

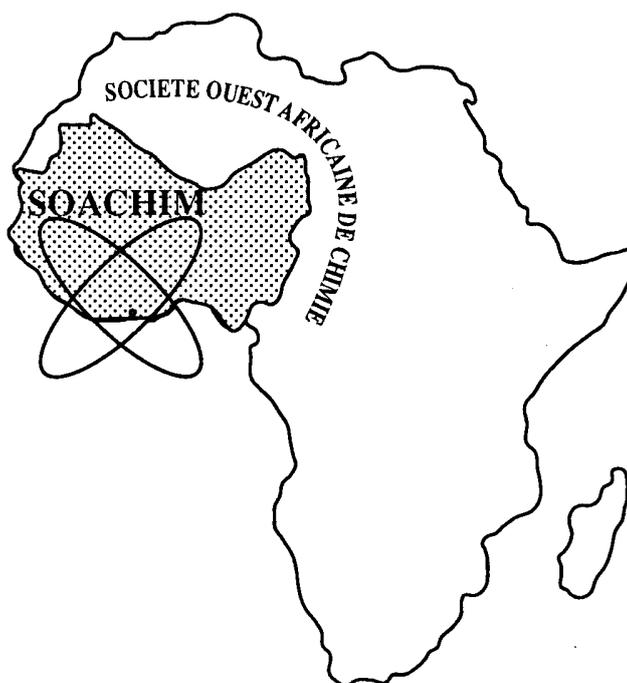
# Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*

Code Chemical Abstracts : JSOCF2  
Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

**16<sup>ème</sup> Année, Juin 2011, N° 031**



Site Web: <http://www.soachim.org>

## **Optimisation du fer, du cobalt et du cuivre comme catalyseurs dans le procédé d'oxydation avancée électro-Fenton**

**Mababa Diagne**

*Institut des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, BP 5396, Dakar-Fann, Sénégal, Tel : +221 33 825 25 30, Fax : +221 33 824 63 18, Email : [mababad@yahoo.fr](mailto:mababad@yahoo.fr)*

(Reçu le 27/03/2010 – Accepté après corrections le 14/03/2011)

**Résumé :** L'optimisation de la concentration du catalyseur dans le procédé d'oxydation électro-Fenton a été réalisée en présence du fer, du cobalt et du cuivre. Les résultats ont montré qu'une concentration de catalyseur de 0,1 mM était nécessaire pour optimiser le processus réactionnel. Une forte concentration semble jouer un rôle de facteur limitant favorisant ainsi une réaction de compétition entre le catalyseur et les radicaux hydroxyles au détriment de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le polluant organique. Une concentration de 0,1 mM de catalyseur en milieu acide de pH = 3 associée à un courant de 60 mA apparaissent comme étant les conditions optimales du procédé électro-Fenton sous nos conditions expérimentales. Elles procèdent d'une dégradation très rapide du polluant organique avec une minéralisation totale au bout d'une trentaine de minutes. Le fer a été retenu comme le catalyseur idéal dans le traitement des polluants organiques par le procédé électro-Fenton.

**Mots-clés :** Optimisation, Fer, Cobalt, Cuivre, Dégradation, Parathion Méthyle, Electro-Fenton.

## **Optimization of iron, cobalt and copper as catalysis in electro-Fenton oxidation process**

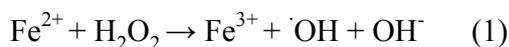
**Summary:** The optimization of the catalyst concentration in electro-Fenton oxidation process was conducted in presence of iron, copper and cobalt. The results showed that 0.1 mM catalyst concentration was necessary to optimize the reaction process. A high concentration seems to play a role in limiting factor favouring a reaction competition between the catalyst and the hydroxyl radicals to the detriment of the reaction between the hydroxyl radicals and the organic pollutant. 0.1 mM catalyst concentration associated to an acidic medium of pH = 3 with 60 mA of electric intensity appear as the optimal conditions of electro-Fenton process under our experimental conditions. Such conditions carry a very rapid degradation of organic pollutant with a complete mineralization after thirty minutes. Iron was selected as the ideal catalyst for organic pollutants treatment by electro-Fenton process.

**Keywords:** Optimization, Iron, Cobalt, Copper, Methyl Parathion, Electro-Fenton

## 1. Introduction

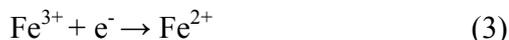
La large utilisation des pesticides dans l'agriculture et dans la viticulture contribue à l'augmentation de ces derniers dans les milieux aquatiques. Des méthodes de pratique non rationnelles durant leur recyclage et leur épandage sont à l'origine de la contamination de l'air, des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines [1-4]. Dans le cadre de ce travail nous avons étudié la dégradation du parathion méthyle (PM), un insecticide et acaricide organophosphoré utilisé contre les organismes nuisibles de nombreux types de cultures dans les dernières décennies dont la toxicité potentielle constitue un danger pour les êtres vivants et les animaux [5]. Il s'hydrolyse au contact de l'eau avec formation de paraoxone méthyle, de paranitrophénol et d'acide diméthylthiophosphorique.

Les solutions aqueuses de parathion méthyle ont été traitées par procédé Electro-Fenton, un procédé électrochimique d'oxydation avancée. Le traitement est basé sur la production in situ et catalytique des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ , qui sont des oxydants très puissants [6-8]. Ces radicaux réagissent ensuite sur les polluants organiques en déclenchant un mécanisme radicalaire qui conduit ces derniers jusqu'à leur minéralisation complète. Une des voies de production des radicaux hydroxyles est la méthode chimique basée sur la réaction de Fenton (réaction 1) [9] :



Le procédé chimique a plusieurs inconvénients tels que la nécessité d'utilisation d'un grand excès de réactifs chimiques et la formation de boues ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  lors du traitement. L'électrochimie constitue un excellent moyen pour éliminer ces inconvénients. En effet, les deux réactifs utilisés par la réaction de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) peuvent être générés in situ et de manière

catalytique par électrochimie (réactions 2 et 3) :



Pour initier le processus de production des radicaux hydroxyles, il suffit d'introduire une quantité catalytique ( $C = 10^{-4}$  M) d'un sel de fer ferrique après avoir saturé la solution à traiter en oxygène par barbotage de l'air comprimé. La réduction cathodique de l' $\text{O}_2$  et celle de l'ion ferrique à lieu simultanément au même potentiel ( $E = -0,25$  V/ENH). Ainsi, les réactifs de la réaction de Fenton (réaction 1) sont produits in situ de manière continue et contrôlée. L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  joue le rôle de catalyseur électrochimique : il est consommé par la réaction chimique (réaction 1) en milieu homogène et reproduit par la réaction (3) de manière électrochimique au niveau de la cathode.

Le procédé électro-Fenton classique utilise l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  comme catalyseur. Mais en pratique, le couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  peut être remplacé par d'autres couples redox tels que  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ , etc. Plusieurs études [10], [11] ont montré, que dans certains cas, l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  permettait une dégradation plus rapide ou la présence de l'ion cuivreux à côté d'ion ferreux mettait en évidence un effet de synergie. Nous avons donc étudié l'effet de la nature et de la concentration de différents ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) en tant que catalyseurs sur la vitesse de dégradation et le taux de minéralisation du PM. Ces métaux sont capables de former un couple oxydo-réducteur en milieu aqueux. La valeur du courant imposé entre la cathode et l'anode constitue un autre paramètre important du procédé utilisé. Le but de cette étude est d'effectuer la dégradation du PM dans les conditions optimales de courant et de catalyseur.

C'est ainsi que nous avons choisi de travailler avec des concentrations de catalyseurs de 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1,0 mM pour des intensités de courant de 30, 60 et 100 mA.

La cinétique de dégradation du PM a été suivie par la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) et le taux de minéralisation évaluée par la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Réactifs et solutions

Les produits chimiques utilisés (Tableau 1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable.

L'élimination du parathion méthyle a été effectuée en milieu acide (solution d'acide sulfurique de pH = 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques en Fe(OH)<sub>3</sub> et de préserver les ions ferreux. L'acidité du milieu favorise la réduction du dioxygène en ion superoxyde qui à son tour produit le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour chaque catalyseur, les électrolyses ont été effectuées avec quatre concentrations différentes : 0,1; 0,25; 0,5 et 1,0 mM.

### 2.2. Appareil et cellule électrochimique

L'électrolyse des solutions de parathion méthyle a été réalisée avec un potentiostat-gavanostat de type EG/G Princeton Applied Research 273A dans une cellule non divisée. L'électrode de travail (cathode) est constituée d'un feutre de carbone. Ses dimensions sont 10 cm, 10 cm et 4 mm respectivement pour la longueur, la largeur et l'épaisseur.

L'anode étant une feuille de platine (2×2,5 cm<sup>2</sup>). Un volume de 125 ml de solution de parathion méthyle 0,13 mM (solubilité maximale) a été soumis à l'électrolyse à courant contrôlé à la température ambiante. La solution a été barbotée par de l'air comprimé pendant 10 mn avant le début de l'électrolyse. Une masse de catalyseur en question (suivant la valeur de concentration étudiée) est ajoutée à la solution sous forme de sulfate. Du sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 50 mM est aussi ajouté dans la solution pour permettre une bonne circulation du courant électrique dans la solution. Cette dernière est agitée par un barreau aimanté sous une vitesse de 900 tr.mn<sup>-1</sup>. L'intensité de courant électrique est maintenue constante et la charge électrique passée est suivie par un coulombmètre. Des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers de charge passée, par exemple à 0, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 Coulombs (C).

**Tableau I** : Produits chimiques utilisés.

Produits	Pureté	Origine
Méthanol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	98%	Acros
Sulfate de sodium Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99%	Acros
Acide acétique C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99%	Acros
Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	Acros
Sulfate de fer pentahydraté FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	97%	Acros
Parathion méthyle C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	98	Riedel-de Haën
Paraoxone méthyle C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	97	Acros
Paranitrophénol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	99	Riedel-de Haën
Dichromate de potassium K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	98	Fluka
Heptahydrate de Sulfate de Cobalt CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	99	Fluka

### 2.3. Analyse chromatographique

L'évolution de la concentration de PM a été suivie par la CLHP en phase inversée utilisant un système Merck Lachrom équipé d'un détecteur à barrette diode, d'un four à colonne et une colonne Purospher RP-18. La phase mobile est composée pour tous les échantillons analysés par du méthanol, de l'eau et de l'acide acétique : 58/38/4 en volume. Le débit a été maintenu constant et égal à  $0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . La détection a été effectuée à 265 nm. Le temps de rétention ( $t_R$ ) du parathion méthyle est, dans ces conditions, de 15,01 min (Figure 1).

### 2.4. Suivi de la minéralisation par la DCO

Le taux de minéralisation des solutions de parathion traitées par procédé Electro-Fenton a été suivi par la mesure de la DCO. Une oxydation très énergétique de la matière organique contenue dans les échantillons est effectuée par du dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique concentré et sous reflux pendant 2 heures à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [12]. Les résultats sont exprimés en mg d' $\text{O}_2$  par litre correspondant à la quantité d' $\text{O}_2$  provenant du dichromate de potassium et qui est nécessaire pour oxyder la matière organique contenue dans un litre de solution.

## 3. Résultats et discussions

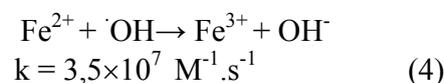
### 3.1. Dégradation du PM en présence de $\text{Fe}^{3+}$ comme catalyseur

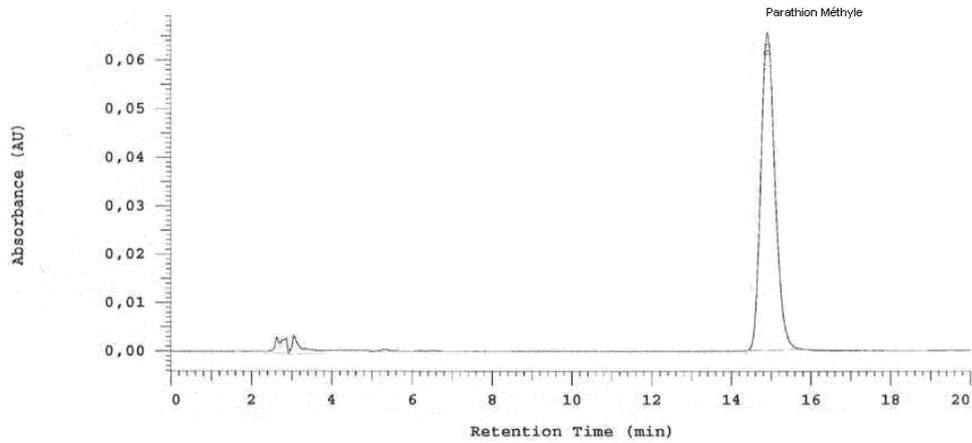
L'électrolyse des solutions de PM a été effectuée en utilisant du fer (III) sous forme de pentahydrate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) à des concentrations différentes (0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1,0 mM). L'évolution de la concentration du PM en solution en fonction de la charge passée en cours d'électrolyse à courant contrôlé est présentée à la figure 2. Les courants de 30, 60 et 100 mA ont été appliqués pour chaque concentration de catalyseur.

Les courbes de la figure 2 montrent une diminution rapide et la disparition du PM avec l'augmentation de la charge passée.

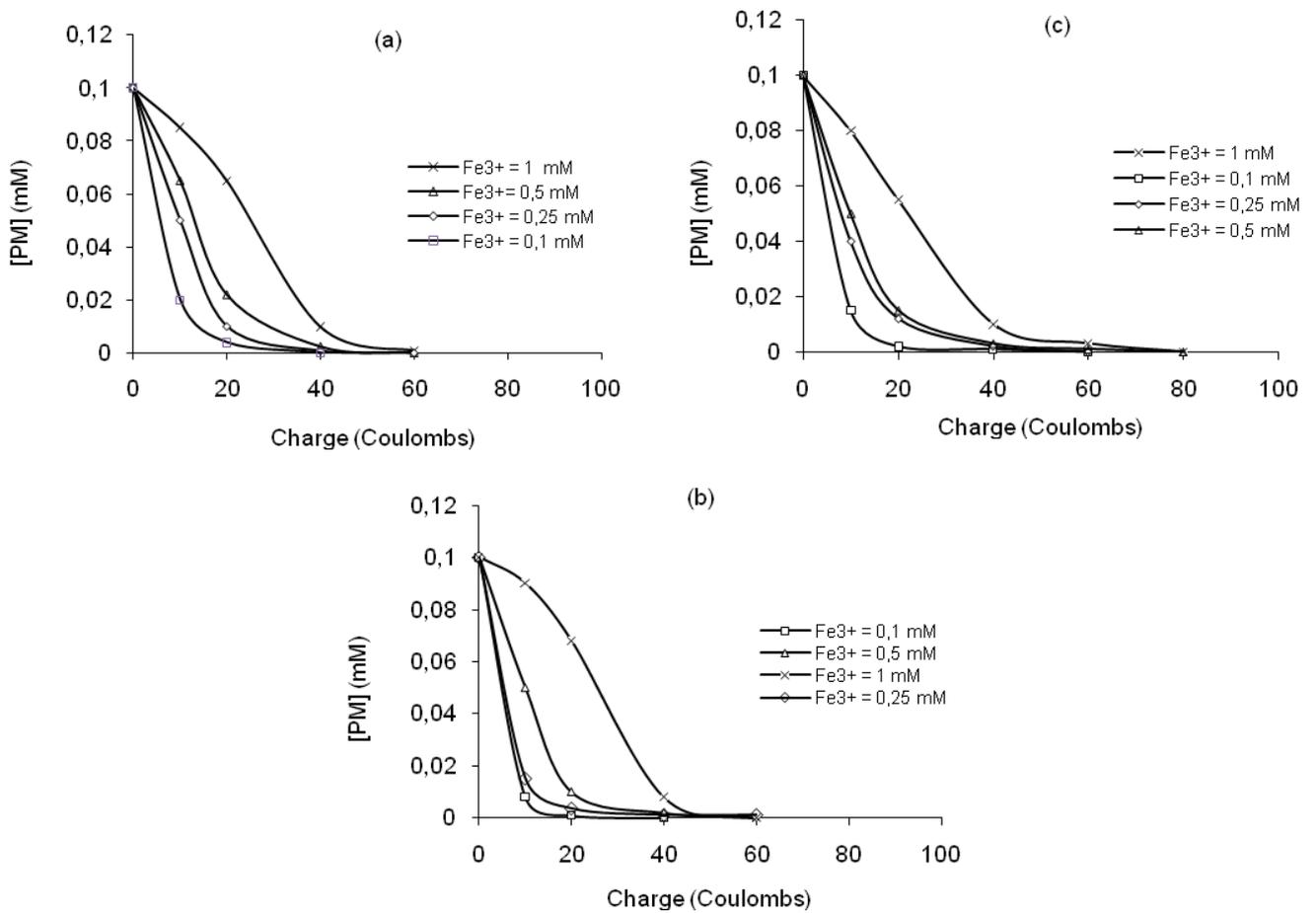
Cette figure met en évidence l'effet de la concentration du  $\text{Fe}^{3+}$  sur la cinétique de dégradation. Contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre, la dégradation devient rapide avec la diminution de concentration du catalyseur. Pour la même valeur du courant ( $I = 30 \text{ mA}$ ) imposé lors d'électrolyse, la charge nécessaire pour arriver à la dégradation complète du PM est significativement plus élevée pour la concentration de 1 mM que celle de 0,1 mM en fer. Dans le cas des concentrations élevées (0,5 et 1 mM) du catalyseur fer, la vitesse de dégradation est particulièrement lente en début d'électrolyse. Elle devient exponentielle (cinétique de pseudo premier ordre) après passage à 20 C. La dégradation totale est obtenue à 40 C pour une concentration de 0,1 mM en  $\text{Fe}^{3+}$ , 60 C pour la concentration de 0,25 mM et 80 C pour les concentrations de 0,5 et 1 mM. Par contre, la dégradation est plus efficace en présence d'une concentration de 0,1 mM d'ion ferrique avec une intensité de courant de 60 mA.

De cette analyse, se dégage le constat suivant lequel, une concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  très élevée ne favorise pas une meilleure dégradation du PM. Par contre, le courant de 60 mA apparaît comme étant l'intensité de courant la plus adaptée pour dégrader de façon efficace le PM. En effet, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  peut se comporter comme un facteur limitant en piégeant les radicaux hydroxyles (équation 4) et ainsi empêcher l'oxydation du polluant organique [13]. Des travaux de dégradation de la matière organique par procédé photochimique [14] ont montré aussi la formation de boues ferriques dans le cas de fortes concentrations de fer comme catalyseur (valeurs supérieures à 1 mM). Pour des valeurs de concentration de fer comprises entre 0,1 et 1 mM, on observe une coloration brune de la solution aqueuse. Cette coloration est liée à la complexation du fer dans la solution [15].





**Figure 1 :** Détection du parathion méthyle par HPLC.



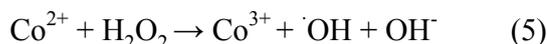
**Figure 2 :** Evolution de la concentration de PM au cours du traitement des solutions aqueuses par procédé électro-Fenton en présence de Fe<sup>3+</sup> comme catalyseur. a) I = 30 mA, b) I = 60 mA, c) I = 100 mA.

La vitesse de cette réaction devient importante lorsque la concentration en ion ferreux est élevée et la réaction (4) entre en compétition avec le PM pour les radicaux hydroxyles. La dégradation la plus rapide et la plus courte en terme de concentration de fer est obtenue avec 0,1 mM. Son élimination totale est obtenue avec une charge de 40 C et une intensité de courant de 60 mA.

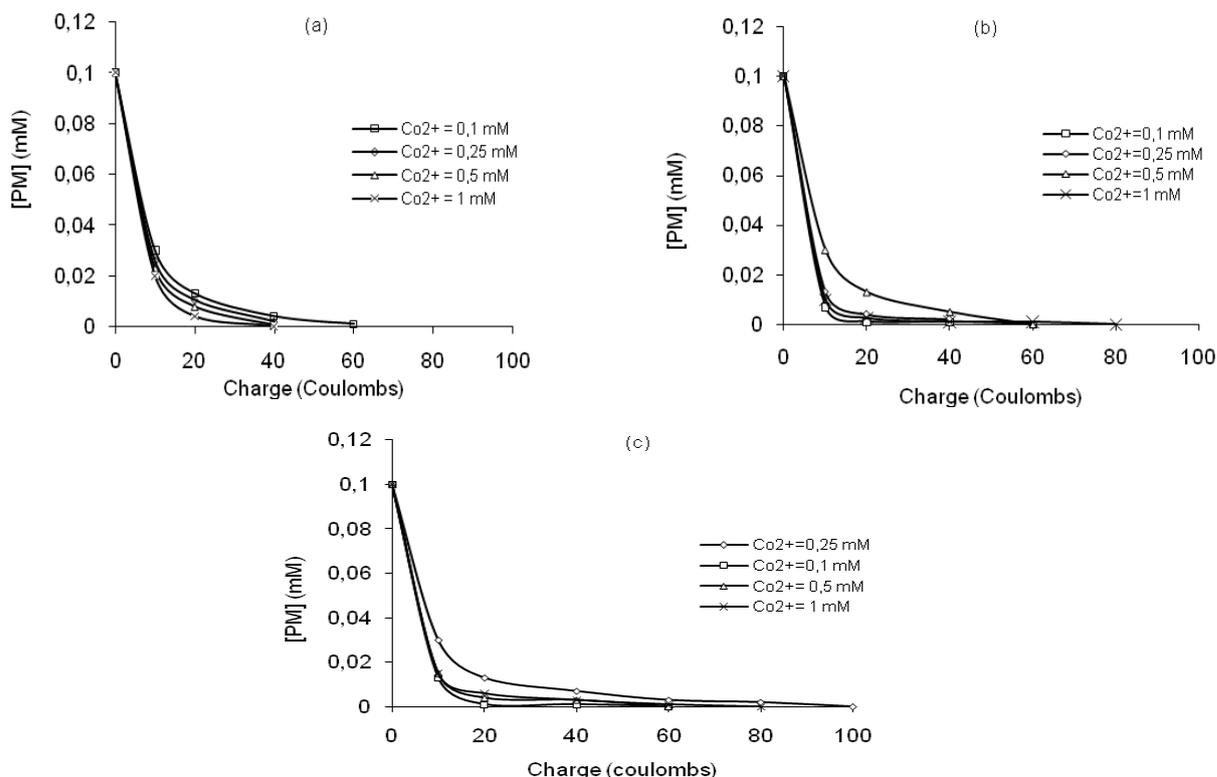
Des travaux [16] développés par l'Equipe de Chimie Environnementale du Laboratoire des Géomatériaux de l'université Paris-Est ont montré que des concentrations trop fortes de catalyseurs en fer dans le procédé électro-Fenton (> 1 mM) entraînent une diminution de la vitesse de minéralisation. Cet excès de fer constitue un facteur limitant de la réaction de Fenton. D'où la nécessité de l'optimiser quelque soit la nature du composé organique à dégrader.

### 3.2. Dégradation du parathion méthyle en présence de Cobalt comme catalyseur

Des expériences similaires à celles réalisées avec le fer dans les mêmes conditions expérimentales en remplaçant le fer (III) par le cobalt (II), introduit initialement dans la solution sous forme de sulfate de cobalt hydraté ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ont été réalisés. Dans ce cas, c'est la réaction (5) qui a lieu :



L'ion  $\text{Co}^{3+}$  formé, sera ensuite réduit à la cathode pour régénérer l'ion  $\text{Co}^{2+}$  (catalyseur). Les résultats sont présentés à la figure 3. Les cinétiques de dégradation présentent la même allure que dans le cas du  $\text{Fe}^{3+}$  mais significativement plus rapides pour les concentrations élevées.



**Figure 3 :** Effet de la concentration du catalyseur  $\text{Co}^{2+}$  et de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation du PM, a)  $I = 30 \text{ mA}$ , b)  $I = 60 \text{ mA}$  et c)  $I = 100 \text{ mA}$ .

Il ressort de ces courbes que les conditions optimales de dégradation sont obtenues avec  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$  et  $I = 60 \text{ mA}$ . Dans ces conditions, la dégradation du PM est totale à 15 C. On observe aussi que cette dégradation peut être rapide pour les fortes concentrations en  $Co^{2+}$  (0,5 et 1 mM) en utilisant une intensité de courant faible (30 mA). Contrairement au  $Fe^{3+}$ , la concentration de 1 mM en  $Co^{2+}$  ne semble pas constituer un facteur limitant pour la dégradation du parathion méthyle. Combinée avec une intensité de 30 mA, elle est à l'origine d'une rapide dégradation du polluant organique.

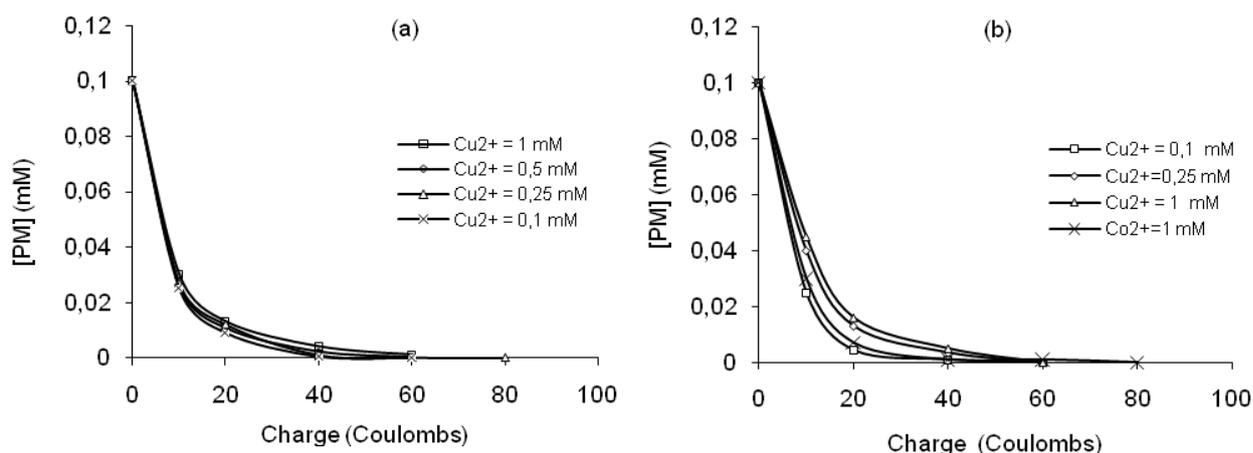
Peu de travaux ont été réalisés avec le cobalt à cause de son caractère toxique dans les eaux ; raison pour laquelle seule la cinétique de dégradation a été représentée avec le cobalt comme catalyseur. Le choix du cobalt et du cuivre s'est basé sur leur comportement similaire avec le fer en milieu aqueux.

### 3.3. Dégradation du parathion méthyle en présence du Cuivre comme catalyseur

Les expériences ne sont effectuées que pour les courants de 30 et 60 mA et dans les

mêmes conditions expérimentales que précédemment. La figure 4 présente les résultats obtenus. Les cinétiques de dégradation sont assez proches et ne mettent en évidence ni l'effet de concentration d'ions  $Cu^{2+}$ , ni celui du courant. Par contre les vitesses de dégradation sont légèrement plus lentes par rapport aux cas où les ions  $Fe^{3+}$  ou  $Co^{2+}$  sont utilisés comme catalyseurs. La comparaison de la dégradation de l'acide rouge 88 (colorant dans le textile) par procédé photo-Fenton en présence de fer et de cuivre a montré une vitesse 8,60 fois plus importante avec le fer qu'avec le cuivre pour une concentration de 0,075 mM. Le temps de dégradation est de 120 h avec le cuivre pour 14 min avec le fer <sup>[17]</sup>.

La dégradation ne signifiant pas toujours élimination de la pollution organique puisque l'on peut dégrader un produit tout en générant un autre plus toxique, nous avons suivi la minéralisation du PM par la DCO pour évaluer l'efficacité du traitement par procédé Electro-Fenton. Cette minéralisation a été réalisée uniquement avec le fer comme catalyseur.

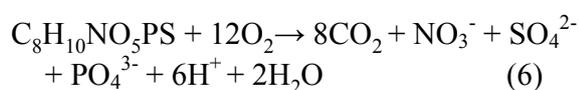


**Figure 4 :** Evolution de la concentration du PM durant le processus Electro-Fenton, V = 125 ml,  $[Cu^{2+}] = 0,1; 0,25; 0,5 \text{ et } 1,0 \text{ mM}$ , a)  $I = 30 \text{ mA}$ , b)  $I = 60 \text{ mA}$ .

Les travaux de Pimentel [15] montre que la dégradation du phénol par procédé Electro-Fenton en utilisant le fer, le cobalt, le manganèse ou le cuivre est optimale pour 10 mM de concentration.

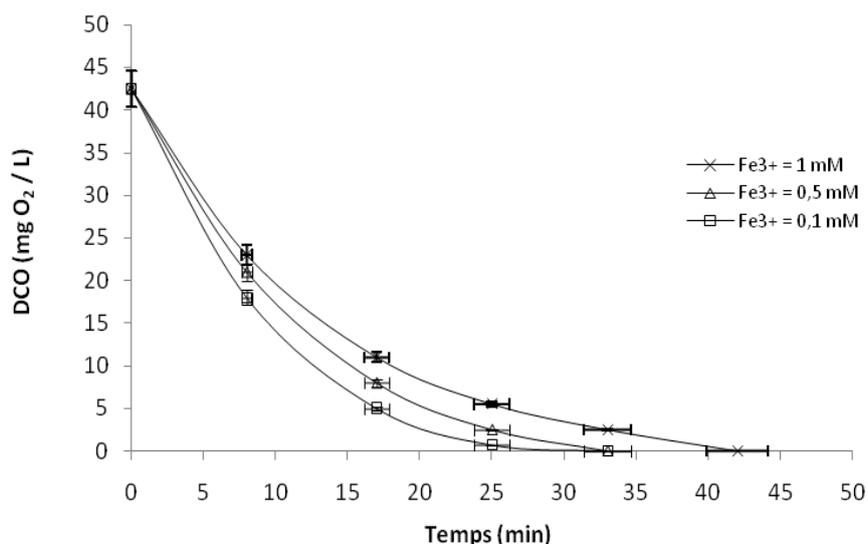
#### 4. Efficacité de minéralisation

La minéralisation des solutions aqueuses de PM au cours du traitement par procédé Electro-Fenton a été évaluée en termes de DCO suivant la réaction suivante :



La minéralisation d'un composé organique est en effet l'étape ultime dans le mécanisme d'oxydation. Elle produit du CO<sub>2</sub> et des ions minéraux. L'élimination du CO<sub>2</sub> de la solution diminue donc le contenu en carbone organique. Les ions minéraux formés étant éliminés sous forme de nitrate, de sulfate et de phosphate.

La figure 5 donne l'élimination du carbone organique au cours d'électrolyse en fonction du temps et pour différentes concentrations de Fe<sup>3+</sup>. Les électrolyses sont effectuées sous courant contrôlé en imposant une intensité constante de 200 mA pour diminuer la durée de traitement. La DCO de la solution diminue de manière exponentielle depuis les premiers instants de l'électrolyse. Les résultats de la figure 4 mettent en évidence une minéralisation extrêmement rapide. Cette rapidité est étayée par des travaux sur l'oxydation du phénol sur un catalyseur à base de fer [18]. La minéralisation totale d'une solution aqueuse de 0,13 mM de PM est atteinte au bout de 30, 35 et 40 min respectivement pour les concentrations de 0,1 ; 0,5 et 1 mM en ions Fe<sup>3+</sup>. La vitesse de minéralisation est influencée par la concentration du catalyseur, en bon accord avec la vitesse de dégradation observée sur la figure 2. Ainsi, l'efficacité de minéralisation est meilleure en présence d'une concentration de 0,1 mM en Fe<sup>3+</sup>.



**Figure 5 :** Evolution de la DCO en fonction du temps avec le fer comme catalyseur [PM<sub>0</sub>] = 0,13 mM, I = 200 mA, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1; 0,5 et 1,0 mM, V = 125 mL.

## 5. Conclusion

Les résultats obtenus en présence de catalyseurs de nature différente montrent qu'une forte intensité de courant ainsi qu'une concentration élevée de catalyseur ne semblent pas jouer un rôle de premier plan dans la dégradation comme dans la minéralisation du PM. Dans certains cas, une forte concentration de catalyseur peut compromettre une dégradation rapide et efficace du polluant car il peut provoquer une réaction de compétition pour des radicaux hydroxyles diminuant ainsi la vitesse de dégradation du polluant organique.

Une concentration de 0,1 mM du catalyseur dans un milieu aqueux de pH = 3 associée à une intensité de courant de 60 mA apparaissent comme les conditions optimales pour une dégradation efficace du PM en présence du fer et du cobalt comme catalyseurs. Dans le cas de cuivre comme catalyseur, les expériences réalisées ne sont pas concluantes en ce qui concerne l'effet de concentration sur la vitesse de dégradation, car les courbes cinétiques sont assez proches pour différentes valeurs de courant et de concentration.

Mais compte tenu du caractère toxique du cobalt, nous avons retenu d'utiliser le fer comme catalyseur pour la suite de nos travaux de recherche.

## Bibliographie

[1]. Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., Chovelon J.M., Assessment of the toxicity of methyl parathion and its photodegradation products in water samples using conductometric enzyme biosensors, *Analytica Chimica Acta* (2002) 459, 33-41;  
[2]. Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *Pesticide Science* (1999) 55, 558-562;

[3]. Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micro-pollutant: Pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001) 507, 96-102;  
[4]. Arapoglou D., Vlyssides A., Zorpas A., Israilides C., Karlis P., Detoxification of methyl parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials* (2003) B98, 191-199;  
[5]. Helliker P.E., Evaluation of methyl parathion as a toxic air contaminant. (1999) "Department of Pesticide regulation" report, California;  
[6]. Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in-situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D, *Journal of Applied Electrochemistry* (2000) 30, 475-482;  
[7]. Brillas E., Mur E., Casado J., Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode, *Jour. Electrochem. Soc.* (1996) 143, L49-L53;  
[8]. Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O., Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* (2003) 37, 3716-3723;  
[9]. Fenton H.J.H., Oxydation of tartaric acid in presence of iron, *Jour. Chem. Soc.* (1896) 65, 899-910;  
[10]. Wardman P., Candeias L.P., Fenton Centennial Symposium. Fenton Chemistry: An introduction, *Radiation Research* (1996) 1145, 523-531;  
[11]. Croft S., Gilbert B.C., Lindsay Smith J.R., Whitwood A.C., An ESR investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe (II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. Direct evidence for the formation of

the hydroxyl radical, *Free Rad. Res.* (1992) 17, 21-39 ;

[12]. NF T 90-101, Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) ;

[13]. Pignatello J.J., Dark and photo assisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalysed degradation of chlorophenoxy-herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* (1992) 26, 944-951;

[14]. Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Sire's I., UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of methyl parathion, *Environmental Chemistry Letters*, (2009) 7, 261-265;

[15]. Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M.A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode,

*Applied Catalysis B: Environmental* (2008) 83, 140-149;

[16]. Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* (2010) 81, 594-602;

[17]. Madhavan J., Maruthamuthu P., Murugesan S., Anandan S., Kinetic studies on visible light-assisted degradation of acid red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent, *Applied Catalysis. B, Environmental*, (2008) 83, 8-14 ;

[18]. Lahbabi N., Rais Z., Hajjaji M., Kacim S., Oxydation du phénol sur un catalyseur à base de fer supporté sur une argile marocaine, *Afrique Science* (2009) 3, 14-24.