO⁻ en solution (oxydation indirecte) à partir de l'électrolyte NaCl (KAUR et al., 2017; DROGUI et al., 2007). En effet, l'électricité étant le déplacement des électrons dans un conducteur métallique

et le déplacement des ions dans une solution, dans ce cas, plus l'intensité du courant électrique est élevée plus les réactions électrochimiques en solution seront importantes. Or, toutes les réactions favorables à l'oxydation du cristal violet (décharge anodique de l'eau, formation du radical hydroxyle OH[•], oxydation du cristal violet par ce radical hydroxyle et génération de chlore actif) dépendent de l'intensité du courant.

De plus, les constantes apparentes déterminées avec le tracé $\ln C_0/C = f(t)$ (Figure 4A1 et 4A2) pour les différentes analyses sont présentés dans le tableau 2 et les densités de courant limites calculées pour les différentes concentrations sont représentées dans le tableau 3. Ces données montrent dans les deux cas que $j_{appl} > j_{lim}$ et que la cinétique est de premier ordre avec des $R^2 > 0,9$. Ces résultats confirment que pour une même intensité de courant, la dégradation est beaucoup plus rapide pour l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ que pour l'électrode de Ti/TiO₂. Cette différence de cinétique de disparition du cristal violet sur les deux électrodes est souvent attribuée à plusieurs facteurs. Il s'agit de la différence de surtension de dégagement d'oxygène et de la sélectivité des électrodes utilisées. En effet, selon la structure et la morphologie de l'électrode, l'affinité de celle-ci avec les radicaux hydroxyles (principal oxydant) varie. Pour une forte affinité de l'électrode avec ces radicaux, l'efficacité de l'électrode diminue et la disparition du cristal violet est moins rapide que dans le cas d'une électrode présentant une faible affinité avec ces radicaux. Ces résultats nous montrent donc que la cinétique et l'efficacité du traitement par le procédé

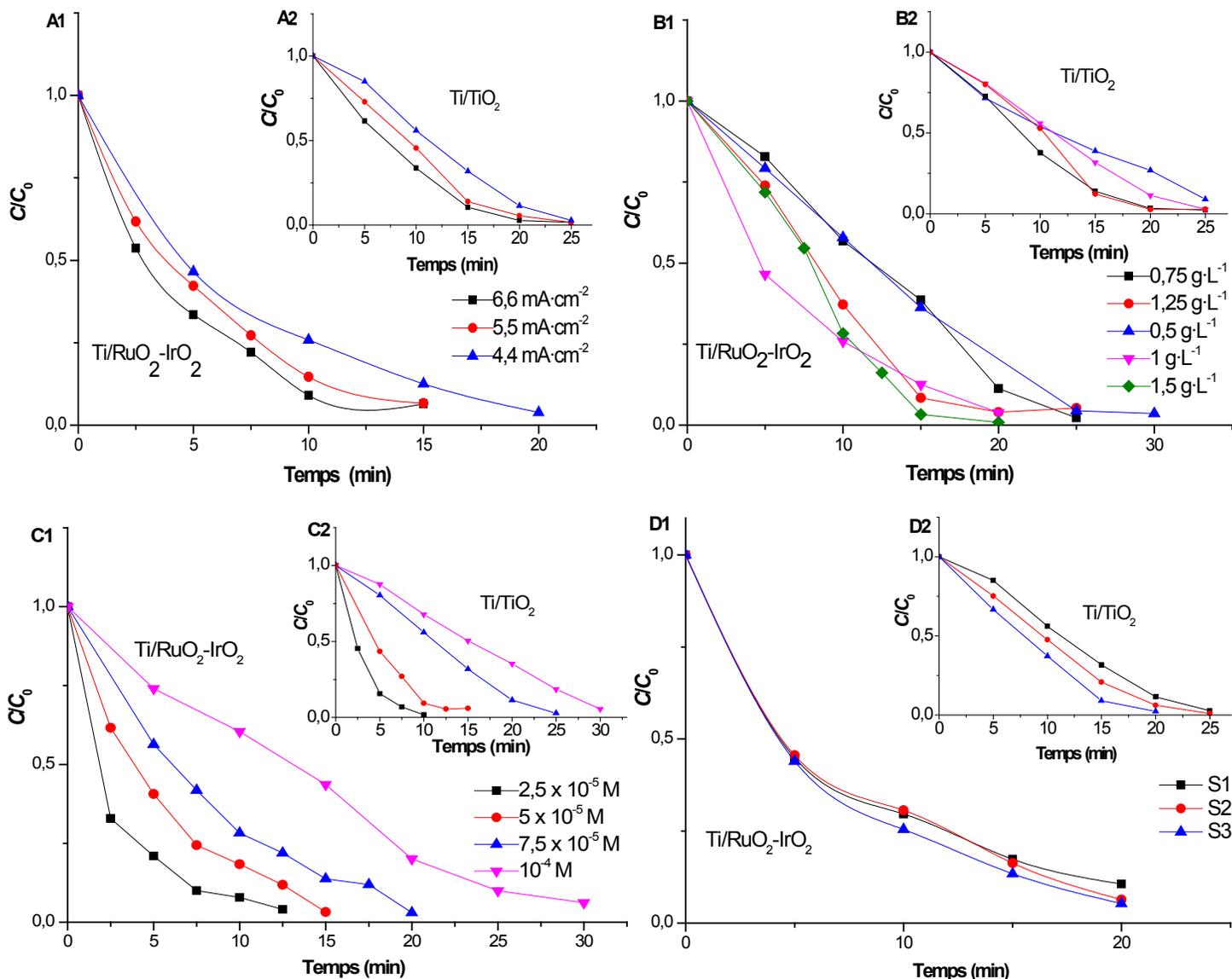


Figure 3. Évolution de la concentration du colorant au cours de l'électrolyse en fonction de: a) la densité de courant (A1= Ti/IrO₂-RuO₂ et A2= Ti/TiO₂), b) la concentration de l'électrolyte (B1= Ti/IrO₂-RuO₂ et B2= Ti/TiO₂), c) la concentration initiale (C1= Ti/IrO₂-RuO₂ et C2= Ti/TiO₂) et d) la surface d'électrode (D1= Ti/IrO₂-RuO₂ et D2= Ti/TiO₂).

Evolution of the dye concentration during electrolysis depending on: a) current density (A1= Ti/IrO₂-RuO₂ and A2= Ti/TiO₂), b) electrolyte concentration (B1= Ti/IrO₂-RuO₂ and B2= Ti/TiO₂), c) initial concentration (C1= Ti/IrO₂-RuO₂ and C2= Ti/TiO₂), and d) electrode surface (D1= Ti/IrO₂-RuO₂ and D2= Ti/TiO₂).

Tableau 2. Variation de la constante apparente de vitesse en fonction de la densité de courant.

Table 2. Variation of the apparent rate constant as a function of current density.

Type d'électrode	Densité de courant appliqué (mA·cm ²)	Constante de vitesse apparente K_{app} (min ⁻¹)	R^2
Ti/IrO ₂ -RuO ₂	6,6	0,1899	0,9605
Cinétique d'ordre 1	5,5	0,1825	0,9963
	4,4	0,1564	0,9829
Ti/TiO ₂	6,6	0,1803	0,9747
Cinétique d'ordre 1	5,5	0,1720	0,9548
	4,4	0,1398	0,9042

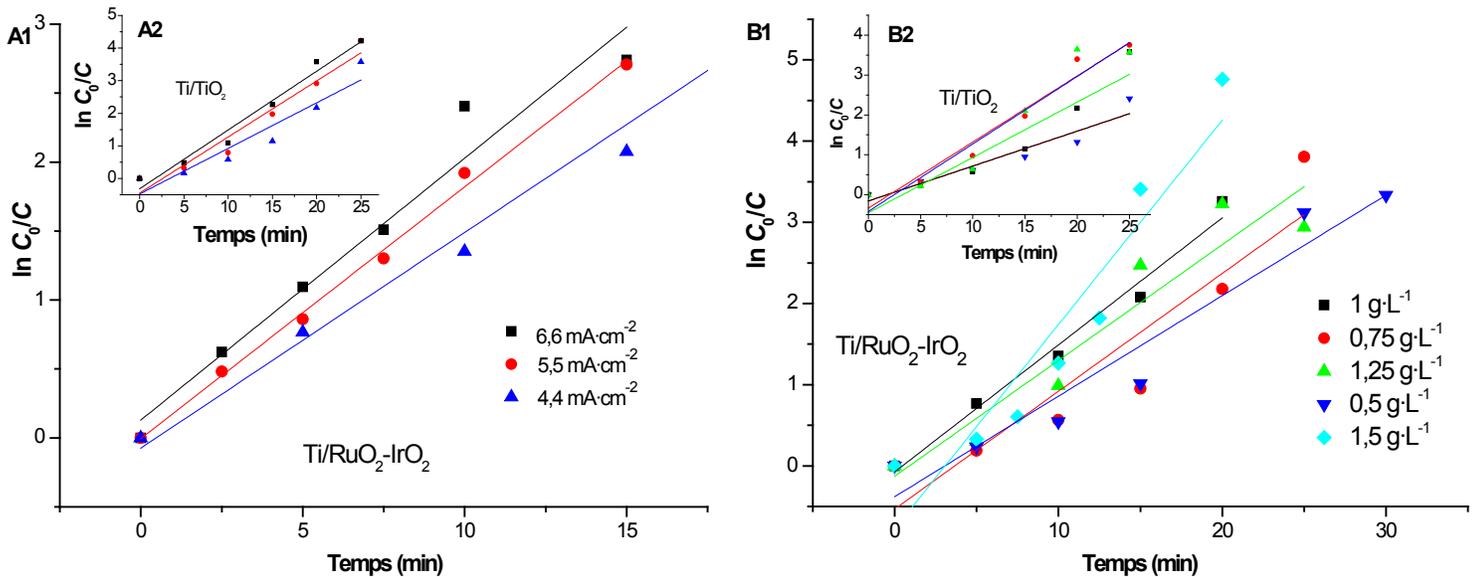


Figure 4. Évolution de $\ln C_0/C$ au cours de l'électrolyse en fonction de : a) la densité de courant (A1= $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ et A2= Ti/TiO_2) et b) la concentration de l'électrolyte (B1= $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ et B2= Ti/TiO_2).
Evolution of $\ln C_0/C$ during electrolysis depending on: a) current density (A1= $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ and A2= Ti/TiO_2), and b) electrolyte concentration (B1= $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ and B2= Ti/TiO_2).

Tableau 3. Variation du courant limite en fonction de la concentration initiale du colorant et de la demande chimique en oxygène (DCO).

Table 3. Variation of the limiting current as a function of the initial concentration of dye and the chemical oxygen demand (COD).

Paramètre	I_{lim}^a (mA)	j_{lim}^b (mA·cm ⁻²)
Concentration initiale (mol·L ⁻¹)		
2,5 x 10 ⁻⁵	3,16	0,69
5 x 10 ⁻⁵	6,32	1,39
7,5 x 10 ⁻⁵	9,48	2,08
1 x 10 ⁻⁴	12,64	2,78
DCO (mg·L ⁻¹)		
148	21,53	3,01

^a Intensité de courant limite

^b Densité de courant limite

d'électro-oxydation dépend fortement de la nature de l'électrode.

3.2.2 Influence de la concentration de l'électrolyte NaCl

L'électrolyte utilisé est le chlorure de sodium (NaCl). L'étude de l'influence de sa concentration sur la dégradation du cristal violet par le procédé d'électro-oxydation a été effectuée sur une solution de concentration initiale en cristal violet de $C_0 = 7,5 \times 10^{-5}$ M; pour un courant constant d'intensité $I = 20$ mA et des concentrations en NaCl allant de 0,5 à 1,5 g·L⁻¹ avec un pas de 0,25 g·L⁻¹.

La dégradation du cristal violet en solution par électro-oxydation peut se faire de manière directe à la surface de l'électrode ou de manière indirecte via des entités oxydantes générées à partir de l'électrolyte support (HURWITZ *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016). L'utilisation du chlorure de sodium comme électrolyte permet la génération *in situ* du dichlore Cl₂, de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion hypochlorite ClO⁻ avec une prédominance d'une de ces trois espèces selon le pH du milieu. ZAVISKA *et al.* (2009) ont établi dans leurs travaux effectués sur la dégradation du violet de méthyle 2B, que la voie de dégradation indirecte contribuait à hauteur de 80 % dans la décomposition du colorant en utilisant l'électrode de Ti/IrO₂ ce qui indiquerait l'existence possible d'une compétition entre ces deux voies de dégradation pour une concentration d'électrolyte donnée.

En observant les courbes des figures 3B1 et 3B2, on constate que la dégradation du cristal violet est influencée par la présence de l'électrolyte support. L'influence de l'électrolyte sur la dégradation du colorant dépend fortement de la concentration en solution de celui-ci, mais également de la nature de l'électrode.

Les résultats obtenus donnés par les figures 4B1 et 4B2 et les constantes apparentes de vitesses indiquées dans le tableau 4, montrent qu'avec une concentration d'électrolyte de 0,5 g·L⁻¹ l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ possède une meilleure cinétique de dégradation que celle de Ti/TiO₂. Les constantes apparentes obtenues sont de 0,1238 et 0,0875 min⁻¹ respectivement pour l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ et de Ti/TiO₂. Ceci pourrait être dû

Tableau 4. Variation de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Table 4. Variation of the apparent rate constant as a function of the electrolyte concentration.

Type d'électrode	Concentration de l'électrolyte (g·L ⁻¹)	Constante de vitesse apparente K_{app} (min ⁻¹)	R^2
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ Cinétique d'ordre 1	0,5	0,1238	0,9431
	0,75	0,1451	0,8657
	1	0,1564	0,9829
	1,25	0,1426	0,9077
	1,5	0,2516	0,9008
Ti/TiO ₂ Cinétique d'ordre 1	0,5	0,0875	0,9175
	0,75	0,1657	0,9619
	1	0,1389	0,9035
	1,25	0,1692	0,9167

au fait qu'à une faible concentration d'électrolyte on a une faible quantité de chlore actif généré, ainsi l'effet direct dominerait sur l'effet indirect. L'électrode Ti/IrO₂-RuO₂ possédant la valeur de surtension de dégagement d'oxygène la plus élevée aura le meilleur rendement de dégradation. Lorsqu'on augmente la concentration de l'électrolyte de 0,5 à 0,75 g·L⁻¹ on obtient dans les deux cas une amélioration de la vitesse de dégradation du cristal violet. Les constantes apparentes passent de 0,1238 à 0,1451 min⁻¹ pour l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ et de 0,0875 à 0,1657 min⁻¹ pour celle de Ti/TiO₂. Plusieurs auteurs ont montré que le chlorure de sodium utilisé comme électrolyte dans le procédé d'électro-oxydation permet à la fois de faciliter le passage du courant électrique, mais aussi à la génération en solution du dichlore espèce oxydante active (DROGUI *et al.*, 2007; ZAVISKA *et al.*, 2009; KAUR *et al.*, 2015). Ceci montre donc que l'effet indirect vient appuyer le processus direct.

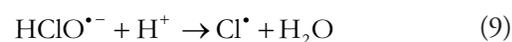
Toutefois, il faut noter que l'effet de l'augmentation de la concentration en électrolyte dans cette zone dépend de la nature de l'électrode, elle se manifeste plus dans le cas de l'électrode de Ti/TiO₂. En effet, lorsque la concentration de l'électrolyte passe de 0,5 à 0,75 g·L⁻¹ la variation de la constante apparente est de 0,0782 min⁻¹ pour Ti/TiO₂, qui est 3,5 fois plus élevée que celle de Ti/IrO₂-RuO₂ qui est de 0,0213 min⁻¹. Ce résultat suggère donc que l'électrode de Ti/TiO₂ génère plus de chlore actif en solution que celle de Ti/IrO₂-RuO₂, ainsi elle favorisera le plus la dégradation indirecte.

Si la solution est de plus en plus concentrée en électrolyte, dans les deux cas on obtient une dégradation plus rapide du cristal violet du fait de l'augmentation de la conductivité de la solution qui facilite le passage du courant (ZHANG *et al.*, 2016). Par conséquent, les réactions électrochimiques en solution, mais aussi la possibilité de génération d'agents oxydants *in situ* à partir de l'électrolyte sont favorisées. Ces

agents oxydants ainsi générés entreraient en compétition avec les radicaux libres dans la dégradation du cristal violet.

Cependant, on note que la vitesse de dégradation ne croit pas sur toute la zone d'étude avec la concentration en électrolyte. Dans les deux cas, il existe une valeur critique qui amorce un ralentissement de la dégradation. En effet, lorsque la concentration de l'électrolyte passe de 1 à 1,25 g·L⁻¹ la constante apparente passe de 0,1564 à 0,1426 min⁻¹ pour l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂. Pour l'électrode de Ti/TiO₂, lorsque la concentration de l'électrolyte passe de 0,75 à 1 g·L⁻¹, la constante apparente passe de 0,1657 à 0,1389 min⁻¹. Cette valeur critique de la concentration de l'électrolyte est donc de 0,75 et 1 g·L⁻¹ respectivement pour les électrodes de Ti/TiO₂ et de Ti/IrO₂-RuO₂. Ce qui semblerait montrer que l'effet direct soit plus important sur Ti/IrO₂-RuO₂ que sur Ti/TiO₂.

L'existence d'une valeur critique pour la concentration en électrolyte peut s'expliquer par la compétition entre les deux voies de dégradation. Pour de faibles concentrations en électrolyte on a une synergie des deux procédés (directs et indirects) : les entités oxydantes générées à partir de l'électrolyte viennent appuyer les radicaux hydroxyles dans la dégradation du cristal violet. Lorsque la valeur critique de la concentration en électrolyte est atteinte, la diminution de la vitesse peut s'expliquer par l'effet inhibiteur de radicaux hydroxyles des ions chlorure, comme évoqué dans plusieurs travaux (DJANEYEBOUNDJOU *et al.*, 2001; ALAHIANE *et al.*, 2013) selon les équations suivantes (LIAO *et al.*, 2001) :



En effet, dans ce cas-ci la quantité de chlore actif générée est plus importante, mais celui-ci a un pouvoir oxydant inférieur à celui des radicaux hydroxyles inhibés. Par contre, pour des concentrations supérieures à la valeur critique la vitesse de dégradation continue de croître avec la concentration en électrolyte, ceci parce que le processus est contrôlé par le procédé indirect. La vitesse de dégradation dépend dans ce cas de la concentration en chlore actif généré en solution.

3.2.3 Influence de la concentration initiale de cristal violet

L'étude de l'effet de la concentration initiale en cristal violet a été menée sur une plage de concentration de $2,5 \times 10^{-5}$ à 10^{-4} M à la température ambiante, avec un courant constant d'intensité $I = 20$ mA et une concentration de l'électrolyte (NaCl) de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vu qu'à l'échelle industrielle la charge organique des rejets est variable, alors l'effet de la concentration en cristal violet sur l'efficacité du procédé mérite d'être étudié pour une application ultérieure sur des effluents réels. La dégradation des composés se produit à la surface de l'électrode ou *in situ* via des réactions avec les oxydants générés à partir de l'électrolyte. Une forte concentration en cristal violet permet d'atténuer les limitations dues au transfert de masse à la surface de l'électrode, ainsi elle facilitera les interactions colorant/radicaux hydroxyles adsorbés à la surface d'électrode et colorant/oxydants générés.

Les résultats obtenus représentés dans les figures 3C1 et 3C2 montrent que pour les deux électrodes la durée du traitement pour la disparition complète du cristal violet est d'autant plus longue que la concentration initiale du cristal violet est de plus en plus élevée.

Les constantes apparentes de vitesse déterminées et présentées dans le tableau 5 montrent que pour les deux électrodes la cinétique est du premier ordre, la vitesse de dégradation du cristal violet baisse lorsque la concentration initiale varie de $2,5 \times 10^{-5}$ à 10^{-4} M. Ceci est dû au fait que le courant appliqué est supérieur au courant limite de diffusion (Tableau 3), mais aussi que les intermédiaires issus de la dégradation partielle du cristal violet seraient en compétition avec celui-ci. En effet, les radicaux hydroxyles étant des entités très réactives et non sélectives, ils réagiraient avec tous les composés organiques en solution. Une élévation de la concentration initiale entraîne donc une formation beaucoup plus importante de ces intermédiaires de réaction et la baisse de la vitesse de disparition du cristal violet. La décroissance exponentielle notée avec les deux électrodes révèle donc un système sous contrôle de la diffusion. En effet, tel que relaté dans les travaux de PANIZZA *et al.* (2001), si l'intensité du courant appliqué est supérieure au courant limite de diffusion, la concentration du polluant décroît exponentiellement.

Ces résultats montrent donc que pour la plage de concentration étudiée ($2,5 \times 10^{-5}$ à 10^{-4} M), avec une intensité de courant de 20 mA on a une cinétique constante d'ordre 1 pour les deux électrodes et la vitesse de dégradation du cristal violet diminue lorsque la concentration augmente.

3.2.4 Influence de la surface de l'électrode

L'étude de l'effet de la surface d'électrode sur la cinétique de dégradation du cristal violet a été effectuée avec une solution de concentration en cristal violet de $7,5 \times 10^{-5}$ M; la concentration de l'électrolyte (NaCl) a été fixée à $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une intensité de courant de 20 mA, et à la température ambiante 27°C pour des surfaces d'électrode $S1 = 4,55 \text{ cm}^2$, $S2 = 5,85 \text{ cm}^2$ et $S3 = 7,15 \text{ cm}^2$.

Les courbes cinétiques obtenues lors de l'électrolyse pour les trois surfaces d'électrode utilisées sont représentées par les figures 3D1 et 3D2. Ces courbes montrent que pour les trois surfaces d'électrode utilisées l'allure des courbes d'évolution de la concentration de cristal violet en fonction du temps ne change pas. On obtient toujours une décroissance exponentielle de la concentration de cristal violet au cours du temps avec les deux électrodes pour la plage de surfaces étudiée.

Ces courbes montrent également que l'effet de la surface d'électrode sur la cinétique de décoloration du cristal violet est fonction de la nature de l'électrode pour la plage de surface étudiée. En effet, une variation de la surface d'électrode de 4,55, 5,85 et $7,15 \text{ cm}^2$ n'a pratiquement pas d'effet sur la cinétique de dégradation du cristal violet pour l'électrode de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$, tandis que cette même variation de surface influe fortement sur la cinétique de décoloration du cristal violet pour le cas des électrodes de Ti/TiO_2 . On constate donc que pour le cas des électrodes de Ti/TiO_2 plus la surface d'électrode augmente plus la dégradation du cristal violet est de plus en plus rapide et que la vitesse de dégradation reste pratiquement constante pour les électrodes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$.

Fort de ce constat, on peut affirmer que pour le cas des électrodes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ la production de radical hydroxyle, l'oxydant principal, responsable de la dégradation du cristal violet est indépendante de la surface d'électrode; elle ne dépend que de l'intensité du courant d'électrolyse, tandis que pour l'électrode de Ti/TiO_2 l'augmentation de la vitesse de dégradation avec la surface d'électrode montre que le système est limité par le transfert de matières électrode/solution. En effet, l'augmentation de cette surface donne la possibilité à plus de molécules de cristal violet à accéder à la surface de l'électrode, levant ainsi ces limitations de transfert, d'où une plus grande quantité de cristal violet enlevée et des résultats similaires peuvent être notés dans les travaux d'INDU *et al.* (2011). Ces résultats laissent penser donc que l'électrode de

Tableau 5. Constantes apparentes de vitesse de la dégradation du cristal violet sur électrodes de Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂ pour différentes concentrations initiales.

Table 5. Apparent rate constants for crystal violet degradation on Ti/IrO₂-RuO₂ and Ti/TiO₂ electrodes for different initial concentrations of dye.

Type d'électrode	Concentration initiale (mol·L ⁻¹)	Constante de vitesse apparente K _{app} (min ⁻¹)	R ²
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ Cinétique d'ordre 1	2,5 x 10 ⁻⁵	0,2402	0,9676
	5 x 10 ⁻⁵	0,2053	0,9492
	7,5 x 10 ⁻⁵	0,1265	0,9936
	1 x 10 ⁻⁴	0,0963	0,9567
Ti/TiO ₂ Cinétique d'ordre 1	2,5 x 10 ⁻⁵	0,3962	0,9917
	5 x 10 ⁻⁵	0,2125	0,9479
	7,5 x 10 ⁻⁵	0,1388	0,9035
	1 x 10 ⁻⁴	0,089	0,943

Ti/IrO₂-RuO₂ pourrait posséder plus de sites actifs pour la production de radicaux hydroxyles que celle de Ti/TiO₂.

3.3 Évolution de la charge polluante (DCO)

La figure 5 donne l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse en utilisant les électrodes de Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂. Afin de comparer la capacité épuratrice de ces deux électrodes, l'étude a été effectuée sur une solution dont la DCO initiale est de 124,8 mg·L⁻¹. Pour accélérer la dégradation, l'intensité du courant d'électrolyse a été fixée à 50 mA et la concentration de l'électrolyte (NaCl) de 1 g·L⁻¹ avec une surface d'électrode de 7,15 cm². Les résultats obtenus révèlent de toute évidence que l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ possède un rendement épuratoire meilleur à celui de Ti/TiO₂. On atteint environ 92 % et 83 % d'élimination de la DCO après 120 min de traitement respectivement pour Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂. Ce résultat était prévisible, car l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ ayant la valeur de surtension de dégagement de l'oxygène la plus élevée favorise le plus la génération du radical hydroxyle OH[•] (ZHANG *et al.*, 2014). Par conséquent, les composés organiques seront plus efficacement dégradés sur cette électrode que celle de Ti/TiO₂. En outre, dans les deux cas la cinétique d'élimination de la charge polluante (DCO) suit une cinétique de premier ordre et les valeurs des constantes apparentes de vitesse de réaction qui sont de 0,0208 et 0,0161 min⁻¹ respectivement pour Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂ confortent cette affirmation.

Cette cinétique d'évolution de la DCO d'ordre 1 (décroissance exponentielle) pour les deux électrodes est obtenue, car l'intensité du courant appliqué est supérieure au courant limite de diffusion (Tableau 3). Le régime est donc sous le contrôle du transport de matière à la surface de l'électrode comme signalé dans les travaux de PANIZZA *et al.* (2001).

Il faut également noter que même si on obtient une décoloration complète de la solution après 30 min de traitement, la DCO reste élevée ce qui traduit là, une dégradation partielle du cristal violet générant des produits intermédiaires. En effet, quelques intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du cristal violet par le radical hydroxyle ont été identifiés dans la littérature. PALMA-GOYES *et al.* (2010) et FAN *et al.* (2009) ont identifié, dans leurs travaux respectifs, le 4-(N,N-diméthylamino)-4'-(N',N'-diméthylamino) benzophenone; N-méthylaniline; le N,N-diméthylaniline; le 4-diméthylaminophenol; l'acide 4-diméthylamino benzoïque. Pour les deux électrodes, on obtient une diminution très rapide de la DCO dans la première heure d'électrolyse et un ralentissement de la vitesse de dégradation par la suite. Ceci est souvent attribué à ces intermédiaires formés qui seraient moins sensibles aux radicaux hydroxyles que la molécule initiale.

4. CONCLUSION

Les résultats de ce travail présentent les similitudes et les différences obtenues lors du traitement par oxydation électrochimique du cristal violet sur deux électrodes de nature différente telles que le Ti/TiO₂ et le Ti/IrO₂-RuO₂. L'étude de l'effet des paramètres inhérents au procédé d'oxydation anodique révèle que ces paramètres n'influent pas de la même manière sur l'efficacité du traitement pour les deux électrodes. Les résultats montrent que pour les deux électrodes l'efficacité du traitement augmente avec la densité du courant appliqué, il existe une concentration optimale d'électrolyte qui est de 0,75 g·L⁻¹ pour Ti/TiO₂ et de 1 g·L⁻¹ pour Ti/IrO₂-RuO₂. Pour la plage de surface d'électrode étudiée l'efficacité du traitement est beaucoup plus affectée par l'augmentation de la surface

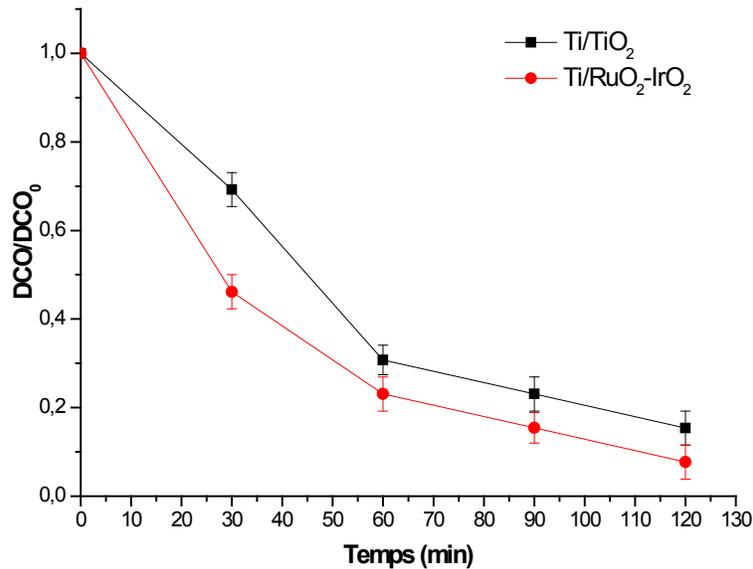


Figure 5. Évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours de l'électrolyse d'une solution de cristal violet de DCO initiale de 124,8 mg·L⁻¹; surface d'électrode 7,15 cm²; NaCl = 1 g·L⁻¹; I = 50 mA.
Evolution of the chemical oxygen demand (COD) during the electrolysis of a crystal violet solution with an initial COD of 124.8 mg·L⁻¹; electrode area 7.15 cm²; NaCl = 1 g·L⁻¹; I = 50 mA.

pour l'électrode Ti/TiO₂ que pour celle de Ti/IrO₂-RuO₂. De plus, le suivi de la DCO résiduelle au cours de l'électrolyse montre que l'électrode de Ti/IrO₂-RuO₂ possède le rendement épuratoire le plus élevé avec un taux de réduction de 92 % en 2 h contre 83 % pour Ti/TiO₂. Lors de l'électrolyse d'une solution de cristal violet de DCO initiale de 124,8 mg·L⁻¹, la surface d'électrode de 7,15 cm², NaCl = 1 g·L⁻¹ et I = 50 mA, les constantes apparentes de vitesse obtenues, avec un modèle de cinétique de premier ordre sont de 0,0208 et 0,0161 min⁻¹, respectivement pour Ti/IrO₂-RuO₂ et Ti/TiO₂. Bien que, avec ces électrodes on parvient à avoir des taux d'abattement de la DCO supérieurs à 80 % il serait intéressant par la suite d'étudier les produits intermédiaires formés, les ions nitrites et nitrates, mais aussi d'appliquer ceci à des effluents réels et de faire l'étude de la consommation énergétique de ce procédé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALAHIANE S., S. QOURZAL, M. EL OUARDI, M. BELMOUDEN, A. ASSABBANE et Y. AIT-ICHOU (2013). Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂. *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 239-250.
- ANGLADA A., A. URTIAGA et I. ORTIZ (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1747-1755.
- BANDALA E.R., M.A. PELAEZ, A. JAVIER GARCIA-LOPEZ, M.J. SALGADO et G.E. MOELLER CHAVEZ (2008). Photocatalytic decolorization of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chem. Eng. Process.*, 47, 169-176.
- CHEN G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11-41.
- CHEN Y., J.C. BAYGENTS et J. FARRELL (2017). Evaluating electrocoagulation and chemical coagulation for removing dissolved silica from high efficiency reverse osmosis (HERO) concentrate solutions. *J. Water. Process. Eng.*, 16, 50-55.

- DE LA CRUZ N., L. ESQUIUS, D. GRANDJEAN, A. MAGNET, A. TUNGLER, L.F. DE ALENCASTRO et C. PULGARIN (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Res.*, 47, 5836-5845.
- DJANEYE-BOUNDJOU G., L.M. BAWA, Y. BOUKARI et K. DOVI (2001). Photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène en solution aqueuse. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 11, 75-94.
- DROGUI P., J.F. BLAIS et G. MERCIER (2007). Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.*, 1, 257-272.
- ERSEVERI., V. RAVINDRAN, H.H. TSAI et M. PIRBAZARI (2014). Modeling and design of anaerobic fluidized bed reactor with recycling for denitrification of reverse osmosis concentrates. *Chem. Eng. Sci.*, 108, 111-122.
- FAN H.J., S.T. HUANG, W.H. CHUNG, J.L. JAN, W.Y. LIN et C.C. CHEN (2009). Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification. *J. Hazard. Mater.*, 171, 1032-1044.
- FLORES N., I. SIRE, R.M. RODRIGUEZ, F. CENTELLAS, P.L. CABOT, J.A. GARRIDO et E. BRILLAS (2017). Removal of 4-hydroxyphenylacetic acid from aqueous medium by electrochemical oxidation with a BDD anode: Mineralization, kinetics and oxidation products. *J. Electroanal. Chem.*, 793, 58-65.
- GARCIA-GOMEZC., P. DROGUI, B. SEYHI, P. GORTARES-MOROYOQUI, G. BUELNA, M.I. ESTRADA-ALVGARADO et L.H. ÁLVAREZ (2016). Combined membrane bioreactor and electrochemical oxidation using Ti/PbO₂ anode for the removal of carbamazepine. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 64, 211-219.
- GARCIA-SEGURA S., J. KELLER, E. BRILLAS et J. RADJENOVIC (2015). Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *J. Hazard. Mater.*, 283, 551-557.
- GARCIA-SEGURA S., J.D. OCON et M.N. CHONG (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents - A review. *Process. Saf. Environ.*, 113, 48-67.
- HAMZA M., R. ABDELHEDI, E. BRILLAS et I. SIRÉS (2009). Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *J. Electroanal. Chem.*, 627, 41-50.
- HURWITZ G., E.M.V. HOEK, K. LIU, L. FAN et F.A. RODDICK (2014). Photo-assisted electrochemical treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Chem. Eng. J.*, 249, 180-188.
- INDU M., S. PILLAI, A.K. GUPTA, et C. SAHOO (2011). Electrochemical oxidation of crystal violet dye (basic violet 3) using lead oxide electrodes. *Proceedings of the IASTED International Conference*, 4-6 juillet 2011, Calgary, AB, Canada, Environmental Management and Engineering, pp. 60-66.
- KAUR P., V.K. SANGAL et J.P. KUSHWAHA (2015). Modeling and evaluation of electro-oxidation of dye wastewater using artificial neural networks. *RSC. Adv.*, 5, 34663-34671.
- KAUR P., V.K. SANGAL et J.P. KUSHWAHA (2017). Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process. Saf. Environ.*, 111, 13-22.
- LESHEM E.N., D.S. PINES, S.J. ERGAS et D.A. RECHOW (2006). Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse. *J. Environ. Eng.*, 132, 324-330.
- LI D., J. TANG, X. ZHOU, J. LI, X. SUN, J. SHEN, L. WANG et W. HAN (2016). Electrochemical degradation of pyridine by Ti/SnO₂-Sb tubular porous electrode. *Chemosphere*, 149, 49-56.
- LI S.P., F. JING et H. ZHEN (2008). Preparation and characterization of Y doped Ti/Sb₂O₅-SnO₂ electrocatalytic electrodes. *J. Shandong Univ.*, 49, 22.
- LIAO C.H., S.F. KANG et F.A. WU (2001). Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere*, 44, 1193-1200.
- MOREIRA F.C., S. GARCIA-SEGURA, V.J.P. VILAR, R.A.R. BOAVENTURA et E. BRILLAS (2013). Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B-Environ.*, 142-143, 877-890.

- MOREIRA F.C., R.A.R. BOAVENTURA, E. BRILLAS et V.J.P. VILAR (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B-Environ.*, 202, 217-261.
- NIDHEESH P.V., M. ZHOU et M.A. OTURAN (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
- OROZCO S.L., E.R. BANDALA, C.A. ARANCIBIA-BULNES, B. SERRANO, R. SUAREZ-PARRA et I. HERNANDEZ-PEREZ (2008). Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems. *J. Photochem. Photobiol. A*, 198, 144-149.
- PAL A., K.Y.H. GIN, A.Y.C. LIN et M. REINHARD (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total. Environ.*, 408, 6062-6069.
- PALMA-GOYES R.E., F.L. GUZMAN-DUQUE, G. PEÑUELA, I. GONZALEZ, J.L. NAVA et R.A. TORRES-PALMA (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81, 26-32.
- PALMA-GOYES R.E., J. SILVA-AGREDO, I. GONZALEZ, et R.A. TORRES-PALMA (2014). Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. *Electrochim. Acta*, 140, 427-433.
- PANIZZA M., P.A. MICHAUD, G. CERISOLA et C. COMNINELLIS (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 507, 206-214.
- PERALTA-HERNANDEZ J.M., M. MENDEZ-TOVAR, R. GUERRA-SANCHEZ, C.A. MARTINEZ-HUITLE et J.L. NAVA (2012). A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. *Int. J. Electrochem.*, 2012, 1-18.
- PRIETO-RODRÍGUEZ L., D. SPASIANO, I. OLLER, I. FERNÁNDEZ-CALDERERO, A. AGÜERA et S. MALATO (2013). Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. *Catal. Today*, 209, 188-194.
- SABLE S.S., P.P. GHUTE, P. ÁLVAREZ, F.J. BELTRÁN, F. MEDINA et S. CONTRERAS (2015). FeOOH and derived phases: Efficient heterogeneous catalysts for clofibrac acid degradation by advanced oxidation processes (AOPs). *Catal. Today*, 240, 46-54.
- SIRES I., E. BRILLAS, M.A. OTURAN, M.A. RODRIGO et M. PANIZZA (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 8336-8367.
- SUN Y., P. LI, H. ZHENG, C. ZHAO, X. XIAO, Y. XU, W. SUN, H. WU et M. REN (2017). Electrochemical treatment of chloramphenicol using Ti-Sn/ γ -Al₂O₃ particle electrodes with a three-dimensional reactor. *Chem. Eng. J.*, 308, 1233-1242.
- THIAM A., I. SIRES, F.A. CENTELLAS, P.L. CABOT et E. BRILLAS (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: Identification of intermediates. *Chemosphere*, 136, 1-8.
- WANG J., T. ZHANG, Y. MEI et B. PAN (2018). Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP). *Chemosphere*, 201, 621-626.
- WENG M et J. PEI (2016). Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate using a novel electrode: Parameter optimization and kinetics study. *Desalination*, 399, 21-28.
- WU T., G. ZHAO, Y. LEI, et P. LI (2011). Distinctive tin dioxide anode fabricated by pulse electrodeposition: High oxygen evolution potential and efficient electrochemical degradation of fluorobenzene. *J. Phys. Chem.*, 115, 3888-3898.
- ZAVISKA F., P. DROGUI, J.F. BLAIS et G. MERCIER (2009). *In situ* active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *J. Appl. Electrochem.*, 39, 2397-2408.
- ZHANG L., L. XU, J. HE et J. ZHANG (2014). Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration. *Electrochim. Acta*, 117, 192-201.
- ZHANG Y., Y. TINGTING, W. HAN, X. SUN, J. LI, J. SHEN et L. WANG (2016). Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor. *Electrochim. Acta*, 220, 211-221.