

Dédicace

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Je les adresse mes chaleureux
remerciements.

Leurs soutien moraux tout au long
de mes études me permet de tenir
bon dans les moments difficiles.

Mesrouer abd el kadir

Liste des figures	A
Liste des tableaux	C
Introduction générale	1

Chapitre I. Généralités sur Les colorants

I-1- Historique des colorants	4
I-2- Définition des colorants	4
I-3 -Structure Chimique des colorants	5
I-4 -Domaines d'utilisation des colorants.....	5
I-5- Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	5
I-5.1-Groupes chromophores.....	5
I-5.2-Groupes auxochromes	5
I-6 Classification chimiques des colorants	7
I-7 -Colorants textiles, Environnement et santé	10
I-7.1-Les dangers potentiels	10
I-7.2- Les dangers à long terme	11

Chapitre II : Généralités sur les procédés d'oxydation avancés

II-1-Généralités.....	13
II-2 -Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancées.....	13
II-2.1-Les procédés d'oxydations avancées homogènes	13
II-2.1.1-Procédés d'ozonation	13
II-2.1.2-Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	15
II.2.2-Procédés photochimiques	16
II.2.3-Procédé de la photo catalyse hétérogène.....	17
II.3-Les matériaux semi-conducteurs.....	18

II.4- Les principaux avantages et inconvénients des POA.....	19
--	----

Chapitre III : Méthodes et Techniques expérimentales

III. I- Introduction :.....	20
III. II-Produits et matériels :.....	20
III. II-1. Les produits utilisés :.....	20
III. III- Méthodologie expérimentale	21
III.III.1-Préparation de la solution du bleu de méthylène	21
III.III.2- Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions du Bleu de Méthylène	21
III.III.3- Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton	22

Chapitre IIV : Résultats et discussions

IV. I-Introduction :.....	25
IV. II-Etablissement de la courbe d'étalonnage :.....	26
IV. III-Effet de pH sur l'absorbance du Bleu de Méthylène.....	27
IV. IV-Etude de l'effet de FeSO ₄ et du H ₂ O ₂ séparés sur la dégradation du Bleu de Méthylène	27
IV.IV.1-Effet de peroxyde d'hydrogène tout seul sur la dégradation du Bleu de Méthylène.....	27
IV. IV.2-Effet du sel sulfate de fer tout seul sur la dégradation du Bleu de Méthylène ...	28
IV. V-Etude de la dégradation du polluant Bleu de Méthylène par le Procédé d'Oxydation Avancée Fenton.....	29
IV. V.1-Optimisation de la concentration de peroxyde d'hydrogène	30
IV. V.2-Optimisation de la concentration de sulfates de fer ferreux	31
IV. V.3-Optimisation de la concentration du colorant Bleu de Méthylène.....	34
IV. VI-Etude cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène.....	33
IV.VI.1-Modélisation de la cinétique	34
IV.VI.2-Effet du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène.....	35
IV.VI.3-Effet des sulfates de fer ferreux sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène.....	36

VI.VI.4-Effet de la concentration initiale en Bleu de Méthylène sur la cinétique de sa dégradation.....	38
VI.VI.5-Effet de la température de milieu sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène.....	39
VI.VI.6-Effet du pH de milieu sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène.....	40
VI. VII-Effet de la présence de sels minéraux sur la dégradation du Bleu de Méthylène.....	42

Liste des tableaux

Chapitre I: Généralités sur les colorants

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante..... **page 6**

Chapitre II: Généralités sur Les procédés d'oxydation avancée(POA)

Tableau II-1 : Les principaux avantages et inconvénients des POA..... **page 18**

Chapitre III: Méthodes et Techniques expérimentales

Tableau III.1 : Propriétés Chimiques et Physiques du colorant Bleu de Méthylène..... **Page19**

Tableau III.2 : Produits chimiques utilisé..... **Page 20**

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de la concentration de H_2O_2 **page31**

Tableau IV.2 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de la concentration de $FeSO_4$**page32**

Tableau IV.3 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de sa concentration initiale.....**page33**

Tableau IV.4 : Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène.....**page36**

Tableau IV.5 : Effet de la concentration de sulfates de fer ferreux sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène....**page37**

Tableau IV.6 : Effet de la concentration de Bleu de Méthylène sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène..... **page38**

Tableau IV.7 : Effet de la température sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène..... **page40**

Liste des tableaux

Tableau IV.8 : Effet de pH sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène..... page41

Tableau IV.9 : Effet de différents sels sur le rendement de dégradation de Bleu de Méthylène.....page43

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

- Figure I-1** : La molécule azoïque (Exemple l'azobenzène)page 6
- Figure I-2** : La molécule anthraquinone..... page 7
- Figure I-3** : Jaune 2 (colorant diphénylamine) page 7
- Figure I-4** : Structure de phtalocyanine..... page 8
- Figure I-5** : Structure de l'indigo.....page 9

Chapitre II : Généralités sur les procédés d'oxydation

- Figure II-1**: Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999)
..... page 14

Chapitre III : Méthodes et Techniques expérimentales

- Figure III.1** : Spectre UV-Visible du Bleu de méthylène.....page21
- Figure III.2** : Spectrophotomètre OPTIZEN 3220.....page22
- Figure III.3** : pH-mètre (CONSORT C863)page23

Chapitre IV : Résultats et discussions

- Figure IV.1** : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Méthylène
(10 mg. L⁻¹)page25
- Figure IV.2** : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Méthylène obtenue à sa
longueur d'onde caractéristique $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ page26
- Figure IV.3** : Effet de pH sur l'absorbance de Bleu de Méthylène (10 mg/L) à la
longueur d'onde $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ page27
- Figure IV.4** : Effet du peroxyde d'hydrogène seul sur la dégradation de Bleu de
Méthylène (10 mg/L) page28

Liste des figures

- Figure IV.5 :** *Effet des sulfates de fer ferreux seul sur la dégradation de Bleu de Méthylène (10 mg/L) page29*
- Figure IV.6 :** *Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de Bleu de Méthylène par le procédé Fenton. page30*
- Figure IV.7 :** *Effet de la concentration en sulfates de fer ferreux sur la dégradation de Bleu de Méthylène par le procédé Fenton..... page32*
- Figure IV.8 :** *Effet de la concentration initiale de Bleu de Méthylène sur sa dégradation par le procédé Fenton. page33*
- Figure IV.9 :** *Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène. page35*
- Figure IV.10 :** *Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations de sulfates de fer ferreux. page37*
- Figure IV.11 :** *Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations en B.M. page38*
- Figure IV.12 :** *Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes températures..... page39*
- Figure IV.13 :** *Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différents pH.....page41*
- Figure IV.14 :** *Effet des différents sels sur la dégradation de Bleu de Méthylène (10 mg/L) par le procédé Fenton..... page42*

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE :

Quel que soit le développement de la société, l'eau reste un facteur primordial dans toutes les couches socio-économiques. Malheureusement, l'eau douce disponible pour les humains et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau sur terre et la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme n'est que de 0,1% et n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible.

L'industrie du textile est l'une des industries la plus consommatrice d'eau (par exemple pour teindre quelques 30 milliards de kilo de tissus par an, il faut consommer 4 milliards de tonnes

d'eau par an) et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant

généralement des problèmes de couleur, de concentrations élevées de DBO, de DCO, de matières en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. Selon la Banque mondiale, l'industrie textile est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau dans le monde.

Ces colorants dans l'ensemble sont toxiques de par leur composition et leurs modes d'utilisation. Ils sont susceptibles d'induire chez l'Homme des dermatoses voire des cancers de la peau tant pour les personnes travaillant à la teinture des fibres textiles que via la transpiration pour les personnes portant les vêtements. De plus, les effluents non traités de ces colorants sont responsables après rejets de la dégradation de l'environnement (des eaux de surface et souterraines ; des sols voire de la végétation). Pour remédier à tous ces impacts négatifs, un traitement par décoloration de ces effluents s'impose avant tout rejet dans l'environnement.

La décoloration des rejets de l'industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par voies conventionnelles. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. Pour cela plusieurs types de traitement ont été développés et testés notamment l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire. Cependant, ces procédés classiques de traitement ne répondent pas à cette attente, car ils sont pour la plupart non destructifs et très coûteux.

Pour répondre à cette faille, de nouveaux procédés ont été développés dont les procédés d'oxydation avancée (POA)

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

Le procédé fenton, un des procédés d'oxydation avancée est une technologie éprouvée et efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluant organique Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires (OH^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) très réactives. Son inconvénient majeur est qu'il nécessite une grande quantité de produits chimiques en phase homogène, tels que le fer (Fe^{2+}) qui génère un cout supplémentaire et conduit à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés pour le traitement. Ce travail de recherche a eu pour objectif d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant basique par différents procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants: solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur: les colorants, leu propriétés physico-chimiques et leur impact sur l'environnement et la santé.

Le deuxième chapitre est dédié au traitement des polluants organiques par différentes techniques et procédés de traitement ; ces procédés ne sont autres que les procédés d'oxydation avancée (photolyse direct, photolyse de l'ozone, photolyse de peroxyde d'hydrogène, photo catalyse hétérogène, ozonation, les ultrasons, Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, oxydation anodique et Plasma d'air humide).

Le troisième chapitre traite la partie expérimentale, décrira l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.

Quand au quatrième et dernier chapitre, il est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée qui est le Procédé Fenton, la détermination des facteurs influençant l'efficacité de dégradation de ce colorant par ce procédé, en citant, le pH, la concentration initiale du polluant , ainsi que de l'oxydant ainsi que d'autres paramètres.

Au final, une conclusion générale clôturera ce mémoire.

I.1 Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que (l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre) étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que (l'alizarine et l'indigo)[1].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais **William Henry Perkin**, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). **Perkin** a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par **Kekulé**. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels.

I. 2 Définition :

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires [2]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750nm). Résultat de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés «chromophore» (**Witt, 1876**),

et il ya d'autres groupes d'atomes qui peuvent intensifier la couleur ou la changer au chromophore, sont des groupes appelés auxochromes[3].

I. 3 Structure Chimique :

D'après la théorie de Witt, la coloration est due à la présence dans la molécule de groupement C=O, C=S, -C=N-, -N=N-, -N=O, - NO₂. Pailleurs, une chromogène n'est pas nécessairement une matière colorante, elle le devient si elle renferme, en outre, des groupements salifiables appelés auxochromes. Ce sont les groupes -NR₂, -OH, SO₃H, -COOH, ... [4].

I. 4 Domaines d'utilisation des colorants :

Les colorantes ont des applications différentes dans plusieurs industries :

- Industrie textile
- Industrie des cuirs
- Industrie des matières plastiques
- Industrie des peintures et vernis
- Industrie pharmaceutique....., etc.

I. 5 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensitéCroissante :

I.5.1 Groupes Chromophores :

La coloration d'une molécule est due à la présence de groupements fonctionnels insaturés dits groupements « chromophores » qui absorbent la lumière. Il dispose les orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux.

I. 5.2 Groupes auxochromes :

Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisage ; pour qu'une matière organique soit un colorant il faut que sa molécule comporte certains groupements fonctionnels appelés « auxchromes » (- OH, - NH₂, - NHR, - SH) ; dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde et de rendre la coloration plus visible.On distingue deux grandes familles des colorants :

- Les colorants naturels.
- Les colorants issus de la synthèse chimique (Naphtalène).

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU -N- N ⁻)	Chloro (Cl ⁻)
O O	

I.6 Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore[6].

I. 6.1 Les Colorants azoïques :

Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), et leur couleur est liée auxchromophores associés à cette liaison. Suivant le nombre de chromophores azo

rencontrés dans la molécule, ou distingue les mono azoïques, diazoïques (rouge Congo, benzopurpurin 4B...) et les poly azoïques.

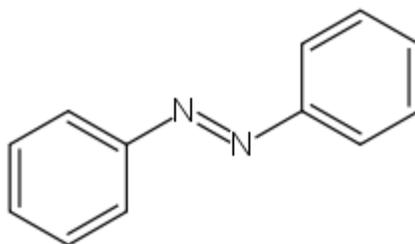


Figure I-1 : La molécule azoïque (Exemple l'azobenzène)

I. 6.2 Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène.

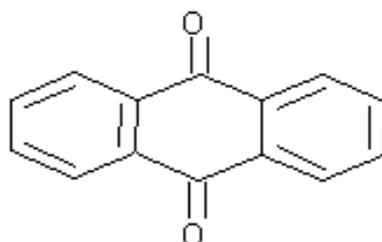


Figure I-2 : La molécule anthraquinone(9,10-di hydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

I. 6.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe des colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie.

On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :

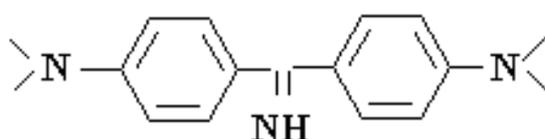


Figure I-3 : Jaune 2 (colorant diphénylamine)

I. 6.4 Phtalocyanines :

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.



Figure I-4 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

I. 6.5 Colorants au soufre :

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore.

I. 6.6 Les colorants quinoléiques :

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I. 6.7 Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

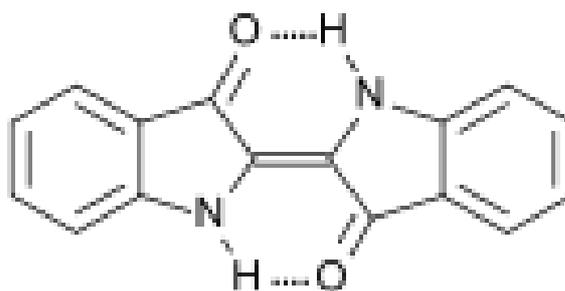


Figure I-5 : Structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one

(Nom IUPAC)

I. 7 Colorants textiles, Environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements[7].

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

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

I. 7.1 Les dangers potentiels

a) Eutrophisation :

Est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques[8].

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

b) Sous-oxygénation:

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan** estime que la

dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) Couleur, turbidité, odeur

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

I. 7.2 Les dangers à long terme

a) La persistance :

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique [9].

- les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

b) La bioaccumulation :

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

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

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur

possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

c) Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

d) Les sous produits de chloration (SPC) :

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

II.1 Généralités :

Pour répondre à la sévérité des normes environnementales dues aux pollutions de nouvelles techniques de traitement ont été développées tels que les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces POA constituent d'alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables ou réfractaires à l'oxydation par les procédés chimiques conventionnels et aux traitements physico-chimiques[10]. Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle produit par différentes techniques : chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, etc.

Son mode d'action se base sur la substitution d'atome d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de doubles liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancée que les composés d'origines ou soit complètement minéralisées en CO₂ ou H₂O. Compte tenu de la forte réactivité du radical $\cdot\text{OH}$ sur de nombreuses classes des composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu voir non sélectif. Cette propriété est importante dans le cas de traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois celle-ci peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ doivent donc être produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération possibles[11].

II.2 Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancés :

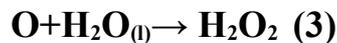
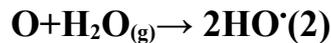
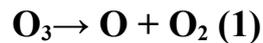
II.2.1 Les procédés d'oxydation avancée homogènes :

II.2.1.1 Procédés d'ozonation :

Qui peut être seul (Ozonation (O₃)) ou couplé à d'autres procédés (Peroxonation (H₂O₂/O₃); etc...).

a) **Ozonation(O₃) :**

L'ozone est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché, ou directement dans de l'oxygène industriel. L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique **Eq.(1)** et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles **Eq.(2)** En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène **Eq.(3)**



L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la limitation de la solubilité de O₃ dans l'eau: environ 0,1 mM à 293K et son transfert de masse est un facteur limitant [12].

b) **Peroxonation (H₂O₂/O₃) :**

C'est dans l'objectif d'améliorer le procédé d'ozonation et d'augmenter son rendement que le procédé de peroxonation (H₂O₂/O₃) est apparu. Les espèces oxydantes principales de la peroxonation sont les radicaux ·OH, ils sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène **Eq. (4)**



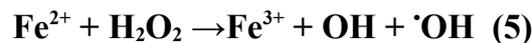
L'efficacité de ce procédé est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les ·OH et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte

turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent[13].

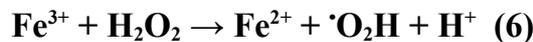
II.2.1.2 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

La première source du radical hydroxyle était chimique, c'est celle découverte par **Fenton** en **1894**, il s'agit d'un mélange des ions ferreux et de peroxyde d'hydrogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

La réaction génératrice du radical hydroxyle est la suivante **Eq. (5)** :



Le fer ferrique génère peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferrique selon la réaction suivante **Eq. (6)** :



L'application de la réaction de fenton est souvent utilisée pour le traitement d'eaux usées d'industrie diverses (colorant, additifs du plastique, pesticides, préservation du bois et du caoutchouc...etc.).

Le radical hydroxyle permet de dégrader les polluants organiques en solution aqueuse en composés moins toxiques et d'augmenter la biodégradabilité et parfois il les minéralise. Par conséquent, il peut-être considéré soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation pour limiter le coût du traitement (procédés de photo fenton-électro-fenton) [14].

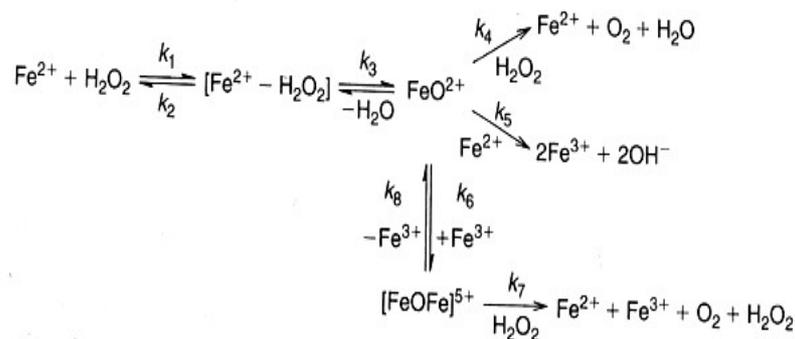


Figure II-1 : Mécanisme de réaction de Fenton proposé par **Kremer (1999)**.

II.2.2 Procédés photochimiques :

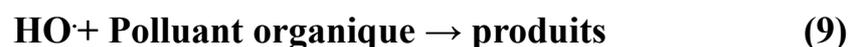
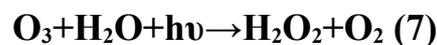
Il existe plusieurs sources génératrices de radical hydroxyle, parmi elles on note : la photo-fenton (réaction de fenton assistée par les irradiations UV, $(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV})$, la photolyse du peroxyde d'hydrogène $(\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2)$, la photolyse de l'ozone (UV/O_3) , la photolyse de mélange peroxyde d'hydrogène et ozone $(\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3)$.

a) **Photolyse de l'ozone (O_3/UV) :**

Plusieurs études et recherches sont faites dont l'objectif est d'améliorer le procédé d'ozonation, en le combinant à d'autres procédés tels que l'UV pour former ce qu'on appelle la photolyse de l'ozone.

Ce procédé en solution aqueuse génère H_2O_2 Eq. (7) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles(4). Ainsi l'irradiation UV permet d'augmenter la dégradation des polluants en formant des OHEq. (8) .

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation: les caractéristiques spectrales et de transmissivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante[15].



b) **Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) :**

La photolyse du peroxyde d'hydrogène qui absorbe dans l'ultra violet jusqu'à 260 nm conduit au clivage de cette molécule en deux radicaux hydroxyles Eq. (10) :



La vitesse de cette photolyse dépend :

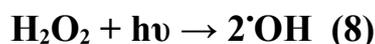
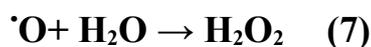
- Du pH de la solution aqueuse (augmente avec la basicité du milieu).
- Du nombre de photons absorbés par unité de temps.

La photolyse s'effectue à l'aide de lampe à vapeur de mercure à basse pression dont le maximum spectral est à 254 nm (UV-C), à cette longueur d'onde, la molécule H_2O_2 possède un coefficient d'absorption molaire faible. Ce coefficient est plus élevé dans la région spectrale comprise entre 210 et 240 nm.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H₂O₂ en deux radicaux $\cdot\text{OH}$ [16].

c) Ozonation (O₃/UV):

Le procédé O₃/UV un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont suivantes **Eq. (6) (7) (8)**:



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O₃/UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O₃ et H₂O₂/UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H₂O₂ sous l'effet du rayonnement UV[17].

II.2.3 Procédé de la photocatalyse hétérogène :

a) Catalyse :

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique.

b) Catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive, Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée[18].

c) Catalyse hétérogène :

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène. La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène[19].

II.3. Les matériaux semi-conducteurs :

Un semi-conducteur possède une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite (gap), certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou «trou ». Il ya formation d'une paire électron/trou.

Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux où le semi-conducteur pourra absorber : il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck [20]).

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs alternatifs (ZnO, CeO₂, Al₂O₃, α-Fe₂O₃, ZrO₂, CdS, ZnS...etc)[21].

II.4 Les principaux avantages et inconvénients des POA :

Tableau II-1 : Les principaux avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• Production in situ de radicaux réactifs• Pas ou peu de produits chimiques utilisés• Minéralisation des polluants• Pas de production de boues• Dégradation rapide	<ul style="list-style-type: none">• Procédés émergents• Problèmes économiques• Contraintes techniques• Non adapté au traitement de grands volumes

Les POA sont utilisés :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO5/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L).

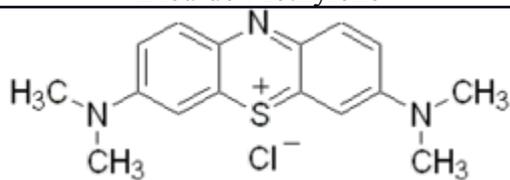
I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (B.M) par le procédé Fenton

II. Produits et matériels :**1. Les produits utilisés :****Colorant Bleu de Méthylène :**

Le **bleu de méthylène** (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est : 3,7-bis-(diméthylamino)phenazathionium. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

Tableau III.1 : Propriétés Chimiques et Physiques du colorant Bleu de Méthylène

Nom Usuel et commercial	Bleu de Méthylène
Structure	
Masse Molaire	319,852 g. mol-1
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Solubilité dans l'eau	50 g/l (20°C)
Caractère	Basique
Point de fusion (°C)	180
λ_{\max} □ $\lambda_{\max}(\text{nm})$ $\lambda_{\max}(\text{nm})$	665
Apparence	Cristaux bleu foncé
Volatilité	Faible

Pour l'étude de dégradation du B.M par procédé Fenton, nous avons utilisé certains réactifs qui sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Produits chimiques utilisés

Produits	masse molaire[g/mol]
Bleu de methylene	319.852 g/mol
Peroxyded'hydrogène (H ₂ O ₂)	34,01g/mol
Acidesulfurique (H ₂ SO ₄)	98g/mol

Sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 ; 7\text{H}_2\text{O}$)	278,01g/mol
NaCl	58,44g/mol
NaNO ₃	84,99g/mol
Na ₂ SO ₄	142,04g/mol
Na ₂ CO ₃	105,99g/mol

III. Méthodologie expérimentale :

III.1. Préparation de la solution du bleu de méthylène :

La solution mère du Bleu de Méthylène de concentration 200 mg /L a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Le suivi de l'évolution de la concentration du Bleu de Méthylène au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.

III.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions du Bleu de Méthylène :

Le spectre d'absorbance du B.M a été balayé entre 200 et 700 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. Les pics de notre colorant sont obtenus à 665nm et 291nm (Figure III.1).

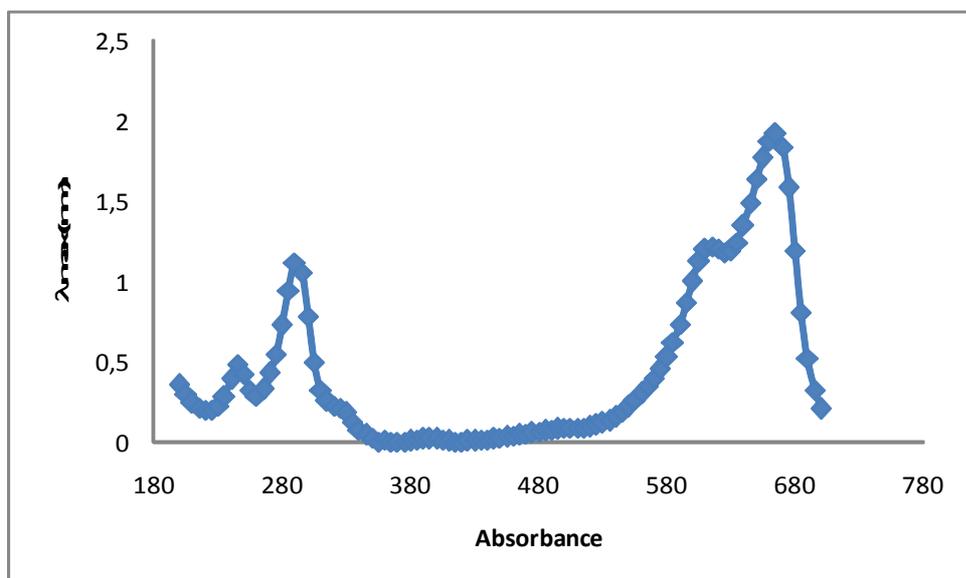


Figure III.1 : Spectre UV-Visible du Bleu de méthylène**III.3. Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton :**

Pour les procédés d'oxydation avancés en phase homogène (procédé de Fenton), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

Une solution de colorant de Bleu de Méthylène à une concentration voulue (entre 5 et 20 mg/L) est introduite dans bécher. Le sulfate de fer est par la suite introduit dans les solutions de ce colorant. Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation radicalaire. Le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer l'homogénéisation de la solution. Des prélèvements à des intervalles réguliers (chaque deux minutes) sont effectués et analysés par spectroscopie UV-Vis.

III.4. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet.
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde, et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée

I : intensité de la lumière transmise

A: absorbance

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre OPTIZEN 3220.



Figure III.2 : Spectrophotomètre OPTIZEN 3220

Mesure de pH:

Le pH des différentes configurations que nous avons effectuées, a été mesuré à l'aide du pH-mètre type (CONSORT C863) muni d'une électrode de verre combinée.



Figure III.3 : pH-mètre (CONSORT C863)

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution du bleu de méthylène, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H₂SO₄.
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH.

I. Introduction :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [22] Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [23] ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [24] Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane et les procédés d'oxydation avancée (POA). Parmi les procédés POA qui traitent les rejets liquides, le procédé Fenton reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique de la dégradation du colorant Bleu de Méthylène (B.M) par le procédé Fenton. Cette étude a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : le pH, la température, effet des réactifs de Fenton et celui de certains sels, ainsi que d'autres paramètres sur le rendement et la cinétique de la décoloration du colorant Bleu de Méthylène.

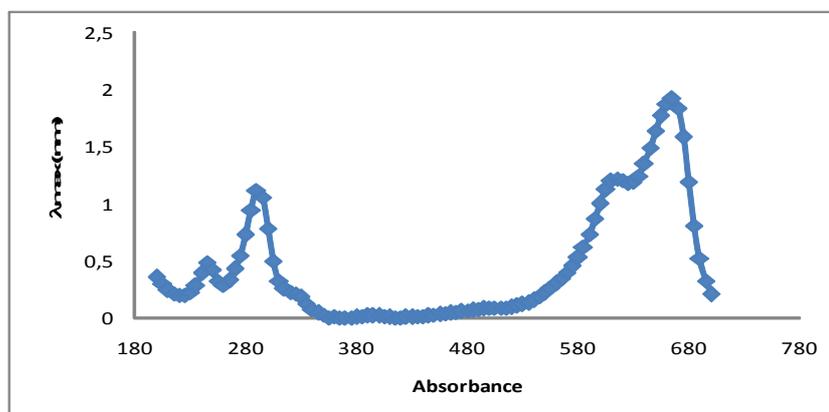


Figure IV.1 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Méthylène (10 mg. L⁻¹)

La Figure IV.1 représente le spectre du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel (6) et en milieu dilué (10 mg/L). Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 245 nm ($\epsilon = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 293 nm ($\epsilon = 33000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et 665 nm ($\epsilon = 57750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

II. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Le spectre d'adsorption de Bleu de méthylène révèle l'existence d'une bande d'adsorption correspondant à la transition $n - \pi^*$ (Figure V1). Donc, la longueur d'onde caractéristique pour ce polluant est $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$.

Par la suite, une série d'échantillons a été préparée en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 3,5 - 4 - 4,5 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 mg/l successivement. L'analyse par l'absorption UV-visible avec une $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$, est réalisée sur ces solutions pour vérifier la loi de Beer – Lambert.

La courbe ci dessous (Figure IV.2) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies ; donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

Cette courbe sert de base dans l'analyse quantitative du polluant en question durant la régression linéaire.

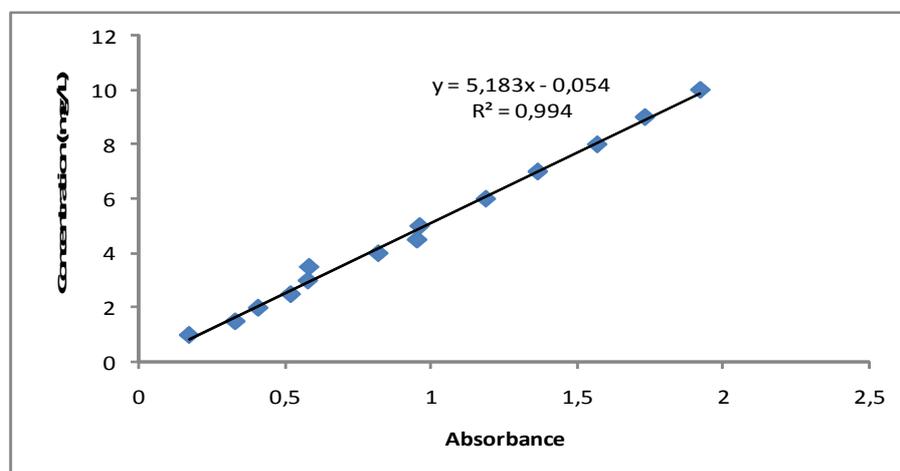


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Méthylène obtenue à sa longueur d'onde caractéristique $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$

III. Effet de pH sur l'absorbance du Bleu de Méthylène :

Cette étude nous permet de savoir si le pH de milieu affecte en quelconque façon l'absorbance par spectrophotomètre UV-Visible, du colorant Bleu de Méthylène. Pour cela, nous avons fixé la concentration de ce colorant à 10mg/L et nous avons varié son pH de 2 jusqu'à 10 et nous avons enregistré l'absorbance, à la longueur d'onde caractéristique ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$), de chaque configuration.

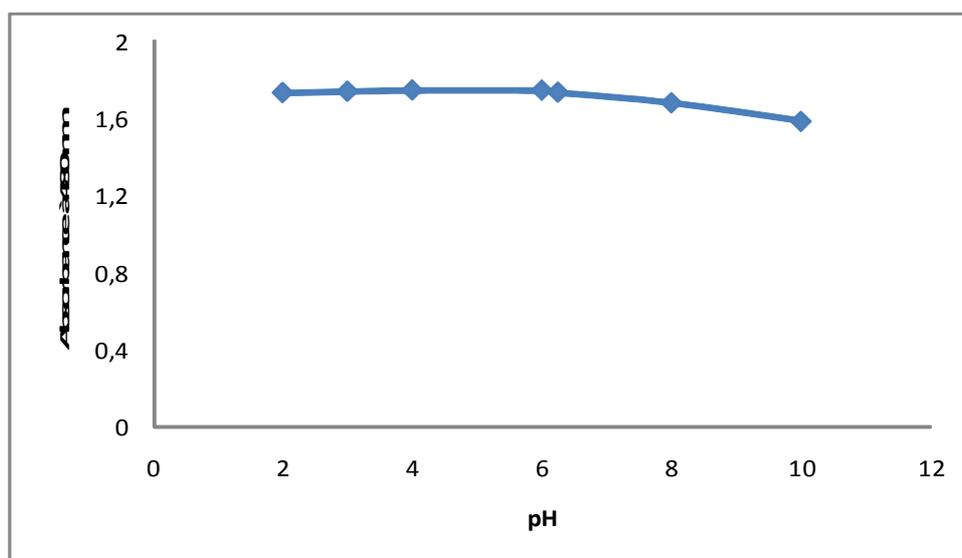


Figure IV.3 : Effet de pH sur l'absorbance de Bleu de Méthylène (10 mg/L) à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$

D'après la figure IV.3 l'influence du pH, que ce soit en milieu acide (pH = 2) ou en milieu relativement neutre (pH = 6), n'a pas affecté le spectre d'absorption de ce colorant. En effet, nous n'avons observé aucun changement tant sur la couleur que sur les positions des bandes, ce qui se traduit par aucune variation dans leur coefficient d'absorption. Ce qui donc suggère l'existence d'une seule espèce en solution (figure V.1).

IV. Etude de l'effet de FeSO_4 et du H_2O_2 séparés sur la dégradation du Bleu de Méthylène :

IV.1. Effet de peroxyde d'hydrogène tout seul sur la dégradation du Bleu de Méthylène :

Dans cette étude nous avons enregistré l'absorbance de la solution du Bleu de Méthylène de concentration 10 mg/L, en présence de peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations (10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} mol/L), et en absence des sulfates de fer ferreux. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.3 ci-dessous :

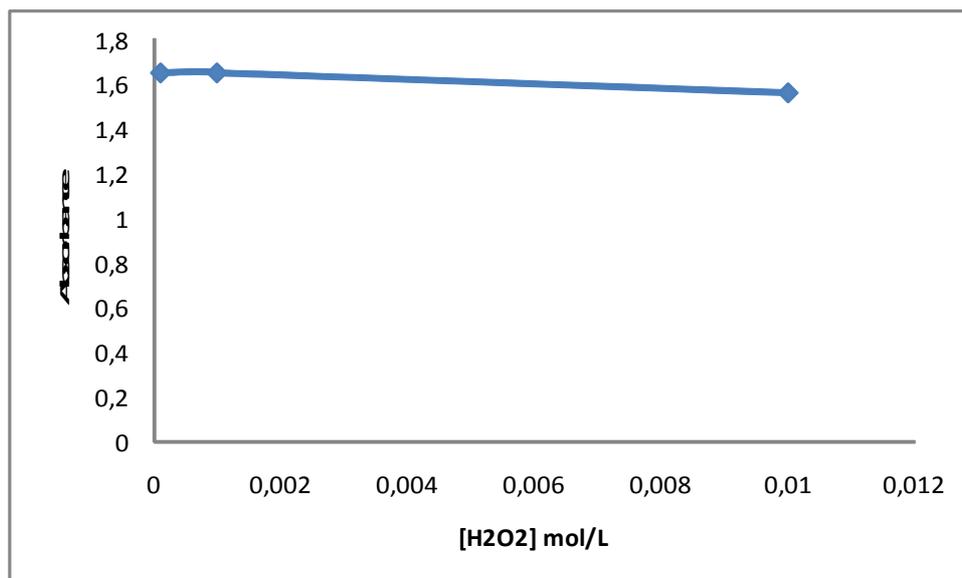


Figure IV.4 : Effet du peroxyde d'hydrogène seul sur la dégradation de Bleu de Méthylène (10 mg/L)

D'après la figure IV.4 nous remarquons clairement que quel que soit la concentration du peroxyde d'hydrogène, son effet sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène est pratiquement nulle. En effet après un temps arbitraire de 120 min de traitement, on remarque un taux d'abattement de 5,1 % pour la concentration en H₂O₂ de 10⁻² mol/L, alors qu'il est nul (0 %) pour les deux autres concentrations.

Il est donc clair que le pouvoir oxydant du H₂O₂ n'est pas assez suffisant pour pouvoir dégrader le Bleu de Méthylène. En effet, le peroxyde d'hydrogène a un pouvoir oxydant de $E^\circ = 1,76 \text{ V/ENH}$, par contre celui des radicaux OH[•] est de 2,8 V/ENH.

IV.2. Effet du sel sulfates de fer tout seul sur la dégradation du Bleu de Méthylène :

De la même façon, nous avons enregistré l'absorbance de la solution de Bleu de Méthylène à la même concentration (10 mg/L) mais dans ce cas, cette solution est mise en présence seulement des sulfates de fer ferreux (pas de peroxyde d'hydrogène) et à différentes concentrations (10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² mol/L).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.4 ci-dessous :

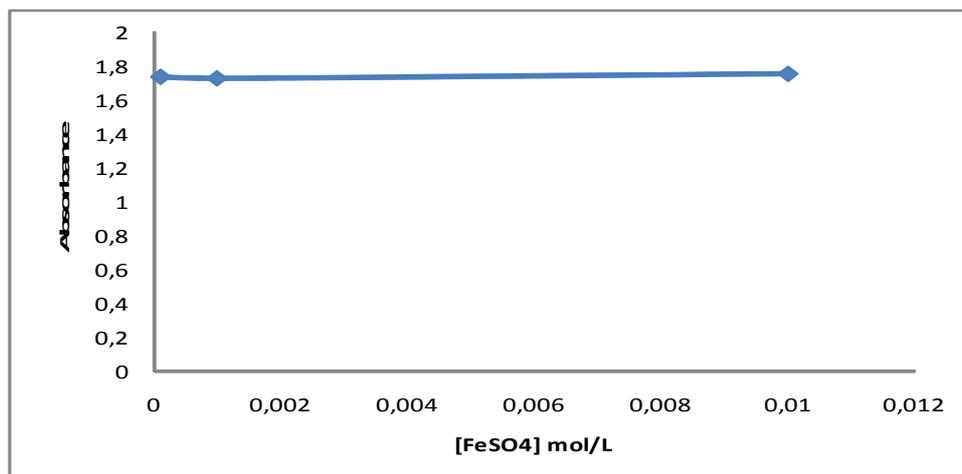


Figure IV.5 : Effet des sulfates de fer ferreux seul sur la dégradation de Bleu de Méthylène (10 mg/L)

La figure IV.5 montre clairement que les sulfates de fer ferreux n'ont aucun effet sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène. Donc, le pouvoir oxydant du fer ferreux, qui est nettement inférieur à celui du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ = 0,77 \text{ V/ENH}$), n'est pas suffisant pour dégrader ce colorant.

En conclusion, nous pouvons dire que les seules espèces responsables sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène sont les réactifs Fenton ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$).

V. Etude de la dégradation du polluant Bleu de Méthylène par le Procédé d'Oxydation Avancée Fenton :

Le travail de cette partie porte sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène, par le Procédé d'Oxydation Avancée Fenton : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Cette dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. Afin de trouver les concentrations optimales en H_2O_2 et Fe^{2+} , qui donnent un maximum taux de dégradation du colorant, nous avons fait deux séries d'expériences :

- La première sert à fixer la concentration de l'un des deux réactifs Fenton (H_2O_2) et de faire varier celle de l'autre (Fe^{2+}).
- La deuxième sert à fixer le réactif Fe^{2+} à la concentration optimisée dans la première série, et de faire varier celle du premier réactif H_2O_2 .

Pour le calcul du taux de dégradation, nous avons relevé les absorbances à la longueur d'onde caractéristique $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$, et nous avons utilisé l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \quad (IV.1)$$

Avec Abs_0 et Abs_t sont les absorbances à l'instant initial et à l'instant « t » respectivement.

V.1. Optimisation de la concentration de peroxyde d'hydrogène :

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton. Donc, pour trouver la concentration optimale en H_2O_2 , nous avons fixé celle de $FeSO_4$ à 10^{-5} mol/L . La figure V.5 montre la décoloration du bleu de méthylène en fonction du temps, en faisant varier $[H_2O_2]$ de $5 \cdot 10^{-5}$ jusqu'à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, et en fixant la concentration du MB à 10 mg/L .

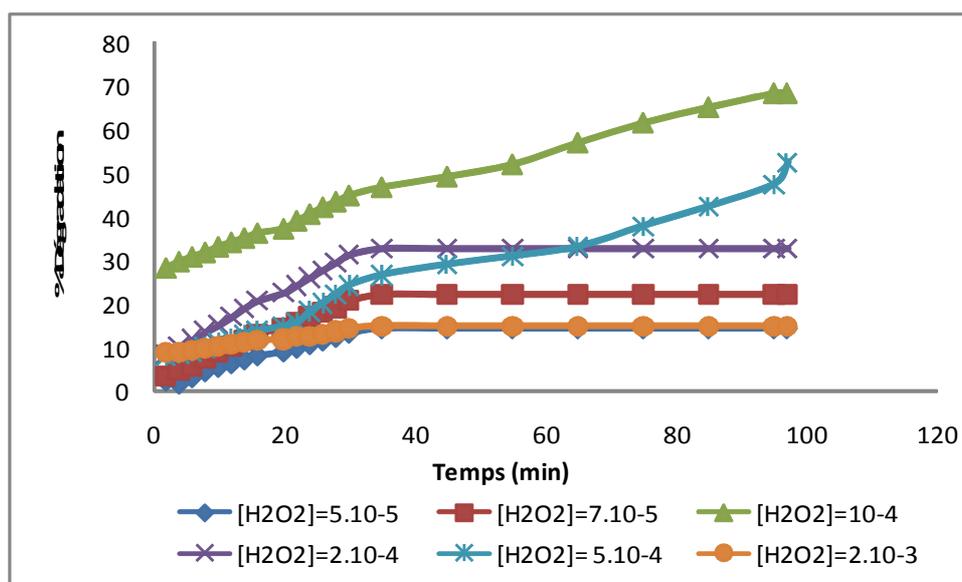


Figure IV.6 : Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de Bleu de Méthylène par le procédé Fenton.

Tableau IV.1 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de la concentration de H_2O_2

$[H_2O_2]$ (mol/L)	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
--------------------	-------------------	-------------------	-----------	-------------------	-------------------	-------------------

Temps	97	97	97	97	97	97
% Dégradation	14,48	22,36	68,24	32,73	52,55	14,97
Pallier atteint	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Oui

Les résultats obtenus dans le tableau IV.1 et la figure IV.6 ci-dessus, montrent que le rendement de dégradation du Bleu de Méthylène augmente de 14,48 jusqu'à 68,24 % respectivement pour les concentrations en peroxyde d'hydrogène allant de $5 \cdot 10^{-5}$ jusqu'à 10^{-4} mol/L. En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant :



Cependant, au-delà de 10^{-4} mol/L le rendement de dégradation diminue jusqu'à ce qu'il atteigne 14,97 % qui est une valeur très faible comparée à 68,24 %. Cette chute de rendement, malgré l'augmentation de la concentration en H_2O_2 , est due au fait que les radicaux hydroxyles produits réagissent avec le peroxyde d'hydrogène présent en forte concentration dans la solution, au lieu qu'il réagisse avec le colorant :



Les radicaux perhydroxyle produits à partir de cette réaction sont très faiblement réactifs comparés aux radicaux hydroxyle [25]

En conclusion, la concentration optimal en peroxyde d'hydrogène qui permet d'avoir un maximum taux de dégradation dans les conditions : $[FeSO_4] = 10^{-5}$ mol/L et $[BM] = 10$ mg/L, est de 10^{-4} mol/L.

V.2. Optimisation de la concentration de sulfates de fer ferreux :

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du Bleu de Méthylène par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations des sulfates de fer de $0,2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-4}$ M. les concentrations en Bleu de Méthylène et en peroxyde d'hydrogène ont été fixées aux valeurs de 10 mg/L et 10^{-4} mol/L respectivement.

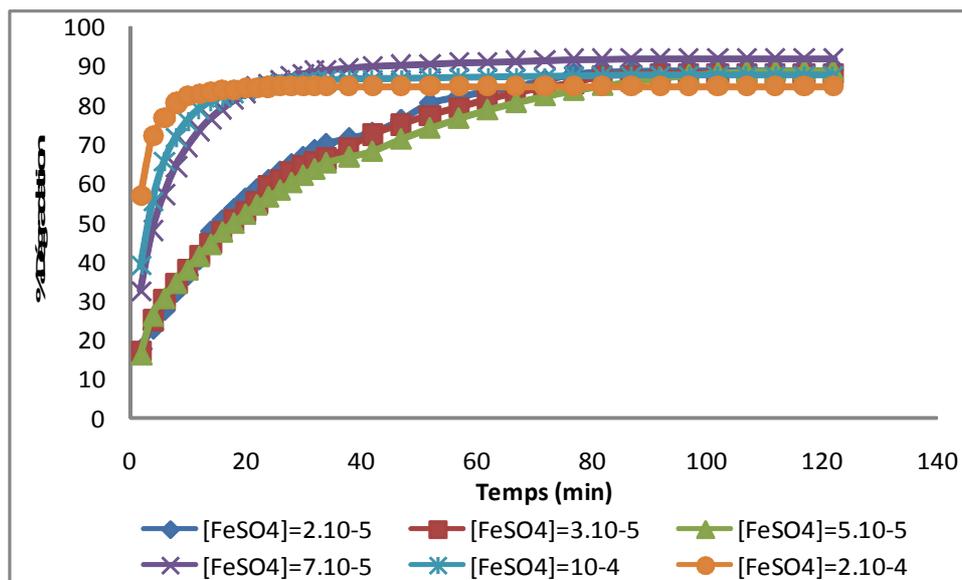


Figure IV.7 : Effet de la concentration en sulfates de fer ferreux sur la dégradation de Bleu de Méthylène par le procédé Fenton.

Tableau IV.2 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de la concentration de FeSO_4 .

$[\text{FeSO}_4]$ (mol/L)	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$
% Dégradation	88,67	87,88	88,85	91,70	87,45	84,55
Pallier atteint	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

D'après la figure IV.7 et le tableau IV.2, nous remarquons que le pourcentage de dégradation augmente avec la concentration en Fe^{2+} , jusqu'à ce qu'il atteigne son maximum de 91,7 % avec une concentration de $7 \cdot 10^{-5}$ mol/L. en effet, l'augmentation de la concentration en fer ferreux produit plus de radicaux hydroxyle qui dégradent les molécules de Bleu de Méthylène (Equation IV.2).

V.3 Optimisation de la concentration du colorant Bleu de Méthylène :

L'efficacité du procédé Fenton peut être affectée par la quantité du polluant existant dans la solution. De ce fait, nous avons essayé de vérifier l'effet de la concentration du Bleu de

Méthylène sur sa dégradation par ce procédé. Donc, nous avons traité quatre solutions de ce colorant, de concentrations différentes (5, 10, 15 et 20 mg/L) en fixant celles de Fe^{2+} et de H_2O_2 à $7 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} mol/L respectivement. Les résultats de la dégradation du colorant, que nous avons obtenus sont présentés dans la figure IV.8 et le tableau IV.3 ci-dessous :

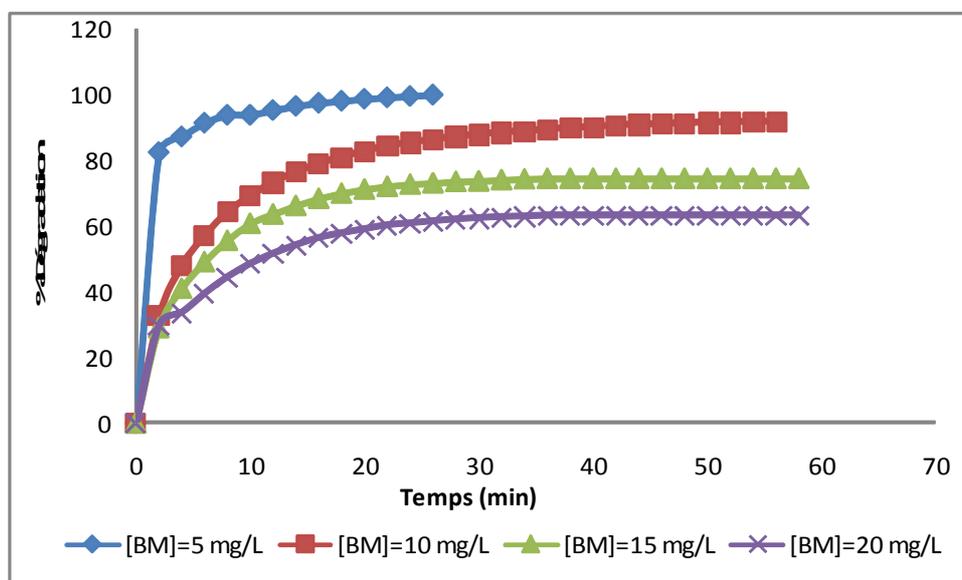


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale de Bleu de Méthylène sur sa dégradation par le procédé Fenton.

Tableau IV.3 : Rendement de la dégradation du B.M en fonction de sa concentration initiale

[BM] (mg/L)	5	10	15	20
% Dégradation	99,79	91,70	74,31	63,06
Temps	26	54	36	36

D'après la figure IV.8 et le tableau IV.3, nous avons constaté que le colorant Bleu de méthylène de concentrations 5 et 10 mg/L s'est dégradé rapidement et quasi complètement avec des temps de décoloration de 26 et 54 min respectivement ; tandis que celui des deux autres concentrations (15 et 20 mg/L) ne s'est pas complètement dégradé et qu'il a atteint sa limite de dégradation après 36 min. Donc plus la solution est concentrée plus le taux de dégradation est moins important.

VI. Etude cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène :

Une solution du Bleu de Méthylène de concentration de 10 mg/L est soumise à un traitement par procédé Fenton en utilisant plusieurs concentrations en H_2O_2 et FeSO_4 . Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers de temps (2 min après chaque prélèvement) afin de suivre

l'évolution de la dégradation par Spectrophotométrie UV–Visible. Nous remarquons que plus le temps de traitement est important plus le pic d'absorbance du domaine visible situé à 665 nm, et qui correspond à la longueur d'onde caractéristique de ce colorant, diminue d'intensité pour s'annuler presque complètement, pour certaines configurations.

Ce résultat nous permet de conclure, que le procédé Fenton permet une dégradation de la molécule de Bleu de Méthylène au bout du temps de réaction, qui est due à la dégradation du groupement fonctionnel de la molécule du colorant ($\lambda = 665 \text{ nm}$), c'est à dire que la rupture de l'hétérocycle central entraîne la perte des conjugaisons des deux latéraux, ce qui explique la décoloration plus ou moins rapide de la solution [26]

VI.1. Modélisation de la cinétique :

La vitesse de disparition du colorant Bleu de Méthylène est donnée par l'équation IV.5. L'intégration de cette équation différentielle donne l'équation IV.7 en considérant un état quasi stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, c'est à dire leur non accumulation dans la solution. Ils sont non sélectifs et d'une extrême réactivité sur les composés organiques à cause de leur courte durée de vie qui est de l'ordre de quelques nanosecondes [27]



$$v = -\frac{d[\text{Colorant}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{Colorant})} \cdot [\text{Colorant}] \cdot [\text{OH}^\bullet] = k_{\text{app}(\text{Colorant})} \cdot [\text{Colorant}] \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Avec : } k_{\text{abs}(\text{Colorant})} \cdot [\text{OH}^\bullet] = k_{\text{app}(\text{Colorant})} \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{Ln} [\text{Colorant}]_t = -k_{\text{app}(\text{Colorant})} t + \text{Ln} [\text{Colorant}]_0 \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

$[\text{Colorant}]_0$ est la concentration initiale du Bleu de Méthylène

$[\text{Colorant}]_t$ est la concentration du Bleu de Méthylène à l'instant « t »

$k_{\text{app}(\text{Colorant})}$ est la constante apparente de vitesse de la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène, dont la cinétique est du pseudo premier ordre.

La détermination de la constante cinétique apparente du Bleu de Méthylène est faite à partir de la pente de la courbe $\text{Ln}([\text{BM}]) = f(t)$

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation de ce colorant par le procédé Fenton est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre les figures qui vont suivre, et les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues.

VI.2. Effet du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène :

Comme il a été indiqué précédemment, l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé de la dégradation du Bleu de Méthylène. Dans ce cas, nous avons fait varier la concentration du peroxyde d'hydrogène tout en fixant celle des sulfates de fer ferreux (10^{-5} mol/L) et celle du colorant (10 mg/L).

Les résultats sont consignés dans la figure IV.9 et le tableau IV.4 :

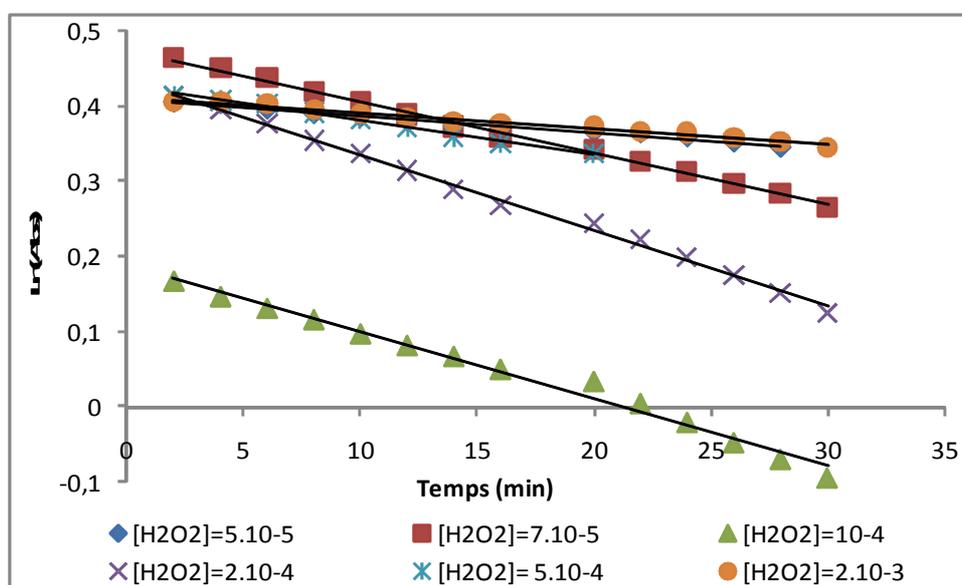


Figure IV.9 : Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

Tableau IV.4 : Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène

[B.M] (mg/L)	[FeSO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
10	10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	0,002	0,988
10	10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	0,006	0,996
10	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,008	0,987
10	10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴	0,01	0,996
10	10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	0,004	0,988
10	10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	0,002	0,987

Remarque :

Toutes les courbes cinétiques ont été tracées directement en absorbance au lieu de les traduire en concentration via la courbe d'étalonnage.

La figure IV.9 montre clairement que le tracé du logarithme népérien de l'absorbance de Bleu de méthylène en fonction du temps, donne pour toutes les concentrations en sulfates de fer (FeSO_4) des droites. Ce résultat montre que, quelque soit la concentration des sulfates de fer, la réaction de dégradation de ce colorant suit toujours une cinétique du pseudo-premier ordre. Cette cinétique est décrite par l'équation (IV.7). Donc, la constante apparente de vitesse représente la pente de chaque droite obtenue (en signe moins).

Les résultats obtenus (Tableau IV.4) montrent que la dégradation du bleu de méthylène est efficace avec une concentration en peroxyde d'hydrogène égale à 10^{-4} mol/L. Mais l'étude cinétique montre que la dégradation avec une concentration égale à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L est plus rapide.

VI.3. Effet des sulfates de fer ferreux sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène :

De la même façon, pour chaque concentration en sulfates de fer ferreux, tout en gardant les concentrations de peroxyde d'hydrogène et de Bleu de Méthylène constantes aux valeurs de 10 mg/L et de 10^{-4} mol/L respectivement, nous traçons $\text{Ln}(\text{Abs})$ en fonction de temps de contact. Les courbes obtenues sont sous forme de droites, montrant encore que pour chaque concentration en H_2O_2 étudiée, la réaction de dégradation de ce colorant suit toujours une cinétique du pseudo-premier ordre (Figure IV.10).

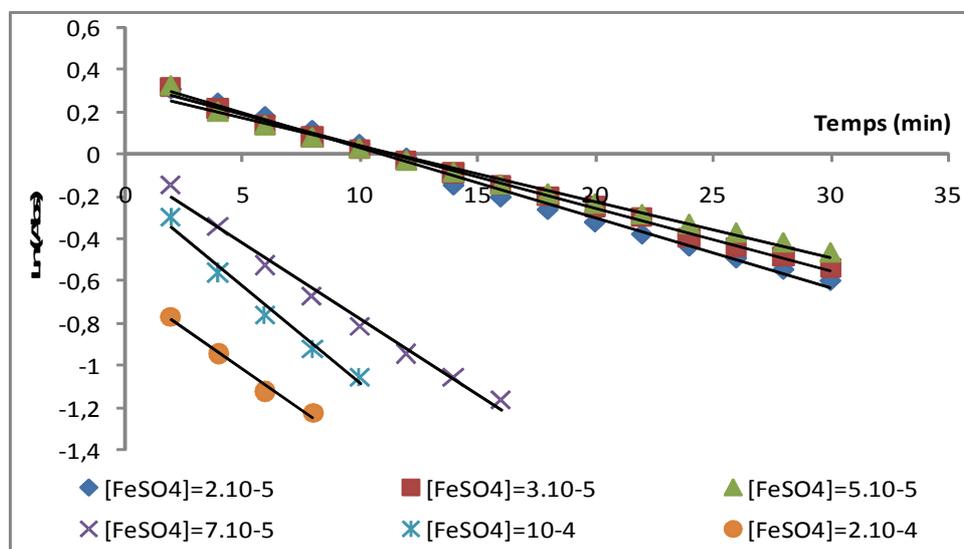


Figure IV.10 : Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations de sulfates de fer ferreux.

Tableau IV.5 : Effet de la concentration de sulfates de fer ferreux sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène

[B.M] (mg/L)	[FeSO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
10	2.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,026	0,993
10	3.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,029	0,996
10	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,035	0,989
10	7.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,096	0,990
10	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,115	0,981
10	2.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,076	0,986

De la même façon que le cas précédent (effet de H₂O₂ sur la dégradation de B.M) les résultats du tableau IV.5 montrent que la dégradation du bleu de méthylène est efficace avec une concentration en sulfates de fer ferreux égale à 7.10⁻⁵ mol/L. Mais l'étude cinétique montre que la dégradation la plus rapide est enregistrée avec une concentration qui est égale à 10⁻⁴ mol/L.

VI.4. Effet de la concentration initiale en Bleu de Méthylène sur la cinétique de sa dégradation :

Pour étudier l'effet de concentration initiale du Bleu de Méthylène sur l'efficacité de sa dégradation, nous avons choisi les concentrations suivants : 5 ; 10; 15 et 20 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure IV.11 et Tableau IV.6) :

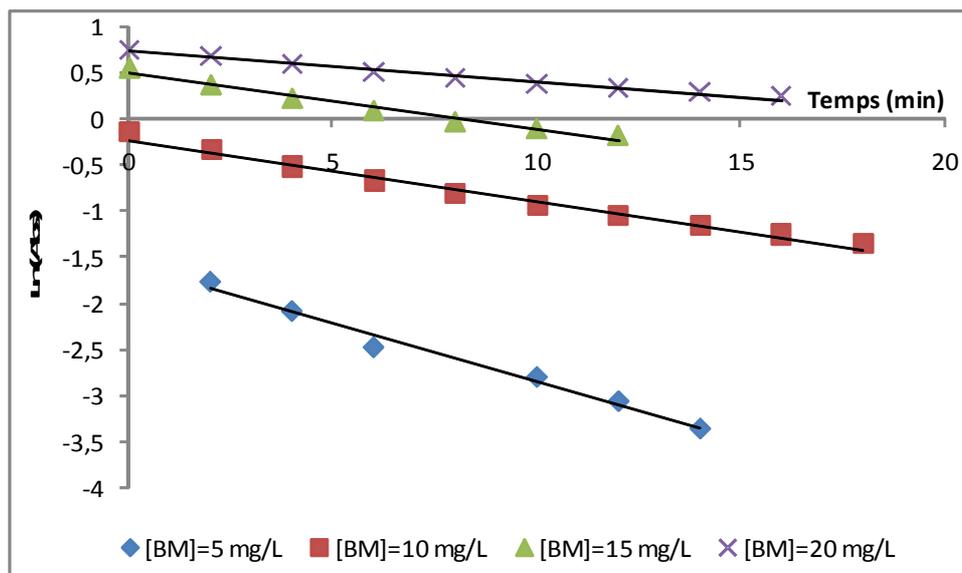


Figure IV.11 : Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes concentrations en B.M.

Tableau IV.6 : Effet de la concentration de Bleu de Méthylène sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène

[B.M] (mg/L)	[FeSO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
5	7.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,125	0,985
10	7.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,096	0,990
15	7.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,061	0,981
20	7.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0,033	0,984

Encore une fois, la figure IV.11 montre que, quelque soit la concentration initiale en Bleu de Méthylène utilisée, sa dégradation suit toujours une cinétique de pseudo-premier ordre.

D'autre part, la dégradation du bleu de méthylène a été affectée par l'augmentation en concentration initiale du polluant, ceci est confirmé par les constante de vitesse apparentes obtenus (Tableau IV.6) : la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en ce polluant. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kritikos et al.[28] Kritikos et al. a donné une explication de ce phénomène, il a mentionné deux raison possibles :

- Les radicaux hydroxyles approchent graduellement la saturation avec la concentration initiale du colorant.
- Une concentration initiale plus élevée du colorant peut avoir pour conséquence la production encore plus d'anions inorganiques qui peuvent entrer en concurrence avec les substances organiques pour réagir avec les radicaux hydroxyles.

VI.5. Effet de la température de milieu sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène :

Afin d'étudier l'effet de la température sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène, la cinétique de décoloration de ce polluant avec les réactifs Fenton, en utilisant les concentrations optimisée précédemment, est étudiée à différentes températures, à savoir : 20 ; 30 ; 40 et 50 °C.

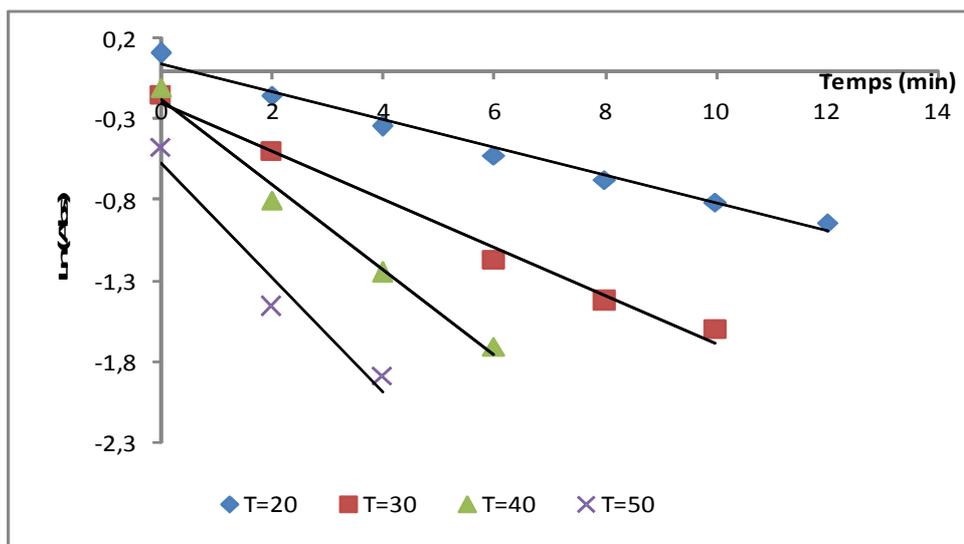


Figure IV.12 : Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différentes températures.

Tableau IV.7 : Effet de la température sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène

Température (°C)	20	30	40	50
K_{app} (min^{-1})	0,096	0,148	0,262	> 0,354
R^2	0,990	0,989	0,987	

D'après la figure IV.12 et le tableau IV.7, nous remarquons clairement la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène garde toujours une cinétique du pseudo-premier ordre, et cela quelque soit la température imposée. D'autre part, nous remarquons que la vitesse de la réaction de dégradation augmente avec la température. Il a été expliqué que l'augmentation de

la température a deux effets opposés sur le rendement de la réaction. Plus probablement le taux de génération des radicaux HO^\bullet est renforcé à une température élevée, mais lorsqu'on approche de la température de 60°C , le peroxyde d'hydrogène subit une auto-décomposition accélérée ; ainsi la concentration des radicaux HO^\bullet sera réduite [29]

VI.6. Effet du pH de milieu sur la cinétique de la dégradation du Bleu de Méthylène :

Etant donné que le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer, et plus précisément du Fe^{2+} , il nous est paru nécessaire de faire l'étude pour la détermination du pH optimale auquel ce procédé donne la meilleure vitesse de dégradation. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein de la solution des ions SO_4^{2-} suite à l'addition du Fe^{2+} sous la forme de sel $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Les essais ont été réalisés avec une concentration en Bleu de Méthylène de 10 mg/L , avec des concentrations de 10^{-4} mol/L en H_2O_2 et $7 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$ en Fe^{2+} respectivement, et pour des valeurs de pH variant entre 2 et 5. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.13 et le tableau IV.8.

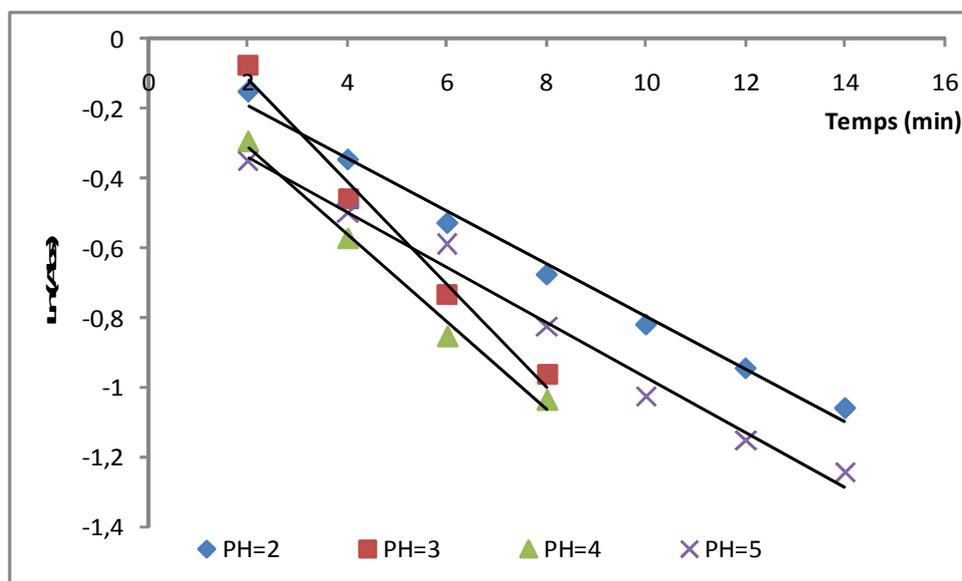
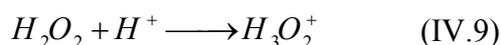


Figure IV.13 : Modélisation de la cinétique de dégradation de Bleu de Méthylène à différents pH.

Tableau IV.8 : Effet de pH sur la constante apparente de vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène

pH	2	3	4	5
K_{app} (min^{-1})	0,096	0,147	0,125	0,078
R^2	0,990	0,985	0,991	0,986

Il est évident, d'après la figure IV.13 et le tableau IV.8, que la vitesse de dégradation de ce colorant suit encore une cinétique du pseudo-premier ordre, et que cette vitesse diminue avec l'augmentation du pH (pour des valeurs de $\text{pH} \geq 3$). Cette diminution de la vitesse de décoloration est attribuée à la diminution de potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles qui se trouvent dans un milieu où le pH est élevé. En plus, dans des milieux moins acides ($\text{pH} > 4$), la précipitation d'ions hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se produit, ce qui diminue la concentration des ions Fe^{3+} dissous. En outre, dans de telles conditions, le peroxyde d'hydrogène est moins stable ; donc les radicaux hydroxyles formés sont en faible concentration, ce qui réduit l'efficacité du procédé. Par contre, pour un pH inférieur à 3, les radicaux hydroxyles HO^\bullet peuvent être consommés en réagissant avec les ions H^+ . En plus, le peroxyde d'hydrogène peut capturer un proton pour former un ion oxonium de H_3O_2^+ . Les réactions produites sont décrites comme suit :



En conclusion, le meilleur pH auquel la dégradation de Bleu de Méthylène par le procédé Fenton est la plus efficace possible, est le pH qui égal 3. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans d'autres études [30]

Effet de la présence de sels minéraux sur la dégradation du Bleu de Méthylène :

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de quatre ions inorganiques sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène qui sont les ions sulfate, nitrate, chlorure et carbonate. Ces sels sont introduits dans les mélanges réactionnels avec une concentration de 0.1 M. Ce colorant, en présence de ces différents sels séparément, est traité par le réactif de Fenton avec les concentrations optimisées précédemment ($[\text{FeSO}_4] = 7.10^{-5} \text{ mol/L}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol/L}$). Les

courbes de dégradation du Bleu de Méthylène en présence de ces ions inorganiques, sont présentées sur la figure IV.14.

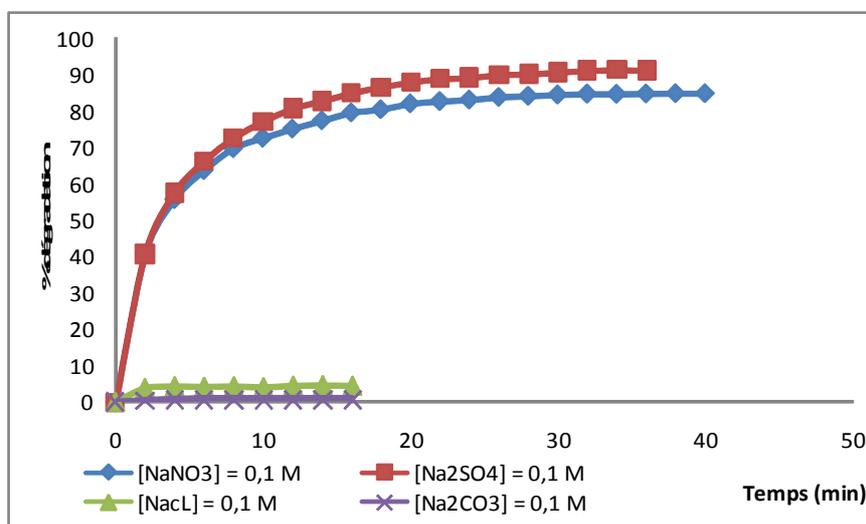


Figure IV.14 : Effet des différents sels sur la dégradation de Bleu de Méthylène (10 mg/L) par le procédé Fenton.

Tableau IV.9 : Effet de différents sels sur le rendement de dégradation de Bleu de Méthylène

Milieu (0,1 M)	B.M seul	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃
% Décoloration	91,70	84,84	91,09	4,24	0,70
Temps (min)	54	38	32	12	06

Il apparaît à partir de la figure IV.14 et le tableau IV.9 que l'intensité de l'effet des sels Na₂SO₄ et NaNO₃ sur les cinétiques de décoloration est comparable et reste de moindre importance par rapport à l'influence de NaCl et de Na₂CO₃. En effet, les valeurs des pourcentages de dégradation ont une moyenne de 91,04 % et 84,84 % en présence de Na₂SO₄ et NaNO₃ respectivement ; alors qu'en présence de NaCl et de Na₂CO₃ cette moyenne diminue jusqu'à 4,24 % et 0,7 % respectivement.

Donc, d'après la figure IV.14 et le tableau IV.9, l'effet de NaCl est important sur la cinétique de dégradation du Bleu de Méthylène. La vitesse de décoloration de ce colorant est inversement proportionnelle à la concentration de NaCl dans le mélange réactionnel. Un effet inhibiteur des anions Cl⁻ est observé, il peut être expliqué par les équations (IV.10) et (IV.11)

proposés par M. Muruganandham et M. Swaminathan. Le principe consiste à piéger les radicaux OH^\bullet par les anions chlorures, les rendant indisponibles pour dégrader la matière organique. Les anions chlorures peuvent également réagir avec les cations de Fe^{+2} (possibilité de former le sel FeCl_2 qui précipite selon l'équation (IV.12)), ce qui va empêcher les réactifs de Fenton de fonctionner à cause de l'absence de l'un de ces constituants en solution.



Par ailleurs, les carbonates semblent avoir un effet similaire et plus marquant comparés aux chlorures.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre fondamentale de la préservation de l'environnement, est une contribution à la dépollution des eaux usées des rejets industriels. Le traitement par procédé Fenton a permis une dégradation de bleu méthylène qui est un colorant synthétique présent dans les effluents de l'industrie textile et de la tannerie.

L'étude paramétrique de la réaction de dégradation de Bleu de Méthylène a permis d'identifier les facteurs principaux qui peuvent influencer l'efficacité de dégradation de cette molécule organique par ce procédé. Les résultats obtenus font ressortir que :

- L'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou sulfates de fer ferreux ($FeSO_4$) seuls ne peut pas dégrader le Bleu de Méthylène, car leur pouvoir oxydant n'est pas assez suffisant pour pouvoir dégrader ce colorant. Donc, l'efficacité du procédé est intimement liée à la coexistence de ces deux réactifs (sulfates de fer avec peroxyde d'hydrogène : $FeSO_4 + H_2O_2$) qu'on nomme réactifs Fenton.
- Les concentrations optimales en sulfates de fer ferreux et en peroxyde d'hydrogène, qui permettent d'avoir un maximum taux de dégradation de ce colorant ($[BM] = 10$ mg/L, $pH = 2$) sont de l'ordre de $7 \cdot 10^{-5}$ mol/L et 10^{-4} mol/L respectivement ; avec un rendement de dégradation qui atteint 91,70%.
- L'effet de la concentration initiale en ce colorant sur sa dégradation par le procédé Fenton a montré que ce dernier s'est avéré efficace avec des concentrations plus diluées ($[BM] = 5$ et 10 mg/L) et avec un pourcentage de dégradation de 99,79% et 91,70% respectivement.
- La réaction de dégradation de ce colorant, et avec toutes les configurations étudiées dans ce mémoire, suit toujours une cinétique du pseudo-premier ordre, avec une constante apparente de vitesse qui augmente généralement avec les concentrations des réactifs Fenton.
- La cinétique de dégradation de ce polluant (B.M) par le procédé Fenton, dépend étroitement de pH ; en effet, pour un maximum taux de dégradation, le pH être fixé à 3.
- La température a aussi un effet significatif ; cette dernière provoque une augmentation importante de la vitesse de dégradation de ce colorant.

Conclusion générale

En se rapprochant du cas des effluents réels, la dégradation du Bleu de Méthylène est étudiée en présence de plusieurs sels minéraux, tels que NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ et Na₂CO₃. La comparaison entre les effets ces certains sels est effectuée, et montre que, contrairement aux chlorures et les carbonates qui inhibent la réaction d'oxydation du Bleu de Méthylène, les sulfate et les nitrate n'affectent pas la dégradation de ce colorant.

Cette dernière étude montre, encore une fois, que quelque soit le milieu dans lequel la dégradation du bleu de méthylène ai lieu, la réaction de sa dégradation suit toujours une cinétique du pseudo-premier ordre.

Références bibliographiques

[1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.

[2] Othmer K., "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.5, John Wiley and Sons, 1975 et Encyclopédie Encarta 2005.

[3] Copon M, Courilleu V, Valettec, chimie des odeurs, Nantes, 1999, culture et technique.

[4] Tapis d'orient (couleurs), (1998). Revus Torba. Tapis Massery SA. p 6 M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, (1982). Abrégé de chimie organique, tome 2 «, 2ème Editoin Masson, Paris, pp : 211-222.

[5] Melle. OUBAGHA NOURA. Décontamination des Eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturelles et synthétique, projet de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de MAGISTER d'Option génie d'environnement 2010-2011.

[6] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.

[7] Melle. OUBAGHA NOURA. Décontamination des Eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturelles et synthétique, projet de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de MAGISTER d'Option génie d'environnement 2010-2011.

[8] J.A. Hawkins., R.R. Evans., T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Vet.Parasitol. 17 (1985) ,229-238.

[9] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. 1995.

[10] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta, Catalysis Today, Volume 53, Issue 1, (1999), 51-59.

[11] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonics Sonochemistry, Volume 4, Issue 4, (1997), 295- 300.

[12] Thèse, En vue de l'obtention du Doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Présentée et soutenue par Ménana Haddou Le 05 février 2010, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.

[13] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, Journal of Hazardous Materials 92 (2002) 33-50.

Références bibliographiques

- [14] E. R. Bandala, D. Martínez, E. Martínez , D. D. Dionysiou *Toxicon*, Volume 43, Issue 7, (2004), 829-832.
- [15] Melle. GAFFOUR Hafida. Élimination du 4-NITROPHENOL par des procédés d'oxydation avancée. Projet de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de MAGISTER d'Option génie inorganique et d'environnement 2010-2011.
- [16] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7(AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O: influence of operational parameters, *Chemosphere*55 (2004) 129-134.
- [17] Thèse, En vue de l'obtention du Doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Présentée et soutenue par Ménana Haddou Le 05 février 2010, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.
- [18] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.
- [19] G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, H.D. Mansilla, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 167, Issue 1, 1 (2004), 59-67.
- [20] Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye, *Dyes and Pigments*, Volume 66, Issue 2, (2005), 129-134.
- [21] J. Hoigne, H. Bader, *Water Research* 10 (1976) 377-386.
- [22] (Batzias F.A. et D.K. Sidoras, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208-1217.).
- [23] (Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.).
- [24] (Ghosh D. et K.G. Bhattacharyya (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300).
- [25] [Bergendahl JA, Thies TP. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Res.* 2004; 38: 327-334.]
- [26][Cao, J., Wei, L., Huang, Q., Han, S., (1999). Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere* Vol.38. Page: 571].
- [27][Jacob, R., "The integrated antioxidant system", *Nutr. Res.*, (1995), V.15, 755-766.].

Références bibliographiques

[28][Kritikos DE, Xekoukoulatakis NP, Psillakis E, Mantzavinos: Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res.* 41(2007) 2236–2246.].

[29][Gulkaya, İ., Surucu, G. A., & Dilek, F. B. (2006). Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769].

[30] [Song Y.L., Li, J.T., Chen, H., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 578. ; Bandala E.R., Pelaez, M.A., Garcia-Lopez, A.J., Salgado, M.J., Moeller, G., *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 169. ; Muruganandham, M., Swaminathan, M., *Dyes and Pigments* 63 (2004) 315.]

RESUME :

Le Bleu de Méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme Antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie Textile...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des effluents fluides des industries et peut avoir directement une influence sur les organismes vivants et l'environnement. Donc, ces effluents doivent être traités avant d'être jetés. Parmi les procédés de traitement de ces effluents, nous citons les Procédés d'Oxydation Avancées, dont le procédé Fenton demeure le plus approprié à appliquer dans notre laboratoire.

Ce travail de mémoire fait l'objet d'une étude cinétique de la dégradation de ce colorant Bleu de Méthylène avec le procédé Fenton. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir les concentrations des réactifs fenton ainsi que celle du colorant lui-même, le pH du milieu et la température. La dégradation la plus rapide, et avec un meilleur taux de décoloration, est obtenue à un pH = 3 et pour des concentrations de l'ordre de 7.10^{-5} et 10^{-4} mol/L, en sulfates de fer et en peroxyde d'hydrogène respectivement.

L'étude cinétique a montré que la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène est de pseudo-premier ordre.

Mots Clés : Effluent, Bleu de Méthylène, Oxydation, Dégradation, Fenton,

ازرق مثيلان هو صبغ يستعمل بكثرة في مجال الطب كمطهر و في عدة مجالات أخرى كالبولوجيا و الكيمياء و صناعة النسيج هذا الملوث الذي يوجد في لبيئة بسبب المخلفات الصناعية يمكن ان يكون له تأثير مباشر على الكائنات الحية و المحيط بصفة عامة و لهذا يجب معالجة هذه المخلفات قبل رميها . من بين الآليات المستخدمة لمعالجة هذه المخلفات هناك عمليات الأكسدة المتقدمة ومن بينها (عملية فانتان) و هي الأنسب للتطبيق في مختبرنا .

الهدف من هذا العمل هو الدراسة الحركية لتنقية هذا الصبغ بتطبيق (عملية فانتان) من خلال هذه الدراسة تمت معاينة العديد من المؤثرات (كتركيز الصبغ و متفاعلات فانتان , درجة الحموضة , درجة الحرارة) وقد حصلنا على أفضل مردود عندما كانت الشروط التجريبية كالتالي :

$$3 = \text{درجة الحموضة} , \text{H}_2\text{O}_2 = 10^{-4} ; \text{feso}_4 = 7.10^{-5}$$

الدراسة الحركية أظهرت أن معادلة التنقية لهذا الصبغ هي من الدرجة الاولى .

كلمات مفتاحية :مخلفات ,ازرق مثيلان,أكسدة ,تنقية ,فانتان .