

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté : Technologie  
Département : Génie des procédés  
Domaine : Science et Technologie  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie chimique

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

### Thème:

Décoloration du bleu de méthylène par un procédé d'oxydation avancé  
« le procédé Galvano-Fenton »

Présenté par : *Hemici Malak*

Encadrant : *GHODBANE Ilhem* MCA Université Badji Mokhtar-Annaba

### Jury de Soutenance :

BENCEDIRA S	MAB	Université Badji Mokhtar-Annaba	Président
GHODBANE I	MCA	Université Badji Mokhtar-Annaba	Encadrant
BECHAR S	MAB	Université Badji Mokhtar-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectuée au sein du laboratoire de recherche de Génie de l'environnement de l'université Badji Mokhtar - Annaba.

Louange à Dieu, je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens particulièrement à remercier Dr. Ghodbane Ilhem Maitre de conférence classe A et ma directrice de mémoire, pour la qualité de son encadrement dans ce projet passionnant et intéressant, pour m'avoir constamment encouragé, pour la confiance et l'intérêt qu'elle m'a accordé au cours de la réalisation de ce travail, pour sa disponibilité et la liberté qu'elle m'a offerte pour travailler sur ce projet et ses conseils pertinents.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Mme Djerrad Souad et Mme Zougar Saida, directrice et chef d'équipe du laboratoire d'environnement.

Je remercie chaleureusement tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail, je leur exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier les doctorantes Benyahia Rahma et Laieb Roumaïssa pour leurs aide et soutien durant l'élaboration de ce travail.

A tous les enseignants du département de Génie des procédés, je vous remercie du fond du cœur.



## *Dédicace*

Du profond de mon cœur je dédie cet humble travail à tous ceux qui me sont chers,

**A ma chère mère,** Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement. Tu n'as pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants pour suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé, longue vie et bonheur.

**A mon adorable papa,** Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

**A tous les membres de ma famille, grands et petits,** veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

**A mes chères amies,** en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine du bonheur.

**A tous les enseignants** de département de Génie des procédés.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Encore merci du fond du cœur.

***Malak***

## ملخص

تركز هذه الدراسة على إزالة لون الميثيلين الأزرق الموجود في المحلول المائي بواسطة عملية جالفانو - فينتون يسمح هذا الأخير بتوليد محفز حديدي وجذور هيدروكسيل في المحلول بفضل حقن بيروكسيد الهيدروجين في وسط حمضي وإدخال خلية جلفانية تتكون من كاثود نحاسي وأنود حديدي في مفاعل دفعي يحتوي على الصبغة المستهدفة. في محلول مائي ، بالفعل إن تآكل الأنود سيزود الوسط بأيونات الحديد التي ستتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين لإنتاج أيونات  $HO^\bullet$  ، القادرة على أكسدة أي ملوث عضوي بما في ذلك أزرق الميثيلين.

تعتمد إزالة لون الميثيلين الأزرق بواسطة عملية Galvano-Fenton على الظروف التجريبية، مثل تركيز  $H_2O_2$ ، حموضة الوسط، درجة الحرارة، معدل التحريك، ووقت ما قبل الغمر. هذه الظروف لها تأثير إيجابي على إزالة الميثيلين الأزرق. في حين أن زيادة التباعد بين أقطاب الخلية الجلفانية وزيادة تركيز الصبغة المستهدفة تمنع تغير لون الصبغة .

في ظل الظروف التجريبية التالية  $[H_2O_2] = 0.1$  مول و  $[BM] = 10$  مغ / لتر، درجة الحموضة = 2 ، درجة الحرارة = 45 درجة مئوية، سرعة التحريك = 400 دورة في الدقيقة ، وقت ما قبل الغمر 20 دقيقة ومسافة 1 سم بين الأقطاب الكهربائية، يكون معدل التحلل الذي تم الحصول عليه 100٪ بعد 10 دقائق من المعالجة .

أظهرت الدراسة الحركية لتفاعل إزالة اللون BM بواسطة عملية GF حركية زائفة من الدرجة الأولى.

**الكلمات المفتاحية:** أزرق الميثيلين ، عمليات الأكسدة المتقدمة ، التحلل ، الجالفانو فينتون ، جذور الهيدروكسيل.

## Résumé

Cette étude porte sur la décoloration du bleu de méthylène présent en solution aqueuse par le procédé Galvano-Fenton. Ce dernier permet la génération in situ de catalyseur ferreux et des radicaux hydroxyles grâce à l'injection en milieu acide de peroxyde d'hydrogène et l'insertion d'une pile galvanique composée d'une cathode en cuivre et d'une anode en fer dans un réacteur batch contenant le colorant cible. En effet, la corrosion de l'anode va alimenter le milieu en ions ferriques qui vont réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour produire les ions HO $\cdot$ , qui sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique et compris le bleu de méthylène.

La décoloration du bleu de méthylène par le procédé Galvano-Fenton dépend des conditions expérimentales, telles que la concentration de H $_2$ O $_2$ , l'acidité du milieu, la température, la vitesse d'agitation, le temps de pré-immersion. Ces paramètres ont un effet positif sur l'élimination du bleu de méthylène. Tandis que l'augmentation de l'espacement entre les électrodes de la cellule galvanique et l'augmentation de la concentration du colorant cible inhibent la décoloration de notre colorant.

Dans les conditions expérimentales suivantes : [H $_2$ O $_2$ ] = 0.1 M et [BM] = 10 mg/l, pH = 2, T = 45 °C, V $_a$  = 400 tr/min, temps de pré-immersion de 20 min et un espace de 1 cm entre les électrodes, le taux de décoloration obtenu est de 100% après 10 min de traitement.

L'étude cinétique de la réaction de décoloration du BM par le procédé GF, a montré une cinétique de pseudo premier ordre.

**Mots Clés** : Bleu de Méthylène, Procédés d'oxydation avancés, Décoloration, Galvano-Fenton, Radicaux hydroxyles.

## ABSTRACT

This study focuses on the discoloration of methylene blue present in an aqueous solution by the Galvano-Fenton process. The latter allows the in situ generation of ferrous catalyst and hydroxyl radicals through the injection of hydrogen peroxide in an acid medium and the insertion of a galvanic cell composed of a copper cathode and an iron anode in a batch reactor containing the target dye. Indeed, the corrosion of the anode will feed the medium with ferric ions that will react with hydrogen peroxide to produce  $\text{HO}^\bullet$  ions, which are able to oxidize any organic pollutant and include methylene blue.

The discoloration of methylene blue by the Galvano-Fenton process depends on the experimental conditions, such as the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the acidity of the medium, the temperature, the stirring speed, and the pre-immersion time. These parameters have a positive effect on the elimination of methylene blue. While increasing the spacing between the electrodes of the galvanic cell and increasing the concentration of the target dye inhibit the fading of our dye,.

Under the following experimental conditions:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ M}$  and  $[\text{BM}] = 10 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_a = 400 \text{ tr/min}$ , a pre-immersion time of 20 min, and a gap of 1 cm between the electrodes, the discoloration rate obtained is 100% after 10 min of treatment.

The kinetic study of the methylene blue discoloration reaction by the Galvano-Fenton process showed pseudo-first-order kinetics.

**Keywords:** Methylene Blue, Advanced Oxidation Processes, Discoloration, Galvano-Fenton, Hydroxyl Radicals.

## Liste des abréviations :

BM : bleu de méthylène

GF : Galvano-Fenton

k : Constante de vitesse de pseudo-second-ordre

$K_{app}$  : Constante de vitesse de pseudo-premier-ordre

DCO : demande chimique en oxygène

pH : Potentiel hydrogène

POA : Procédés d'oxydation avancés

CI : Color Index

T : Température

TDE : Traitement des eaux

°C : Degré Celsius

$V_{agitation}$  : Vitesse d'agitation

$\lambda_{max}$  : Longueur d'onde maximale

UV : ultra violet

# Sommaire

ملخص

Résumé

Abstract

Liste des abréviations

Sommaire .....	i
Liste des figures .....	iii
Liste des tables .....	iv
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Etat de l'art sur les colorants</b> .....	<b>3</b>
I.1 Introduction .....	3
I.2 Définition des colorants.....	3
I.3 Famille des colorants .....	4
I.3.1 Les colorants naturels.....	4
I.3.2 Les colorants synthétiques.....	5
I.4 Classification des colorants .....	5
I.4.1 Classification chimique .....	5
I.4.2. Classification technologique (appellation usuelle).....	7
I.4.3 Classification tinctoriale des colorants .....	7
I.5 Application des Colorants .....	11
I.6 Toxicité et dangers environnementaux des colorants .....	11
I.6.1 Effet sur l'environnement .....	11
I.6.2 Effet sur la sante .....	12
I.7 Bibliographie sur le bleu de méthylène.....	13
I.7.1 Généralités .....	13
I.7.2 Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène .....	13
I.7.3 Toxicité du bleu de méthylène :.....	14
I.8 Conclusion.....	15
Chapitre II : Revue bibliographique sur les procédés d'oxydation avancés.....	16
II.1 Introduction.....	16
II.2 PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS.....	16
II.2.1 Procédés biologiques.....	16

II.2.2 Méthodes physiques .....	17
II.2.3 Procédés chimiques .....	18
II.3 Procédés d'oxydation avancés.....	19
II.3.1 Généralités.....	19
II.3.2 Radicaux hydroxyles.....	20
II.4 Classification des procédés d'oxydation avancés.....	20
II.4.1 Procédés chimiques.....	20
II.4.2 Procédés électrochimique.....	22
II.4.3 Procédés photochimique .....	22
II.5 Procédé Galvano-Fenton.....	23
II.6 Conclusion .....	23
Chapitre III : Décoloration du bleu de méthylène par le procédé Galvano-Fenton. ....	24
III.1 Introduction.....	24
III.2 Méthodes et matériels .....	24
III.2.1 Dispositif et protocole expérimental.....	24
III.2.2 Réactifs .....	25
III.2.3 Protocole d'analyse.....	26
III.3 Résultats et discussions .....	27
III.3.1 Etude de l'influence des paramètres opératoires .....	27
III.4 Conclusion .....	43
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques .....	46

## Liste des figures

Figure I- 1: Groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques <acide rouge> ...	4
Figure I- 2: Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b).....	5
Figure I- 3: Mordant Orange.....	7
Figure I- 4: Acide Orange.....	8
Figure I- 5: Structure du bleu de méthylène.....	8
Figure I- 6: Noir Eriochrome T.....	9
Figure I- 7: Mordant bleu 9.....	9
Figure I- 8: Brun direct 44.....	10
Figure I- 9: Orange réactif.....	10
Figure I- 10: Le Rouge 11 dispersé.....	11
Figure III- 1: Dispositif expérimental.....	25
Figure III- 2: Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différent pH initial du milieu réactionnel.....	28
Figure III- 3: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour de différents pH.....	29
Figure III- 4: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour de différents pH.....	29
Figure III- 5: Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour différentes températures du milieu réactionnel.....	30
Figure III- 6: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier ordre pour de différentes températures.....	31
Figure III- 7: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second ordre pour de différentes températures.....	31
Figure III- 8: Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour différentes d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	32
Figure III- 9: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
Figure III- 10: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
Figure III- 11: Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour concentration initiale du BM.....	34
Figure III- 12: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier ordre pour différents concentration du BM.....	35
Figure III- 13: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- second-ordre pour différents du BM.....	35
Figure III- 14: Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différentes vitesses d'agitation.....	36
Figure III- 15: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-premier-ordre pour différentes vitesses d'agitation.....	37
Figure III- 16: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différentes vitesses d'agitation.....	37
Figure III- 17: Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différents temps de pré-immersion.....	38

Figure III- 18: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents temps de pré-immersion.....	39
Figure III- 19: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents temps de pré-immersion.....	39
Figure III- 20: Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différents espacements entre les électrodes. ....	40
Figure III- 21: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents espaces entre les électrodes .....	41
Figure III- 22: Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents espaces entre les électrodes. ....	41

### Liste des tables

Tableau I- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	4
Tableau I- 2: Classification chimique des colorants .....	6
Tableau III- 1: Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et coefficient de régression de la réaction de décoloration du BM par le procédé GF. ....	42

# **Introduction Générale**

## Introduction générale

L'eau joue un rôle essentiel dans notre vie, elle maintient l'écosystème de notre planète et régule le climat. Elle représente l'élément majeur dans différentes activités telles que l'agriculture, l'alimentation, l'énergie, le transport et l'industrie de textile. Ces activités sont à l'origine de la contamination des ressources en eau par divers polluants notamment les colorants.

La pollution des eaux par les colorants a un effet toxique et/ou cancérigène envers les populations microbiennes et envers les mammifères. Ces colorants sont difficilement biodégradables, ce qui mène à leurs accumulations, mettant ainsi en péril l'équilibre biologique de l'eau. Le traitement de ces effluents devient donc une nécessité.

Plusieurs techniques conventionnelles ont été mises en œuvre pour traiter ces eaux polluées tels que : l'oxydation chimique utilisant le dioxyde de chlore et l'ozone, la coagulation et la floculation, la filtration membranaire, l'adsorption. Ces techniques sont avérées soit insuffisantes (faible capacité d'oxydation), soit trop coûteuses ou bien elles nécessitent des traitements postérieures (les polluants éliminés devraient subir autres traitements complémentaires comme l'incinération ou l'enfouissement).

Afin de palier à ces limitations, les procédés d'oxydation avancés (POA) offrent une solution efficace et respectueuse pour l'environnement. Les POA reposent sur la synthèse in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ), qui sont des substances très oxydantes et très réactives capables de minéraliser de manière non sélective les composés organiques et organométalliques.

Les POA regroupent plusieurs procédés tels que le procédé Fenton faisant l'objet de nombreuses études de dépollution de la matière organique dans divers type d'eau : rejets d'explosifs, rejets industriels et agricoles. Il est également utilisé dans le traitement des surfactants et des sols pollués. Les applications de ce procédé sont limitées par la nécessité d'opérer à des pH acides, la nécessité d'utiliser de grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues sous forme d'hydroxyde ferrique. Une partie ces limitations a été surmontées en imposant un courant électrique, ce qui a donné naissance au procédé électro-Fenton, réputé par son coût élevé, compte tenu de l'énergie électrique consommée.

Pour palier à ces limites, le procédé Galvano-Fenton apparait comme une solution très séduisante, grâce à la génération in situ de catalyseur ferreux et des radicaux hydroxyles et de plus ce procédé ne nécessitant pas l'emploi de source d'énergie

Le procédé GF repose sur l'insertion d'une cellule galvanique dans un réacteur fermé parfaitement agité. La cellule galvanique est composée d'une cathode en cuivre et une anode en fer. La corrosion de l'anode alimente le milieu par le catalyseur ferreux qui va réagir avec le  $H_2O_2$  injecté dans le milieu acide pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont des oxydants puissants capables d'éliminer les polluants organiques les plus résistants.

Dans le cadre de ce travail, nous proposons l'élimination du bleu de méthylène par le procédé Galvano-Fenton.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

**Le premier chapitre** est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants en général et le bleu de méthylène en particulier, ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé.

**Le deuxième chapitre** regroupe l'essentiel des données bibliographiques concernant les méthodes conventionnelles et non conventionnelles de TDE et les procédés d'oxydation avancés en général et le Galvano- Fenton en particulier.

**Le troisième chapitre** est consacré à l'étude de la décoloration du BM par le procédé Galvano- Fenton. Nous présenterons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées et nous étudierons également l'influence des paramètres opératoires tels que le pH, la température, la concentration initiale en colorant etc. Nous étudierons par la suite, la cinétique des réactions mises en jeu et nous évaluerons la constante de vitesse de décoloration du BM par le procédé Galvano- Fenton.

# **Chapitre I : Etat de l'art sur les colorants**

## Chapitre I : Etat de l'art sur les colorants

### I.1 Introduction

Ce chapitre est une étude bibliographique sur les colorants en général et le bleu de méthylène en particulier.

### I.2 Définition des colorants

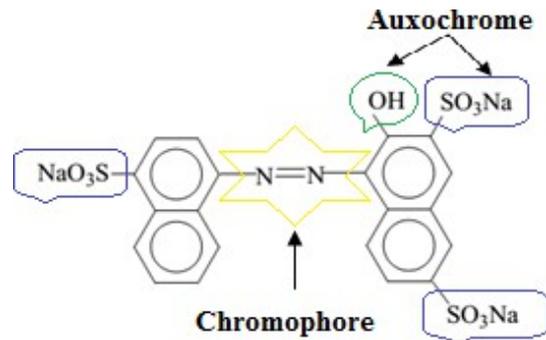
On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) et de changer sa couleur. Il provient de cinq matières premières fondamentales qui sont le benzène, le toluène, le xylène, le naphthalène et l'anthracène, issus en forte majorité du pétrole.

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (400 – 800 nm). Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores et des groupements autochromes.

- Les chromophores sont des noyaux aromatiques ou hétérocycliques c'est-à-dire des groupes non saturés contenant des électrons et/ou des doublets libres d'électron situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. absorbant la lumière et déterminant la coloration,
- Les auxochromes sont des groupements fortement polaires acides ou basiques (amine, carboxyle, sulfonés et hydroxyle) possédant la propriété d'accroître (accentuer) ou de modifier la couleur établie par le chromophore.

La couleur est définie par sa longueur d'onde, ou par un mélange de longueurs d'ondes. Le spectre de la décomposition de la lumière blanche pourrait se résumer en trois couleurs dites « primaires »: le rouge, le jaune, le bleu. La modification de la coloration est induite par les doublets libres de l'auxochrome. Les substances tinctoriales se caractérisent par son pouvoir d'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Le changement de la lumière blanche en lumière colorée a lieu par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense [1]

La figure I- 1 présente la structure des groupements chromophores et auxochromes de l'acide rouge.



**Figure I- 1:** Groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques <acide rouge> [2].

Le tableau I.1 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau I- 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [3]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NH-CH <sub>3</sub> )
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> -)
Carbonyle (> C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (> C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (> C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

### I.3 Famille des colorants

Selon la nature des colorants, on distingue deux grandes familles de colorants :

#### I.3.1 Les colorants naturels

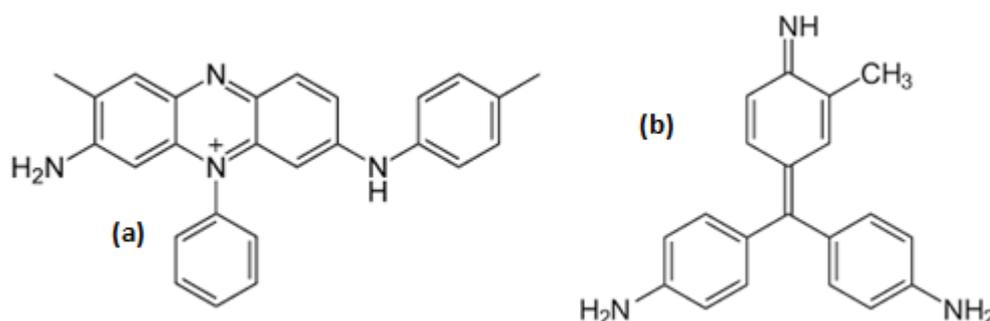
La majorité des colorants naturels sont extraits à partir des matières minérales ou organiques d'origine végétale : arbres ou lichens, ou bien d'origine animale : insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [4]. Les couleurs naturels les plus utilisés sont :

- Le bleu : obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse
- Le rouge : obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune : obtenu à partir du safran.

### I.3.2 Les colorants synthétiques

L'invention des colorants de synthèse se fonde sur l'identification des molécules colorantes naturelles et leur reproduction à l'aide de la chimie de synthèse. Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels, en effet, ils offrent en outre, des qualités de brillance qui semblent nouvelles. De même, les couleurs fluorescentes ne sont pas réalisables en teinture naturelle [5]

Le premier colorant de synthèse, La mauvéine (Figure I-2) a été obtenue à partir de l'aniline par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet [2]. Ce premier succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à l'action des réactifs les plus divers dans l'espoir de préparer de nouveaux colorants. On vit ainsi apparaître d'autres colorants d'aniline, comme la fuchsine (Figure I-2)



**Figure I- 2:** Structure chimique de la Mauvéine (a) et de la Fuchsine (b).

## I.4 Classification des colorants

### I.4.1 Classification chimique

La classification chimique repose principalement sur la nature du groupement chromophore qui constitue le squelette principal de la molécule. Les principales familles de cette classification sont résumées dans le tableau I.2.

## Chapitre I : Etat de l'art sur les colorants

**Tableau I- 2:** Classification chimique des colorants

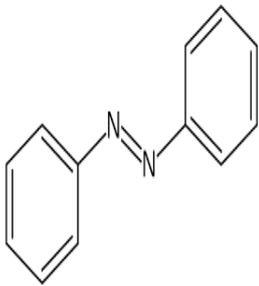
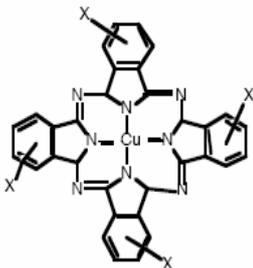
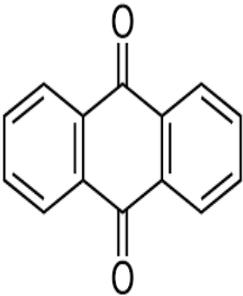
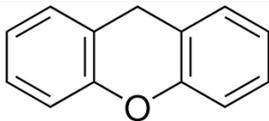
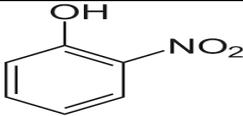
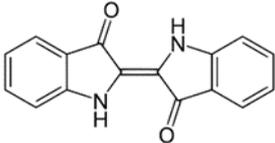
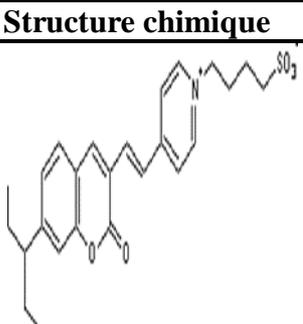
Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Structure chimique
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, tri-azoïques, etc.</li> <li>- Représente 50 % de la production mondiale de colorants</li> <li>- Toxique, cancérigène et difficile à bio traiter</li> <li>- Facilement soluble dans l'eau, dispersée, etc. [6].</li> </ul>	
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur un atome central de cuivre</li> <li>- Utilisé dans l'industrie des peintures, des pigments et des encres ainsi que pour la teinture des fibres textiles. [7]</li> </ul>	
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les plus importants après les colorants azoïques</li> <li>- Leur formule générale est dérivée de l'anthracène</li> <li>- Le chromophore est un noyau quinone auquel peut être fixé un groupe hydroxyle ou amino</li> <li>- Couvre une large gamme de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge)</li> <li>- Bonne stabilité à la lumière et aux réactifs chimiques. [8]</li> </ul>	
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intense fluorescence</li> <li>- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. [9]</li> </ul>	
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</li> <li>- Très limitée en nombre, simple structure et relativement peu cher. [10]</li> </ul>	
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent</li> <li>- Ils sont utilisés comme colorant en textile, additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [11]</li> </ul>	

Tableau I- 2 (suite): Classification chimique des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Structure chimique
Polyméthiniques	Présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique - Les plus connus sont vraisemblablement les cyanines - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques. [12]	

#### I.4.2. Classification technologique (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...) et cette classification comprend trois éléments: le nom générique de la classe d'application, le numéro d'ordre chronologique d'inscription ou "couleur index " et la couleur index [13]. Pour le mordant orange 6 (Figure I.3) on a :

- la classe d'application : Mordant.
- la couleur : Orange
- la couleur index: Insérée en 6ème position parmi les colorants mordants orange [14]:

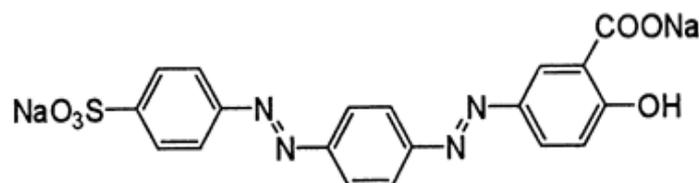


Figure I- 3: Mordant Orange.

#### I.4.3 Classification tinctoriale des colorants

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci dépend de la liaison colorant/substrat (type ionique ou hydrogène) [15].

### I.4.3.1 Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant/fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [2].

La figure I- 4 présente la structure chimique d'un colorant anionique qui est l'acide orange

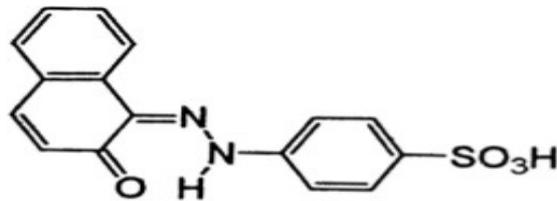


Figure I- 4: Acide Orange

### I.4.3.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [16].

Un des colorants les plus importants de cette classe est le : bleu de Méthylène (Figure I-5).

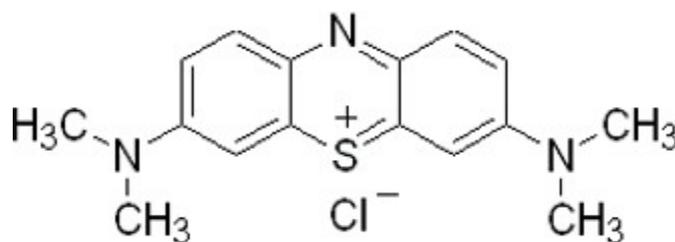
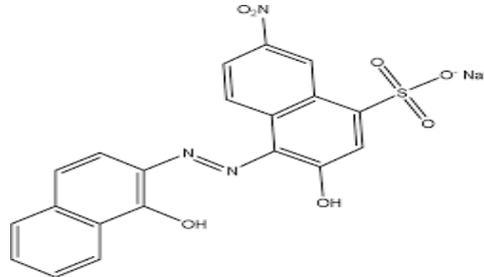


Figure I- 5: Structure du bleu de méthylène.

### I.4.3.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Appelés également colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres

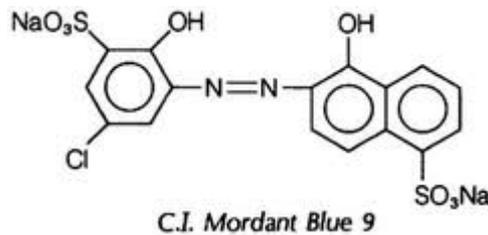
sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. La Figure I-6 présente la structure du Noir Eriochrome T.



**Figure I- 6:** Noir Eriochrome T

### I.4.3.4 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants sont généralement constitués d'un ligand fonctionnel qui présente une forte réactivité envers les sels d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, entraînant la formation de complexes colorés divers [17]. La figure I-7 présente la structure du mordant bleu 9.



**Figure I- 7:** Mordant bleu 9

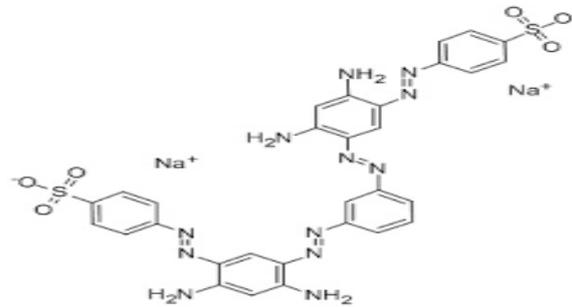
### I.4.3.5 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs Co-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jeans [17].

### I.4.3.6 Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les

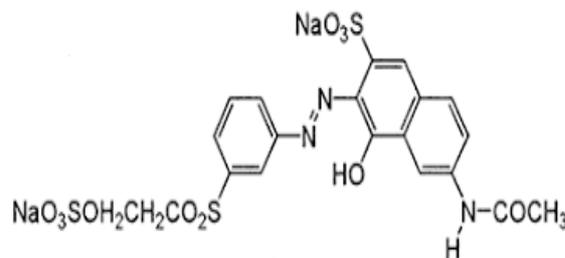
fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La figure I- 8 présente la structure d'un colorant direct [18].



**Figure I- 8:** Brun direct 44.

### I.4.3.7 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. La figure I- 9 présente la structure d'un colorant réactif [19].



**Figure I- 9:** Orange réactif

### I.4.3.8 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (plastosolubles) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. La figure I- 10 présente la structure d'un colorant réactif.

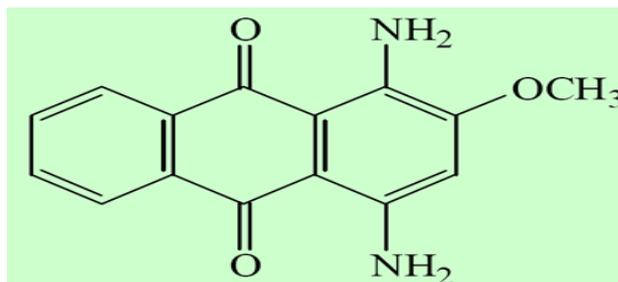


Figure I- 10: Le Rouge 11 dispersé

### I.5 Application des Colorants

Les colorants ont de nombreuses applications dans divers domaines tels que :

[20-21]

- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques etc.

### I.6 Toxicité et dangers environnementaux des colorants

Les colorants contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [22]. Le rejet de ces eaux usées dans les écosystèmes est une source importante de contamination, d'eutrophisation et de perturbation inesthétique de la vie aquatique et présente donc un risque potentiel de bioaccumulation pouvant avoir un impact sur le transport humain via les régimes alimentaires en chaîne.

#### I.6.1 Effet sur l'environnement

- **L'eutrophisation**

Lorsque les micro-organismes interagissent avec les colorants, ils libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. Des quantités excessives de ces ions minéraux peuvent être nocives pour les poissons et perturber la production d'eau potable. Les plantes aquatiques consomment ces ions, provoquant une croissance incontrôlée et une diminution

des niveaux d'oxygène en inhibant la photosynthèse dans les couches inférieures des rivières et des plans d'eau stagnants.

- **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 [23]. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **La couleur, turbidité et odeurs**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [24]. Il est à noter 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.6.2 Effet sur la sante [25]**

Même si la plupart des colorants ne sont pas nocifs, leurs sous-produits en revanche sont bien souvent la cause de maladies car ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.
- L'asthme

### I.7 Bibliographie sur le bleu de méthylène

#### I.7.1 Généralités

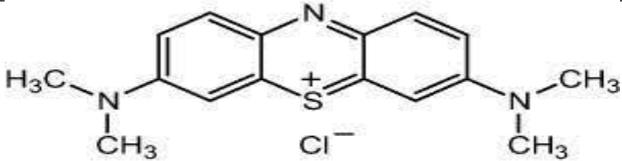
Le bleu de méthylène est un colorant basique ou cationique dérivé de phénothiazine, [26]. Il existe sous la forme d'une poudre vert foncé. Il est soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, [27]. En raison de sa structure moléculaire stable, il est fréquemment utilisé comme modèle standard de contaminant organique [28]. Au cours des réactions de réduction, le MB est converti en méthylène incolore en raison de la perte du doublet d'azote libre et de l'introduction d'atomes d'hydrogène. [29] Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$ . Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant donc quelques usages de ce composé [30]:

- 1- Il colore certaines structures histologiques.
- 2- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- 3- C'est un antiseptique, un antirhumatismal
- 4- Il Colore le coton, le bois, la soie et le papier
- 5- C'est un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- 6- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- 7- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique etc.

#### I.7.2 Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène sont regroupées dans le tableau I- 3.

**Tableau I- 3:** Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Propriétés	Détails
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire (mg.L-1)	319,85
Solubilité dans l'eau (g.L-1) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5.9
PKa	3.8
λ <sub>max</sub> (nm)	665
Structure	

### I.7.3 Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est donc pas dangereux, mais il a des effets nocifs sur les organismes vivants et les plans d'eau [31]. Une exposition aiguë à ce produit peut provoquer :

- Par contact externe : irritation de la peau et lésions oculaires permanentes ;
- Par inhalation : essoufflement ou difficultés respiratoires et accélération du rythme cardiaque
- Par ingestion : irritation gastro-intestinale, nausées, transpiration abondante, confusion, cyanose et nécrose des tissus humains.

### **I.8 Conclusion**

Dans cette analyse bibliographique, les colorants organiques utilisés dans diverses industries, en particulier le secteur textile, ont été mis en évidence. Le rejet de ces substances colorées dans les plans d'eau sans traitement approprié présente un problème important en raison de la toxicité associée à un bon nombre de ces colorants. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur dégradation totale.

# **Chapitre II : Revue bibliographique sur les procédés d'oxydation avancés**

## **Chapitre II : Revue bibliographique sur les procédés d'oxydation avancés**

### **II.1 Introduction**

La pollution des eaux par les matières organiques et compris les colorants est un problème mondial qui diffère selon le niveau de développement des pays. Les techniques conventionnelles de traitement, font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur des supports solides et l'oxydation par des oxydants conventionnels ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ...). Ces traitements sont onéreux, insuffisant et/ou ne satisfait pas les exigences réglementaires.

Les recherches actuelles visent à développer des technologies de traitement rapides, moins coûteuses et plus adaptables pour les composés organiques réfractaires et/ou toxiques tels que les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés reposent sur la formation des radicaux  $HO^\bullet$  qui sont des entités chimiques très réactives, capables de décomposer les molécules les plus tenaces en molécules biodégradables ou en composés inorganiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons un bref aperçu sur les procédés d'élimination des colorants, les procédés d'oxydation avancés en général et le procédé Galvano- Fenton en particulier.

### **II.2 PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS**

#### **II.2.1 Procédés biologiques**

Les procédés biologiques sont utilisés pour l'élimination des contaminants organiques des eaux usées au moyen des micro-organismes dans un milieu oxygéné (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie). Ces procédés sont avérés efficaces pour une certaine classe de déchets textiles en présence de bactérie du type (*Aeromonashydrophila* Var.24B) [32]. Malheureusement les colorants azoïques, acides et réactifs ont montrés une résistance à ce mode traitement [33].

- **Traitement aérobie**

Les polluants sont transformés en une boue sédimentaire dans une unité biologique composée d'un bassin de boue activé par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes. Dans un environnement optimal, les polluants organiques sont transformés en dioxyde de carbone. Après avoir été épurée, la boue est séparée des eaux usées en utilisant un décanteur. Une partie est recyclée et le reste est évacué après avoir été pressé ou centrifugé [34-35].

- **Traitement anaérobie**

Contrairement à la biodégradation à l'air libre, la digestion des composés organiques se produit sans oxygène et produit du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Il s'agit d'une méthode performante pour traiter les déchets très riches en matières organiques, et le méthane produit peut servir de source d'énergie pour le chauffage. Les conditions de digestion anaérobie permettent de décolorer les colorants azoïques en clivant la liaison azoïque, ce qui entraîne une destruction ultérieure du groupe chromophore.

Il est impossible d'obtenir une minéralisation complète dans ce type de procédé, car les molécules initiales se dégradent et se retrouvent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Il est à noter que la plupart des colorants synthétiques sont insensibles aux méthodes de bio-traitement traditionnelles [36].

### II.2.2 Méthodes physiques

#### II.2.2.1 Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est une technique de dépollution permettant l'élimination des contaminants organiques ou minéraux contenus dans des déchets liquides ou gazeux par fixation sur la surface d'un solide tel que le charbon actif connu par son pouvoir adsorbant et également par son coût élevé. Cette technique a prouvé son efficacité vis-à-vis des colorants cationiques, les colorants à mordants, les colorants dispersés ou réactifs [37].

#### II.2.2.2 Filtration membranaire

Dans cette méthode, les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette méthode est très répandue pour le dessalement de l'eau de mer. En fonction de la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La

nanofiltration est principalement utilisée pour traiter les bains de teinture de colorants réactifs en tant que filtre moléculaire et la microfiltration retient les matériaux colloïdaux comme les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se révèle effectivement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Des recherches sont actuellement en cours pour mettre en place des membranes nouvelles à des prix abordables. En effet, ces procédés sont encore très restreints dans leurs applications puisqu'ils impliquent des investissements considérables [38].

### II.2.2.3 Coagulation-floculation

La coagulation/floculation est une méthode physico-chimique souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour diminuer davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'entamer le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [39]. Dans ce procédé un coagulant est ajouté pour favoriser la formation des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ , le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue d'une valorisation [40].

### II.2.3 Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées comme étape de prétraitement pour les procédés biologiques.

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques en fortes concentrations, impossible de les traiter ou de les transformer en produits biodégradables et /ou non toxiques par d'autre procédés de traitement. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique.
- les procédés d'oxydation avancés.

### II.2.3.1 Procédés classiques d'oxydation chimique

Dans ces procédés un agent oxydant est injecté dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- $\text{Cl}_2$ : représente un oxydant moyennement fort. Il est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- $\text{O}_2$ : il est considéré comme un oxydant modéré, du coût tolérable. Ce qui explique l'usage étendu de cet oxydant.
- $\text{H}_2\text{O}_2$ : c'est un oxydant appropriés et recommandés pour une grande variété de procédé, il peut être utilisé avec ou sans catalyseur, toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace.
- $\text{O}_3$ : c'est un oxydant fort qui a presque les mêmes avantages de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité.

### II.2.3.2 Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés (abréviation : POA) se présentent comme une option très séduisante pour le traitement des eaux usées. Aujourd'hui, ces méthodes sont en plein essor dans le secteur des technologies environnementales. La majorité d'entre eux requièrent généralement peu de réactif et peuvent être facilement automatisés. Plusieurs études menées au niveau du laboratoire ont démontré l'efficacité des POA dans le traitement de différents effluents. Ces procédés vont être explicités dans la partie suivante (II.3).

## II.3 Procédés d'oxydation avancés

### II.3.1 Généralités

Les POA sont des méthodes d'oxydation physico-chimique fonctionnant généralement à température et pression ambiante et impliquant la génération in situ des radicaux fortement réactifs; plus particulièrement les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ , qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [41,42].

Les procédés d'oxydation avancés offrent de nombreux avantages, à savoir :

- ✓ Ne génèrent pas de déchets secondaires ;
- ✓ Simple à réaliser ;

- ✓ Elimination rapide des polluants ;
- ✓ Possibilité de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et sels minéraux ;
- ✓ Peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme traitement principal.

### II.3.2 Radicaux hydroxyles

#### II.3.2.1 Description et caractéristiques

Le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Ce radical a un caractère fortement polaire et il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), et bactériens. Les ions (HO<sup>•</sup>) sont caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10<sup>-9</sup> sec, un potentiel normal d'oxydoréduction de 2,81 V/ESHHS et une longueur d'onde de 225 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 540 L. mol<sup>-1</sup> .cm<sup>-1</sup> à 188 nm. En résumé, on peut dire que le radical HO<sup>•</sup> est :

- Un oxydant puissant
- Très réactif
- Omniprésent dans la nature
- Il à une courte vie.

### II.4 Classification des procédés d'oxydation avancés

#### II.4.1 Procédés chimiques

##### II.4.1.1 Procédé d'ozonation

L'ozone (O<sub>3</sub>) est considéré comme l'une des plus fortes espèces oxydantes avec un potentiel d'oxydation E°= 2,07 V. Il se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique suivant la réaction II-10



L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles selon la réaction II-11



En phase aqueuse, l'oxygène se recombine avec l'eau pour produire du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction II-12.



Les principaux désavantages de l'application d'un système d'ozonation sont : les coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien et la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. L'ozonation est aussi limitée par la très faible solubilité d'O<sub>3</sub> dans l'eau.

L'ozone peut être utilisé dans les applications de désinfection, désodorisation et de traitement des eaux polluées. Il est peut être utilisé également pour la transformation des composés non biodégradables en molécules biodégradable [43].

### II.4.1.2 Procédé de peroxonation

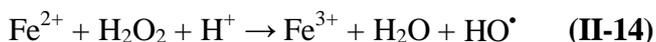
Le principe du procédé de peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène ( $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,78\text{V/ENH}$ ), afin de produire des radicaux hydroxydes. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxydes selon l'équation II-13 [44].



Malgré l'amélioration du rendement d'oxydation due aux radicaux hydroxydes, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction. En plus, la faible solubilité d'O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant ce procédé. En revanche l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité par rapport aux procédés utilisant les irradiations UV [45].

### II.4.1.3 Procédé Fenton

Fenton décrit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup>, appelée « réactif de Fenton », donne lieu à un oxydant efficace (dont la structure reste non identifiée), pour une grande variété de substrats organiques, notamment les pesticides, les phénols, les aromatiques polycycliques et des colorants. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction II-14 et communément appelée réaction de Fenton [2].



Les HO<sup>·</sup> sont produits à partir de la décomposition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par les sels ferreux ou ferrique. Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques à savoir [44]:

- 1) Les radicaux hydroxydes produits réagissent très rapidement.

- 2) Les réactifs sont faciles à générer.
- 3) Les produits finaux ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.
- 4) Le procédé Fenton ne nécessite aucune énergie supplémentaire. Il s'agit d'une méthode relativement économique caractérisée par un faible coût d'équipement. Cependant, l'efficacité de la réaction de Fenton est encore affectée par l'injection continue de grandes quantités d'ions ferreux pendant le traitement. Dans le cas de fortes doses de réactifs, la réaction des ions  $Fe^{2+}$  avec  $H_2O_2$  entraînera la génération de boues formées d'hydroxyde de fer ( $Fe(OH)_3$ ) [46-47].

### II.4.2 Procédés électrochimique

#### II.4.2.1 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de régénérer un à deux constituants de réactif Fenton. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles :

- A la cathode,  $H_2O_2$  peut être électro-générée par la réduction de l'oxygène dissous ou le  $Fe(III)$  réduit en  $Fe(II)$ .
- A l'anode, le  $Fe^{2+}$  peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique [48-49].

Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire in-situ les réactifs de la réaction Fenton. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de la concentration en électrolyte et de l'intensité du courant [43].

### II.4.3 Procédés photochimique

#### II.4.3.1 Procédé photo-Fenton UV/ $H_2O_2$

Le procédé photo-Fenton représente le couplage de deux procédés qui sont : Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) et la photodissociation directe (UV). L'irradiation ultraviolette dans ce cas-là a une grande importance parce qu'elle augmente la vitesse de la dégradation du polluant (effet synergétique), produisent un grand nombre de radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, et permette le recyclage du catalyseur  $Fe(II)$  par réduction de  $Fe(III)$ , ce qui entraîne l'augmentation des ions  $Fe(II)$  et par conséquent l'accélération de la réaction [50].

### II.5 Procédé Galvano-Fenton

Les procédés d'oxydations avancés déjà énumérés, malgré leurs avantages, présentent des inconvénients qui doivent être améliorés, on peut citer à titre d'exemples : les grandes quantités de produits chimiques utilisés ainsi que la forte consommation d'énergie, ce qui a une incidence directe sur le coût globale du procédé.

Pour palier à ce problème une méthode prometteuse le Galvano-Fenton a été proposée en 2014 par Haddour et Kherrat, Cette méthode présente de nombreux avantages à savoir: il s'agit d'une méthode durable, à faible consommation d'énergie, qui présente en outre les avantages suivants ; la possibilité de générer in situ le peroxyde d'hydrogène, et le catalyseur ferreux ce qui réduit les dépenses financières globales. Ce procédé est relativement récent dans le traitement des eaux usées, et a été principalement utilisé pour traiter les effluents colorés.

Ce procédé repose sur l'insertion dans un réacteur fermé parfaitement agité d'une pile galvanique dont la cathode est constituée par une électrode de cuivre et l'anode est constituée par une électrode de fer. L'oxydation de l'anode (électrode de fer) alimente le milieu réactionnel par les ions de fer qui vont réagir avec le peroxyde d'hydrogène (qui constitue le seul réactif du procédé), pour former le radical réactif HO<sup>•</sup>. Ce dernier va dégrader la matière organique et la transformer en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

### II.6 Conclusion

A travers ce chapitre, on peut dire que la plupart des méthodes et des procédés conventionnels de traitement des rejets industriels sont excessivement sélectives et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. De plus ces méthodes s'avèrent généralement peu efficaces et ne respectent pas les exigences normatives des rejets.

Les procédés d'oxydation avancés apparaissent comme une alternative très attrayante. Ils reposent sur la production in situ de radicaux hydroxyles <sup>•</sup>OH extrêmement réactifs, ces derniers permettent la minéralisation des polluants avec plus ou moins de réactifs.

**Chapitre III : Décoloration du bleu  
de méthylène par le procédé Galvano-  
Fenton.**

## Chapitre III : Décoloration du bleu de méthylène par le procédé Galvano-Fenton.

### III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la décoloration du bleu de Méthylène (BM) par le procédé Galvano-Fenton. L'effet des paramètres expérimentaux sur la décoloration du colorant cible tels que le pH initial des solutions, la concentration en réactifs  $H_2O_2$ , la concentration initiale du BM, la vitesse d'agitation, la température, le temps de pré-immersion et l'espacement entre les électrodes a été examiné et l'étude cinétique de la réaction de décoloration du BM par le procédé GF a été établie également dans ce chapitre.

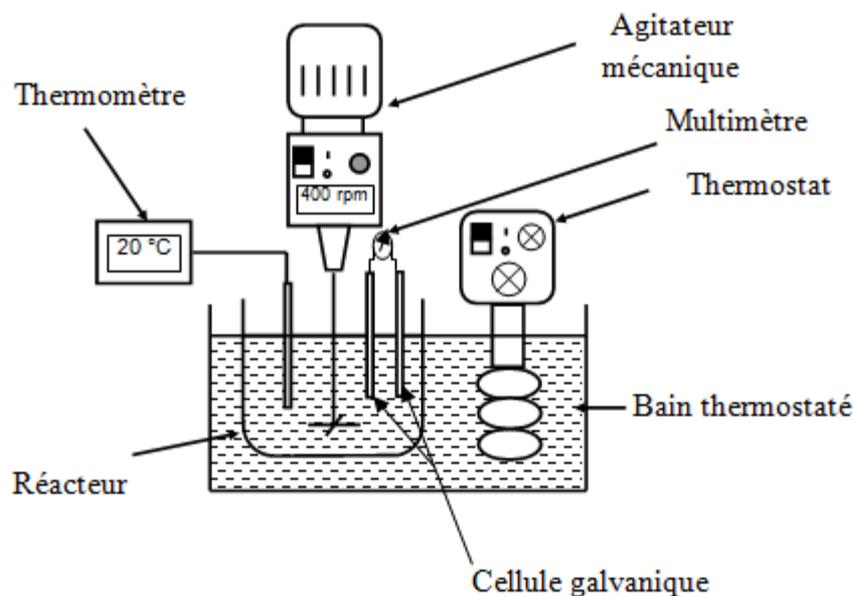
### III.2 Méthodes et matériels

#### III.2.1 Dispositif et protocole expérimental

Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire de Génie de l'environnement, du département de Génie des procédés de l'université de Badji Mokhtar-Annaba.

L'oxydation du BM par le procédé Galvano-Fenton a été effectuée dans un réacteur fermé parfaitement agité présenté dans la figure III- 1. Ce dernier est constitué d'un(e):

- réacteur parfaitement agité de capacité 1000 mL
- agitateur mécanique (Janke&Kunkel RW20)
- thermomètre pour mesurer la température
- pipette pour prélever des échantillons de la solution.
- spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance des prélèvements effectués
- Une pile galvanique composée d'anode en fer (25 mm de long et 18 mm de large) et de cathode en cuivre de dimension identique à l'anode. Les électrodes constituant la pile sont polies mécaniquement avec du papier silicate, rincées à l'eau distille et séchées à l'air avant chaque utilisation, à cause la corrosion de l'anode.
- Un chronomètre.



**Figure III- 1:** Dispositif expérimental

Dans un réacteur fermé parfaitement agité et thermostaté de capacité de 1000mL (Figure III.1), On introduit 200 mL de la solution à traiter à la concentration désirée. Le pH de la solution est ajusté à la valeur souhaitée (pH = 3), à l'aide d'une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M) ou bien par une solution de NaOH. (0,1 M).

Le début de chaque expérience est marqué par l'ajout d'un volume de 2 mL  $H_2O_2$  à la concentration à traiter. Cette dernière est continuellement agitée à une vitesse de 200 tr/min. Des échantillons de 2 mL sont prélevés à différents intervalles de temps. La concentration de bleu Méthyle est déterminée par mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Il est à noter que le volume prélevé reste négligeable devant le volume total de la solution (200 mL).

### III.2.2 Réactifs

La solution mère du bleu de méthylène a été préparée par dissolution d'une masse appropriée du bleu de méthylène dans 1000 mL d'eau distillée et les solutions filles sont préparées par dilution avec un volume adéquat d'eau distillée. Nous avons suivi le même protocole expérimental pour préparer le peroxyde d'oxygène ( $H_2O_2$ ) à différentes concentrations. Il est à noter que les solutions préparées sont stockées à l'abri du soleil pour

éviter la dégradation du colorant cible et la décomposition du peroxyde d'oxygène. Il est important de souligner que tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont des composés purs pour analyse.

### III.2.3 Protocole d'analyse

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée. 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  $\lambda$  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 donnée par l'équation III.1:

$$A = \log (I_0 / I) \quad (\text{III.1})$$

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. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions du BM.

### III.3 Résultats et discussions

#### III.3.1 Etude de l'influence des paramètres opératoires

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des paramètres influençant la décoloration du BM à savoir :

- Le pH initial de la solution ;
- La température du milieu;
- La vitesse d'agitation ;
- La concentration initiale du colorant ;
- La concentration de peroxyde d'hydrogène ;
- Le temps de pré-immersion ;
- L'espacement entre les électrodes.

L'efficacité de décoloration de bleu de méthyle est calculée par la relation III.2:

$$E_D = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

$E_D$  : Efficacité de décoloration (%) ;

$C_i$  : Concentration initiale du BM ;

$C_f$  : Concentration finale du BM.

##### III.3.1.1 Influence de pH

L'influence de pH a été étudiée en variant ce paramètre de 1 à 4, sous les mêmes conditions opératoires décrites dans le protocole expérimental à savoir :

- Volume du réacteur  $V_R = 1$  L,
- Volume de la solution :  $V_S = 200$  mL,
- Concentration initiale de la solution à traiter :  $[BM] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,
- Température du milieu :  $T = 25^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse d'agitation :  $V_{\text{agitation}} = 200$  tr/min.
- Concentration de peroxyde d'oxygène :  $[H_2O_2] = 0.05\text{M}$ .

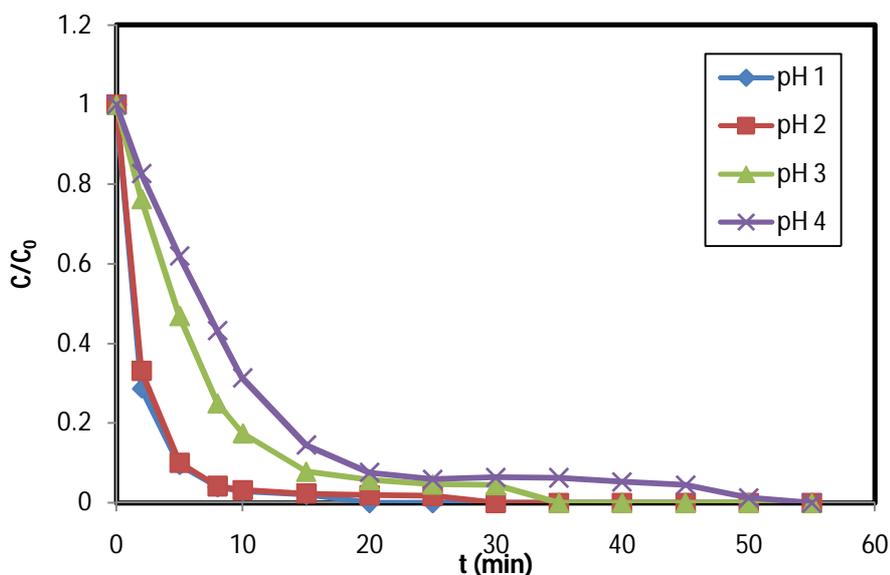
Il est important de noter que la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène est égale à 666 nm dans l'intervalle de pH choisi.

La figure III- 2 représente la cinétique de dégradation du BM par le procédé GF en fonction du pH initial de la solution à traiter. A partir de cette figure on remarque que la dégradation du BM dépende fortement du pH. En effet, nous avons enregistré une efficacité de décoloration de 97% à pH 1 et 2 pour un temps réactionnel de 15 min, tandis que pour un pH

égal à 4, l'efficacité de décoloration est de 85.42% à 15 min. Cette baisse d'efficacité de dégradation, est probablement due à la précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxyde de fer. Il est possible que la précipitation des hydroxydes entraîne également la passivation de l'anode et donc le milieu réactionnel sera appauvri en ions  $Fe^{2+}$  [51]. Ces ions  $Fe^{2+}$  réagissent normalement avec le  $H_2O_2$  pour produire le radical hydroxyle, ce qui explique la diminution de l'efficacité de dégradation [52].

D'après la littérature la réaction de Fenton est favorise pour des pH acides ( $2 < pH < 4$ ), a fin d'éviter la précipitation du fer en hydroxydes de fer et pour éviter les réactions de dismutation qui consomment les radicaux hydroxyles à des pH très acides ( $< 2$ ) [53, 54].

On enregistre également que la concentration du BM se stabilise à partir d'un certains temps, ce temps est appelé temps d'équilibre et la concentration correspondante est la concentration d'équilibre. Le temps d'équilibres pour les concentrations étudiées est inferieur à 20 min



**Figure III- 2:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différent pH initial du milieu réactionnel

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de pseudo-premier-ordre et pseudo- second-ordre est réalisée par le biais des équations (III.3) et (III.4) respectivement..

$$\ln C/C_0 = -K_{app} t \quad (III.3)$$

$$1/C - 1/C_0 = -K t \quad (III.4)$$

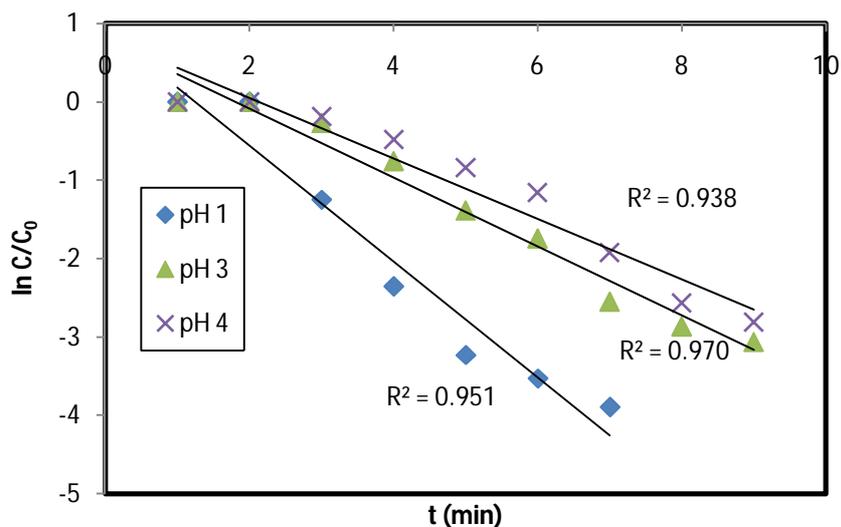
Avec  $C_0$  : concentration initiale du composé ;

$C_t$  : concentration à l'instant  $t$  ;

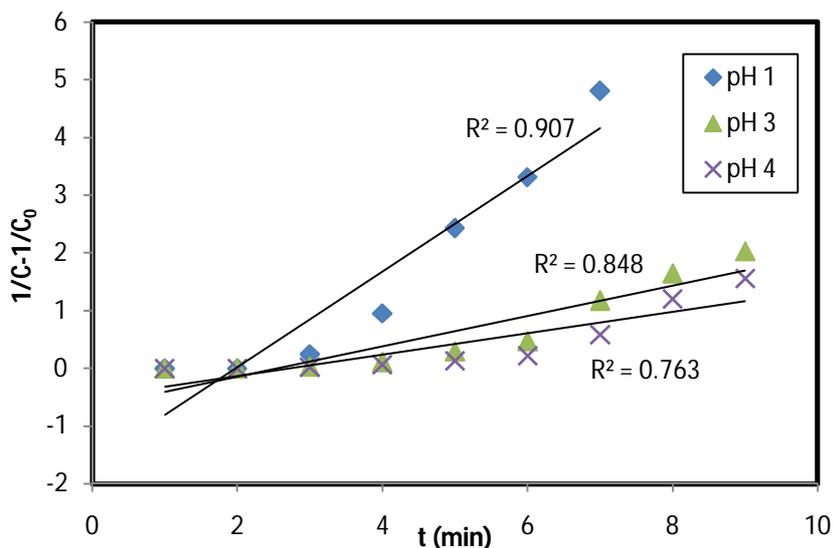
$t$  : temps de prélèvement,

$K_{app}$  ou  $K$  : constante apparente de vitesse de la réaction.

Les résultats de cette modélisation sont présentés dans les figures III- 3 et III- 4. A partir de ces figures, on n'en déduit que la cinétique de décoloration du bleu de méthylène est de pseudo-premier-ordre. Les droites obtenues avec le modèle de pseudo-premier ordre (Figure III-3) ont des coefficients de corrélation compris entre 0.9389 et 0.9707 tandis que les coefficients de corrélation des droites du modèle de pseudo-second-ordre sont inférieurs à 0.9078.



**Figure III- 3:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour de différents pH.



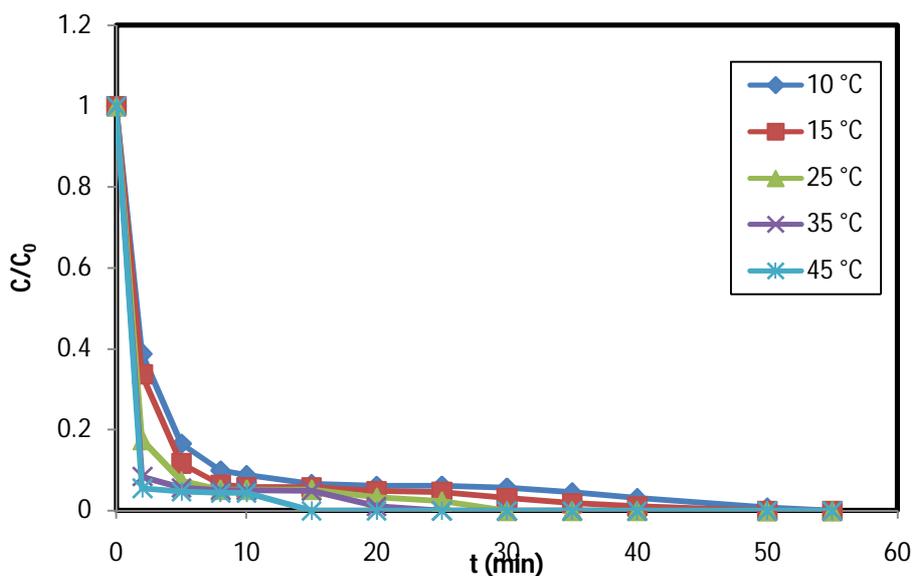
**Figure III- 4:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour de différents pH.

### III.3.1.2 Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en variant ce paramètre de 10 à 45 °C pour un pH = 3. Les autres conditions opératoires restent inchangées.

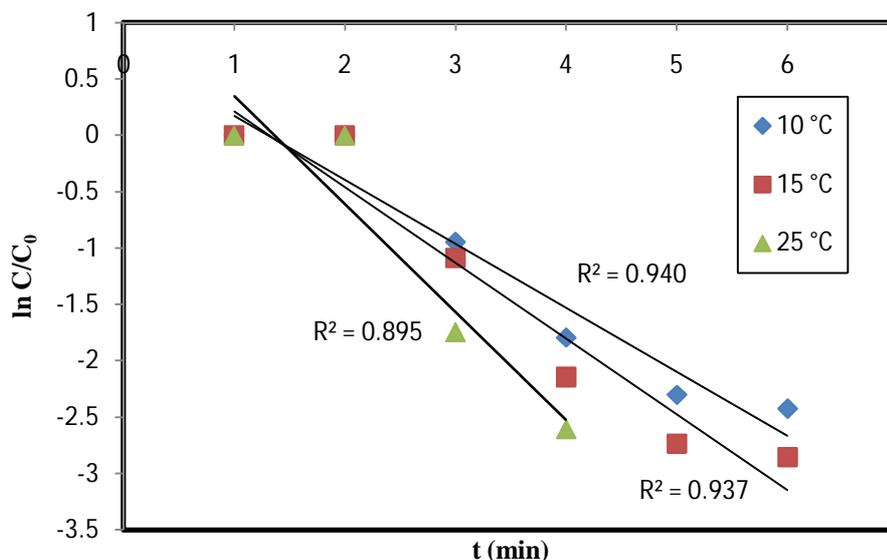
La figure III- 5 représente l'effet de la température sur la cinétique de décoloration du BM par le procédé GF. A partir de cette figure, on remarque que la cinétique réactionnelle est rapide pour des températures élevées; en effet, pour une température de 10 C° l'efficacité de décoloration du BM est 91.14%. Cette dernière augmente considérablement à 45 °C, on note une valeur de 99.56%. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la température favorise le contact entre les molécules du réactif Fenton et accélère la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur ferreux, ce qui entraîne une augmentation du taux de production des radicaux hydroxyles et donc une amélioration du taux de décoloration du colorant cible [55-56].

D'après la littérature, Il n'est pas recommandé d'atteindre une température supérieure à 55 °C, car elle entraîne la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, ce qui réduit l'efficacité d'oxydation de la matière organique [56].

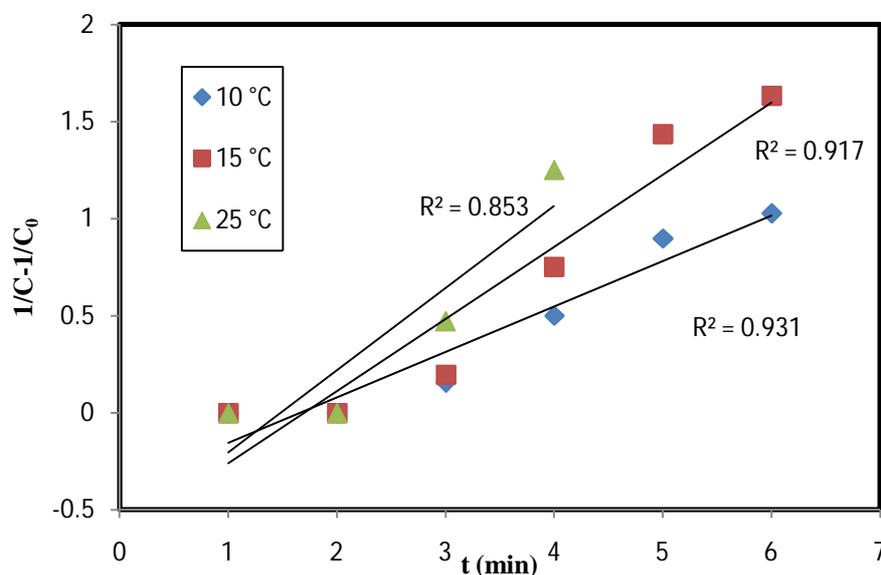


**Figure III- 5:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour différentes températures du milieu réactionnel.

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre pour différentes températures est présentée dans les figures III- 6 et III- 7 respectivement. On remarque que la réaction de dégradation du bleu de Méthylène suit une cinétique du pseudo-premier-ordre, et cela quelque soit la température imposée avec  $0.895 \leq R^2 \leq 0.940$ . Pour le modèle de pseudo-second- ordre, on a:  $0.853 \leq R^2 \leq 0.917$ .



**Figure III- 6:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-premier ordre pour de différentes températures.



**Figure III- 7:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second ordre pour de différentes températures.

### III.3.1.3 Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène

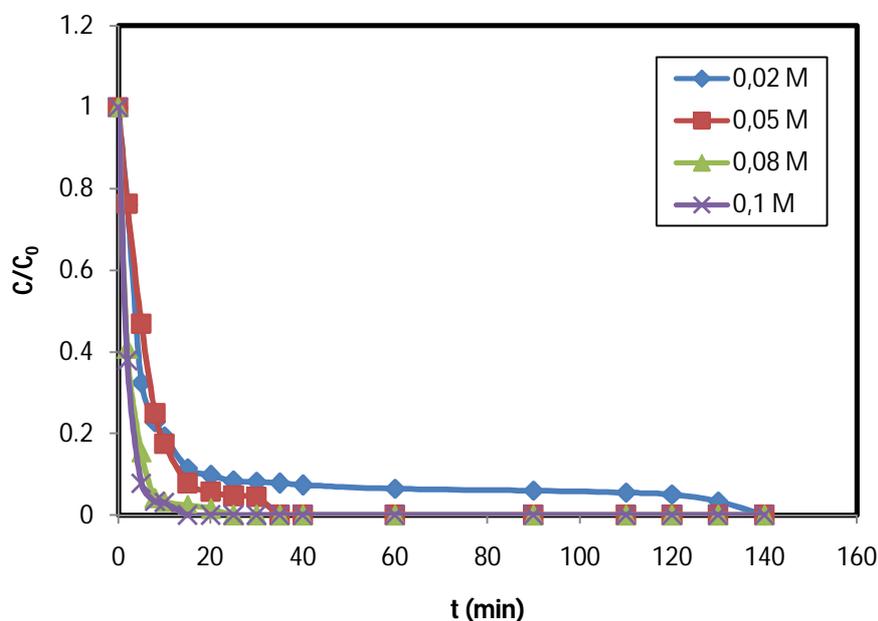
L'influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène a été étudiée en variant ce paramètre de 0.02 à 0.1 mol/L, dans un volume réactionnel de 200 mL, sous les conditions

opératoires suivantes :

- $[BM] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,
- $\text{pH} = 3$  ;
- $V_a = 200 \text{ tr/min}$ .
- $T = 25\text{C}^\circ$

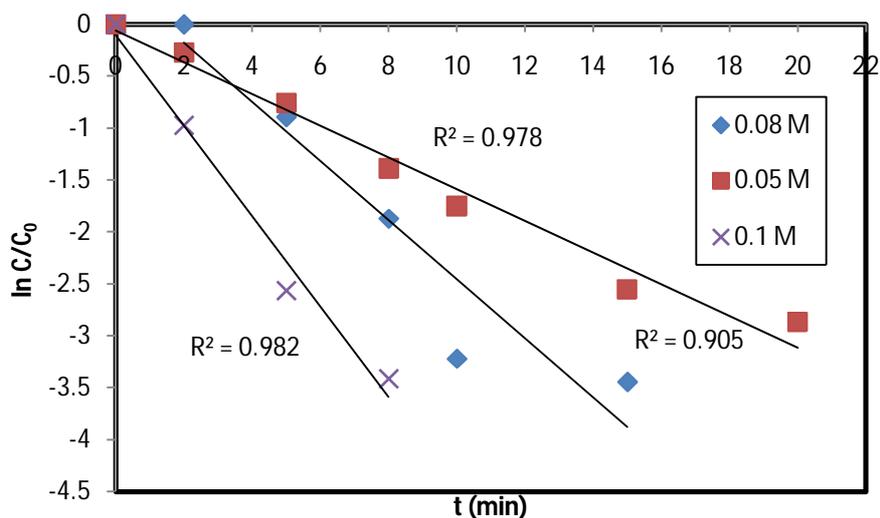
La figure III- 8 illustre l'évolution de la concentration du BM en fonction du temps, pour différentes concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A partir de cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accroît la vitesse de dégradation du BM et en même temps améliore le rendement de décoloration du BM. En effet, pour une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  égale à 0,1 M on a une efficacité de décoloration de 97,02 % en 2 min de traitement, tandis, qu'avec une concentration de 0,01 M, on atteint un taux de décoloration de 80,66 % après 10 minutes de traitement. Ceci révèle que l'élévation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  accroît le taux de production des radicaux hydroxyles et augmente par conséquent la probabilité de rencontre des molécules du colorant avec les radicaux hydroxyles libres [57].

D'après la littérature, l'excès en  $\text{H}_2\text{O}_2$  pourrait avoir un effet négatif sur la décoloration de la matière organique. Les molécules en excès peuvent piéger les radicaux hydroxyles et diminuer la probabilité de rencontre du BM avec  $\text{HO}^\cdot$ . Ce qui entraînera une diminution de taux de décoloration.

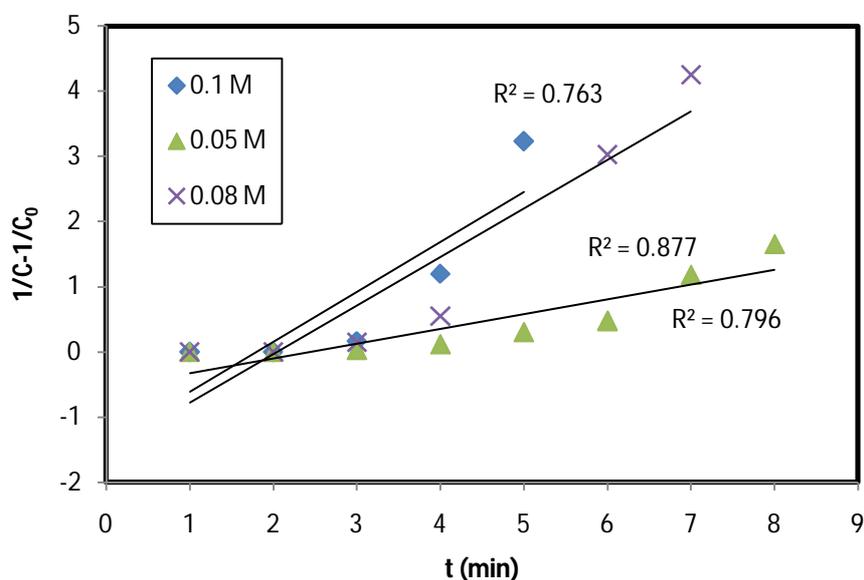


**Figure III- 8:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour différentes d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre pour différentes concentrations de  $H_2O_2$  est présentée dans les figures III- 9 et III- 10 respectivement. Les résultats révèlent une cinétique de décoloration du bleu de Méthylène par le procédé GF de pseudo-premier ordre, avec  $0.905 \leq R^2 \leq 0.982$ . Tandis que pour le modèle de pseudo-second ordre on a  $0.763 \leq R^2 \leq 0.877$ .



**Figure III- 9:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents concentration de  $H_2O_2$ .

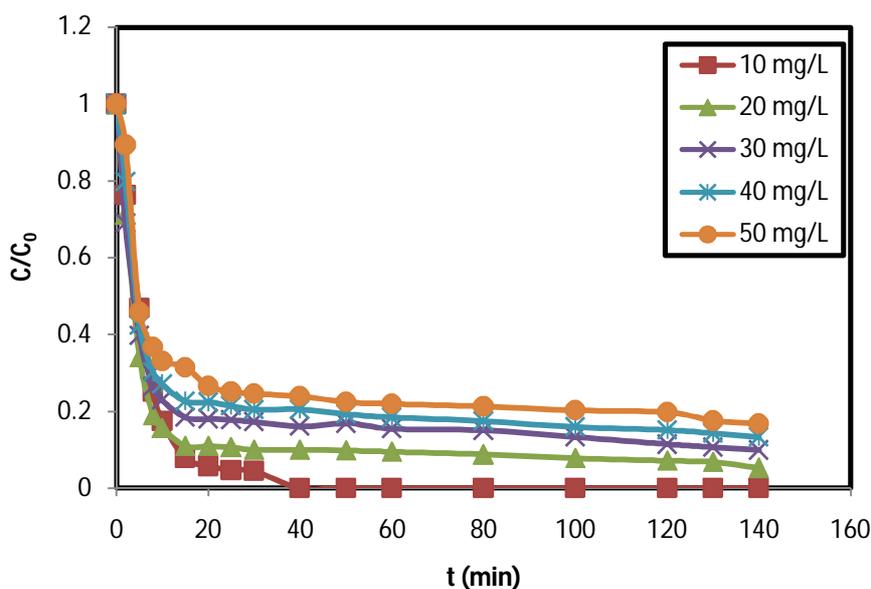


**Figure III- 10:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents concentration de  $H_2O_2$ .

### III.3.1.4 Effet de la concentration initiale du colorant

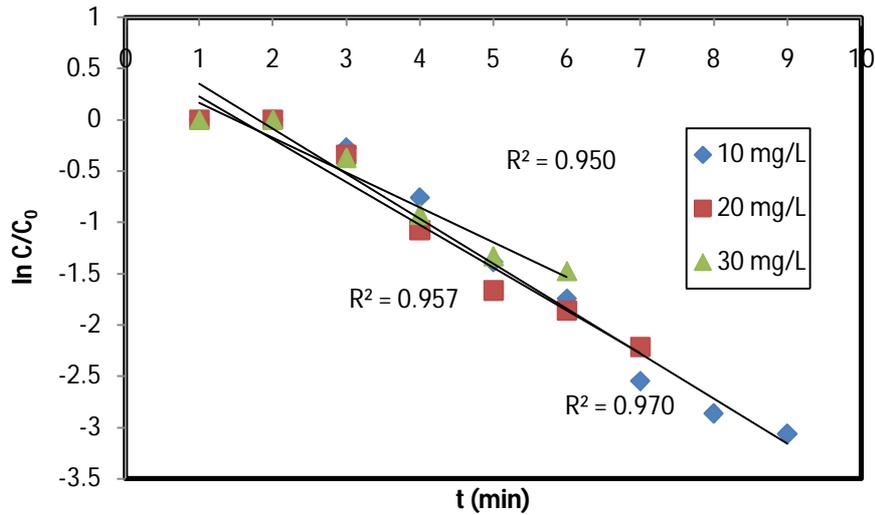
L'influence de la concentration initiale du colorant a été étudiée en variant ce paramètre de 10 à 50 mg/L, dans un volume réactionnel de 200 mL, sous les mêmes conditions opératoires précédentes.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III- 11. On remarque que la cinétique de décoloration du BM diminue lorsque la concentration initiale du colorant augmente. Ceci est principalement dû à l'augmentation du nombre de molécules de colorant à traiter pour un même nombre de radicaux hydroxyyles disponible [58].

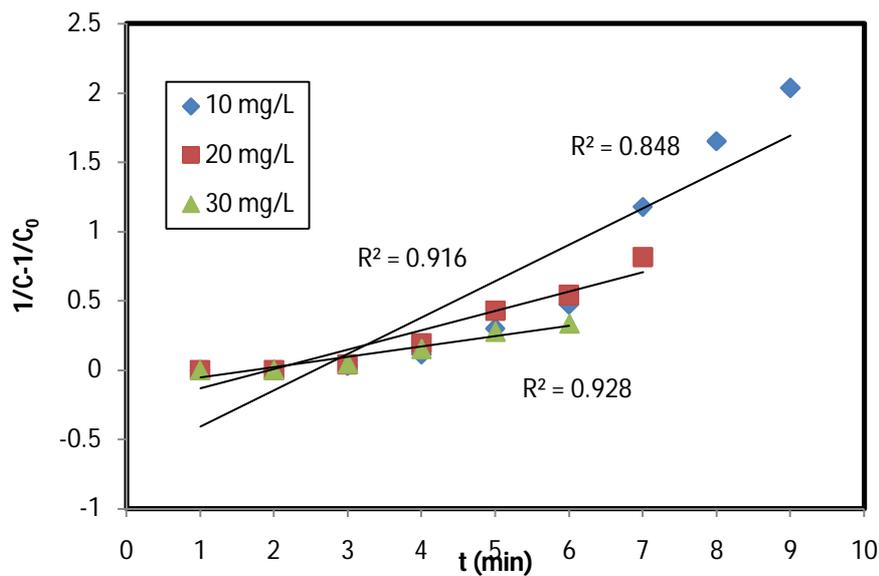


**Figure III- 11:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé de GF pour concentration initiale du BM.

La modélisation des données expérimentales par le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre est présentée dans les figures respectives III-12 et III-13. On enregistre que, quelque soit la concentration initiale du bleu de méthylène, sa décoloration suit toujours une cinétique de pseudo-premier-ordre, avec  $R^2$  compris entre 0.950 et 0.970 par contre  $R^2$  pour le modèle de pseudo-seconde-ordre est entre 0.848 et 0.928.



**Figure III- 12:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier ordre pour différents concentration du BM.



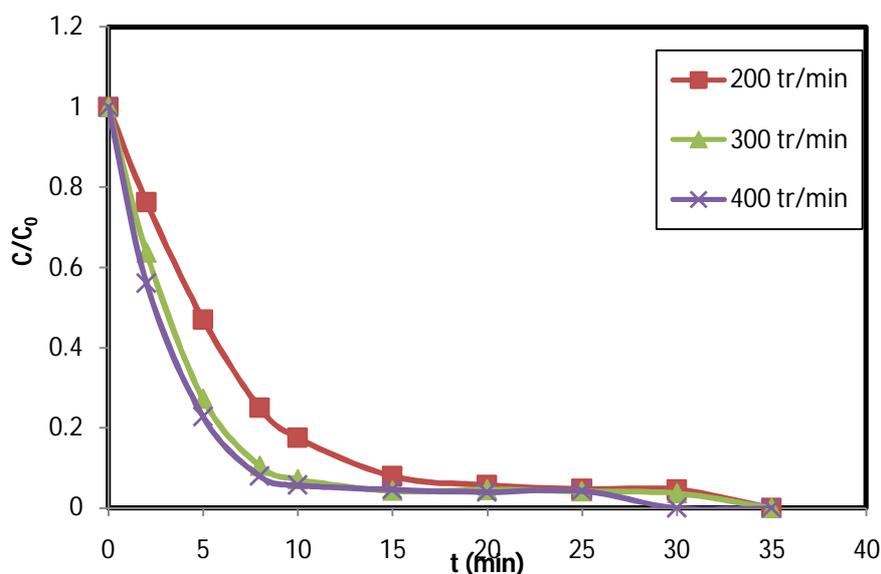
**Figure III- 13:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- second-ordre pour différents du BM.

### III.3.1.5 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans l'homogénéisation du milieu réactionnel. L'influence de la vitesse d'agitation du colorant a été étudiée en variant ce paramètre de 200 à 400 tr/min.

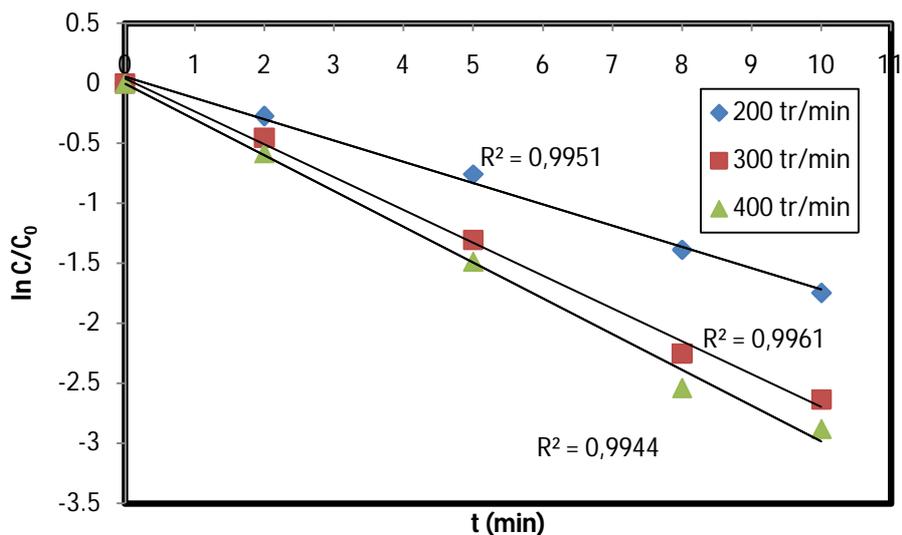
La figure III- 14 présente la variation de la concentration du BM par le procédé GF en

fonction de la vitesse d'agitation. Cette figure révèle que la vitesse d'agitation a un effet bénéfique sur la décoloration du BM, notamment lors des premières 30 min. Un rendement de 94.37% est atteints après 10 min de traitement à 400 tr/min tandis qu'à 200 tr/min ce rendement est atteints après 30 minutes. Ce qui veut dire que la vitesse d'agitation a un effet positif sur la cinétique de décoloration sans affecter le rendement d'élimination. Elle favorise le contact des réactifs en influençant le transfert de masse entre les espèces chimiques [59].

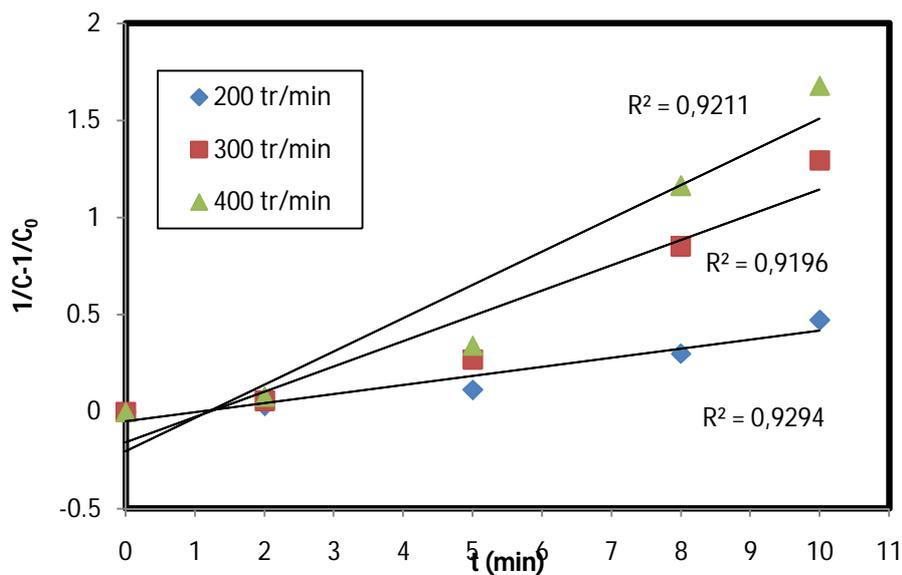


**Figure III- 14:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différentes vitesses d'agitation.

Pour ce qui est de la cinétique de dégradation du BM pour différentes vitesses d'agitation, on en déduit à partir des figures III- 15 et III-16 qu'elle est gouvernée par le modèle de pseudo-premier-ordre ; le tracé du logarithme népérien de la concentration de bleu de méthylène en fonction du temps est une droite sur toute la gamme étudiée des vitesses d'agitation ;  $R^2$  de pseudo-premier ordre est compris entre 0.938 et 0.964 alors que  $R^2$  de pseudo-second ordre est compris entre 0.889 et 0.931.



**Figure III- 15:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-premier-ordre pour différentes vitesses d'agitation.

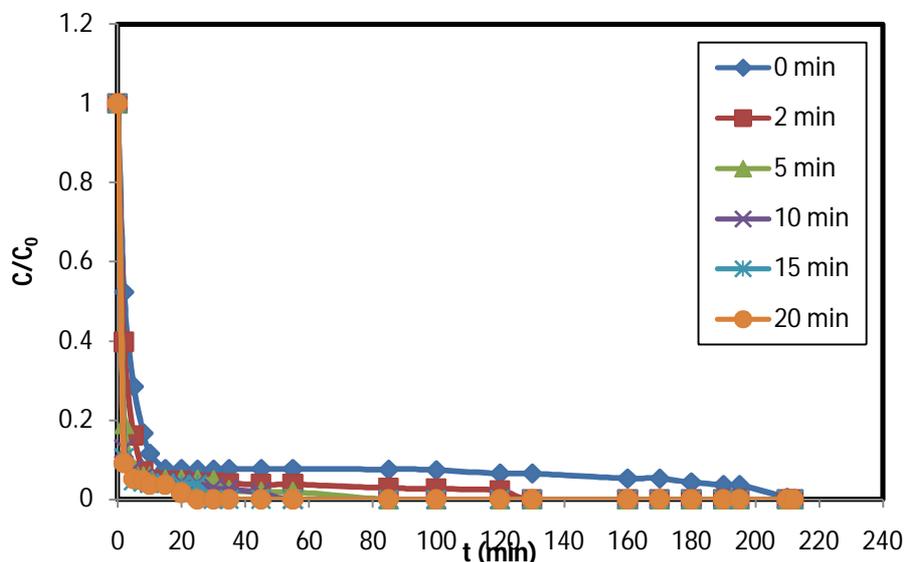


**Figure III- 16:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différentes vitesses d'agitation.

### III.3.1.6 Effet du temps de pré-immersion

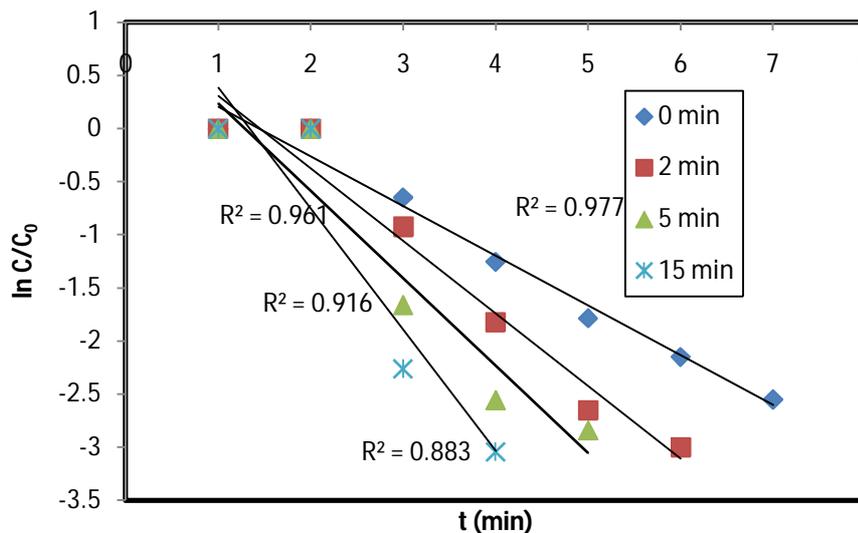
L'influence de du temps de pré-immersion du colorant a été étudiée en variant ce paramètre de 0 à 20 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III- 17. A partir de cette figure on remarque que l'augmentation du temps de pré-immersion accélère la

cinétique réactionnelle d'élimination du BM par le procédé GF. Ce constat est expliqué par la dissolution (corrosion) de l'anode en fer dans le milieu réactionnel suite à sa pré-immersion. Ces ions vont réagir avec  $H_2O_2$  pour former l'hydroxyle d'hydrogène connu par son pouvoir oxydant au regard des polluants les plus tenaces [60-61].

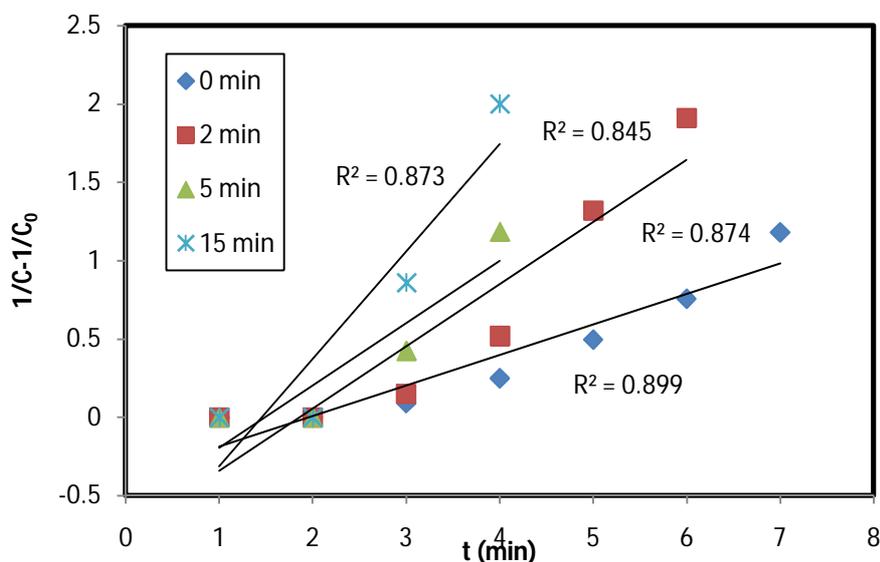


**Figure III- 17:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différents temps de pré-immersion.

Pour attester une cinétique d'ordre 1 de décoloration du BM pour différents temps de pré-immersion, nous avons tracé  $\ln C/C_0 = f(t)$  et  $(1/C-1/C_0) = g(t)$ . Les droites obtenues sont présentées dans la figure III-18 et III- 19. Par comparaison des coefficients de régression, on en déduit une cinétique d'ordre apparent égale à 1 ( $0.8839 \leq R_{\text{pseudo- premier ordre}}^2 \leq 0.9779$  d'ordre 1 et  $0.8731 \leq R_{\text{pseudo- second ordre}}^2 \leq 0.8998$  d'ordre).



**Figure III- 18:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents temps de pré-immersion.



**Figure III- 19:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents temps de pré-immersion.

### III.3.1.7 Effet de l'espace entre les électrodes

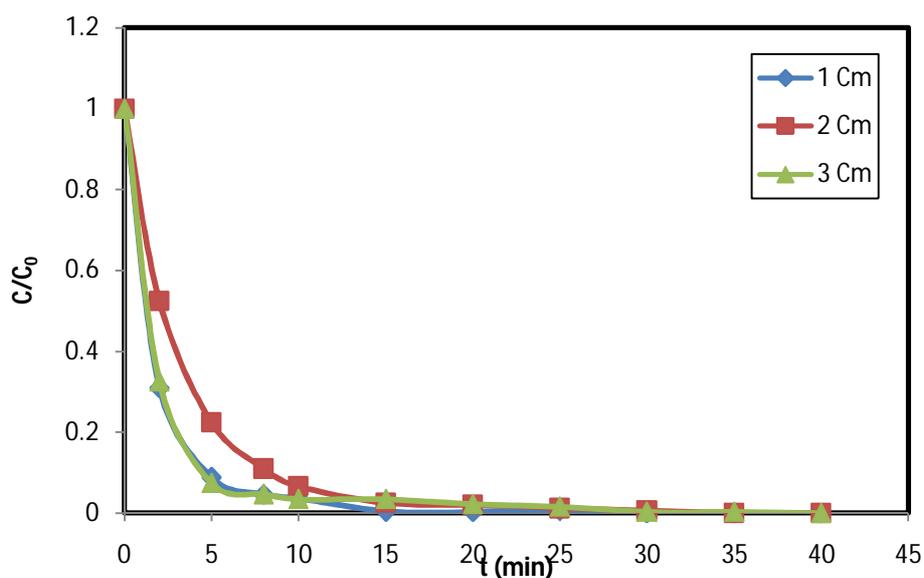
L'influence de l'espace entre les électrodes constituant la pile galvanique sur la décoloration du BM a été étudiée en variant ce paramètre de 1 à 3 cm. Le volume réactionnel est de 200 mL, sous les conditions opératoires suivantes :

- [BM] = 10mg.L<sup>-1</sup>,
- T=25C° ;
- V<sub>agitation</sub>: 200 tr/min.

-  $[H_2O_2] = 0.05M$

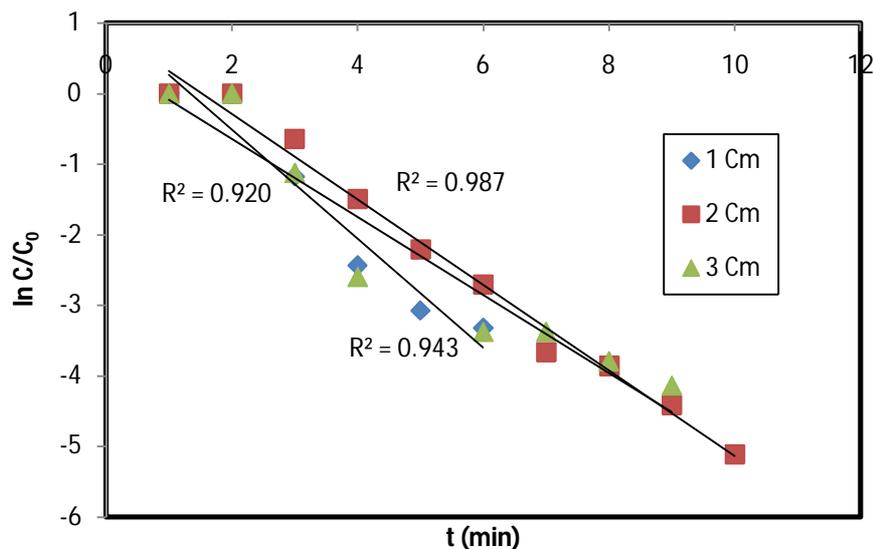
La figure III-20 représente la cinétique de dégradation du BM par le procédé GF en fonction de l'espacement entre les électrodes. A partir de cette figure, on constate que l'espace optimale pour la décoloration du BM par le procédé GF est de 1 cm. Par comparaison des autres espacements, on en déduit que l'efficacité de décoloration du BM est de 100% et la cinétique de dégradation est rapide.

Dans le domaine d'électrochimie et en pratique, on choisi de travailler généralement avec une distance entre les électrodes de 1cm, pour minimiser le problème de chute ohmique [62].

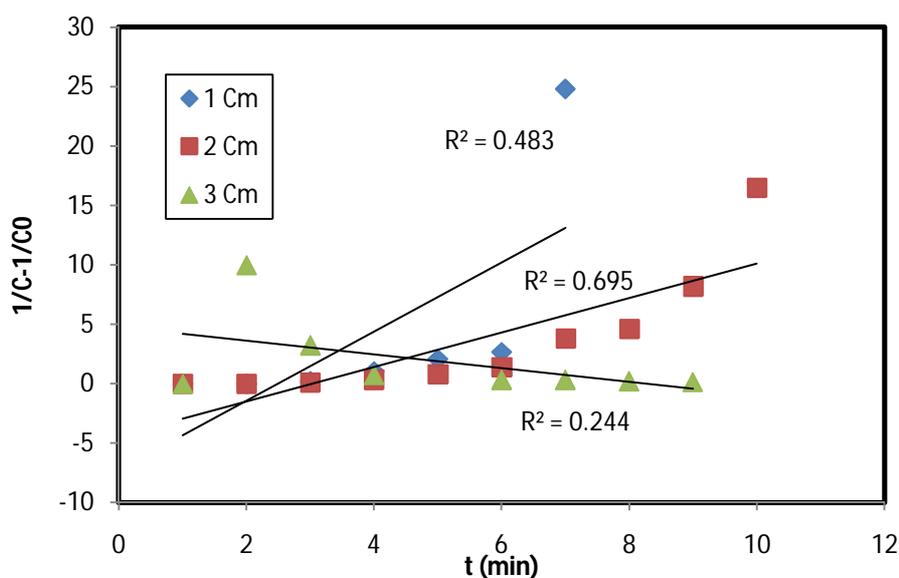


**Figure III- 20:** Cinétique de décoloration du BM par le procédé GF pour différents espacements entre les électrodes.

L'étude des cinétiques d'oxydation du BM par le procédé GF pour différents espacement entre les électrodes est illustrée dans les figures III- 21 et III- 22. Il apparait clairement que la cinétique de décoloration du BM est régie par le modèle de pseudo-premier ordre avec  $0.920 \leq R^2 \leq 0.987$  (Figure III- 21). Il est à noter que  $R^2$  de pseudo-second ordre est compris entre 0.4475 et 0.6955 (Figure III- 22).



**Figure III- 21:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo- premier-ordre pour différents espaces entre les électrodes



**Figure III- 22:** Modélisation des données cinétiques de décoloration du BM par le procédé GF par le modèle de pseudo-second-ordre pour différents espaces entre les électrodes.

### III.3.1.7 Constantes de vitesses de pseudo-premier-ordre

Les constantes des vitesses de décoloration du BM par le procédé GF sont calculées à partir de l'équation III.3.

$$\ln C/C_0 = -K_{app} t \quad (III.3)$$

La constantes des vitesses de pseudo-premier-ordre représente donc la pente de la droite  $\ln C/C_0 = f(t)$ .

### Chapitre III : Décoloration du bleu de méthylène par le procédé Galvano- Fenton

Le tableau III- 1 regroupe les résultats de la modélisation des cinétiques de décoloration du BM par les modèles de pseudo-premier ordre. A partir de ce tableau on remarque que la constante de vitesses apparente augmente avec l'abaissement du pH (l'acidité du milieu), de la concentration du colorant cible et de l'espacement entre l'électrode en revanche, elle accroît avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène, la vitesse d'agitation, de la température et du temps de pré-immersion. Ce qui confirme les constatations établit dans l'étude de l'influence des paramètres opératoires.

**Tableau III- 1:** Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et coefficient de régression de la réaction de décoloration du BM par le procédé GF.

Paramètres	Pseudo premier-ordre		
		$K_1$ (L.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
pH	1	0.740	0.951
	3	0.440	0.970
	4	0.385	0.938
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	0.05	0.153	0.978
	0.08	0.284	0.905
	0.1	0.436	0.982
[BM] (mg/L)	10	0.440	0.970
	20	0.417	0.957
	30	0.340	0.950
V <sub>a</sub> (tr/min)	200	0.1775	0.9951
	300	0.2732	0.9961
	400	0.2979	0.9944
T (°C)	10	0.5678	0.9407
	15	0.7605	0.9443
	25	0.8506	0.9186

**Tableau III- 1 (suite):** Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et coefficient de régression de la réaction de décoloration du BM par le procédé GF.

<b>Espace entre les électrodes (Cm)</b>	1	0.7738	0.9438
	2	0.6062	0.9872
	3	0.5526	0.9201
<b>Temps de pré-immersion (min)</b>	2	0.6818	0.9617
	5	0.8226	0.9169
	15	1.1397	0.8839

#### III.4 Conclusion

L'élimination du bleu de méthylène par le procédé Galvano- Fenton a été testée dans ce chapitre. Les résultats obtenus mettent en évidence la faisabilité de ce procédé dont le rendement est fortement influencé par les conditions opératoires à savoir :

- Le pH du milieu doit être acide pour empêcher et éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes.
- L'élévation de la concentration de  $H_2O_2$ , la vitesse d'agitation et la température à un effet positif sur la dégradation du BM.
- L'augmentation de la concentration du colorant a un effet négatif sur la cinétique de dégradation du BM.
- L'étude de l'influence de l'espace entre les électrodes et du temps d'immersion révèle que l'espace optimale entre les électrodes est de 1 cm et le temps de pré-immersion est de 20 min.

Dans ces conditions, la décoloration du BM est totale après 30 minutes de traitement.

L'étude cinétique révèle que la réaction de décoloration du BM par le procédé GF est gouvernée par le modèle de pseudo-premier-ordre.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élimination du bleu de méthylène (MB) présent en milieu aqueux, par un des procédés d'oxydation avancés (POA) connu sous le nom de Galvano-Fenton. Dans ce procédé, l'insertion d'une pile galvanique permet l'alimentation du milieu par le catalyseur ferreux par le biais de la corrosion de l'anode en fer. Ce catalyseur en présence de peroxyde d'hydrogène permet la production in situ des radicaux hydroxyles qui sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants et compris le bleu de méthylène.

Les résultats obtenus montrant que :

- La dégradation du BM par le procédé Galvano-Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant ( $H_2O_2$ ),
- Le procédé Galvano-Fenton opère en milieu fortement acide, pour éviter la précipitation du catalyseur ferreux sous forme d'hydroxydes. Il est également influé par la concentration du polluant, dont l'augmentation inhibe la vitesse de dégradation.
- La décoloration du BM est étroitement liée à la température de la solution. Une décoloration rapide (dès les premières minutes) est observée pour une  $T = 45^\circ C$  et la vitesse d'agitation a un effet bénéfique sur l'oxydation du BM.
  - L'espace optimale entre les électrodes de la cellule galvanique est de 1 cm,
  - L'augmentation du temps de pré-immersion augmente l'efficacité de dégradation du BM.
  - L'étude des cinétiques de décoloration du BM par le procédé une cinétique de pseudo-premier-ordre.

Compte tenu de ces résultats, on peut conclure que le couplage galvanique Cu/Fe avec le procédé Fenton (connu sous l'appellation de procédé de Galvano-Fenton) s'avère très efficace dans la décoloration du BM et peut être utilisé pour le traitement des effluents colorés. Cette technique pourrait à long terme supplanter les méthodes conventionnelles de traitement.

### Références bibliographiques

- [1] Y. Bilik . Les Colorants, les effluents colorés. Lumière: 275-288; (2006).
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Science*, 24, 2011, 209-238.
- [3] Z. E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancés «Électro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Institut Francilien des Géosciences, Marne-la-Vallée, France, 2004.
- [4] K. Sehailia & F. Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19.
- [5] F. Rafii, W. Franklin, C.E. Cerniglia, Reduction of nitroaromatic compounds by anaerobic bacteria isolated from the human gastrointestinal tract, *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 1991, 2146–2151
- [6] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* /2008.
- [7] N. Lamri, agiterenchimi , Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Université Mentouri de constantine 2010 p 8-15.
- [8] M. Smain, N. Aicha, Étude de l'élimination du bleu de méthylène sur un bio-composite à base de cônes de cyprès, **Université** de Ain Temouchent, 2019.
- [9] S. Hammami , Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancés. Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée, 2008. p 8-20.
- [10] A. S. Djouher, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, Université Mouloud Mammeri de Tizi –Ouzou 2018 .P.7.
- [11] M.C. Costa, F.S. Mota, A.B.D. Santos, G.L.F. Mendonça, R.F. Nascimento, Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquin one dye reduction, *Quim .Nova* 2012, 482–486.

## Références bibliographiques

---

- [12] J. Bandara, C. Morrison, M.C. Costa, F.S. Mota, A.B.D. Santos, G.L.F. Mendonça, R.F. Nascimento, Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction, *Quim .Nova* 2012, 482–486.
- [13] M. N. Crepy, (). Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*, (100), 2004, 565-576.
- [14] M. Renathmane., Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2005,
- [15] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie : dermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004, p 565 ;
- [16] A. Bengrine, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Thèse de magister, Université Abou Bakr Belkaid Telemcen, 2011,
- [17].N. Alounia, Dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister, Université de Badji Mokhtari Annaba, 2009,
- [18] K Djebbar. H. Chenini. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique 'orange' en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2017.
- [19]. K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Mémoire de master, Université de Médéa, 2010.
- [20] D. R. Waring., and G. Hallas, *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] L. Nambela, , L. V. Haule, , & Q. Mgani, , A Review on Source, Chemistry, Green Synthesis and Application of Textile Colorants. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 119036–. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119036 .
- [22] H. Zollinger, *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [23] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [24] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 pp(38-41); (1998).

## Références bibliographiques

---

- [25] D. Ghedabna, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), 2016, page 8,18,19.
- [26] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstineev, Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol 64 ,2006, 693-697
- [27] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*14,2012, 8074–8082.
- [28] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chemical Engineering Journal* 162,2010, 250–256.
- [29] R. Fghire., H. Elboughali, M. Esshaimi, A. Khouhaddo, Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc, 2006.
- [30] T.M. Wilson, The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, *American Journal of Physiology*,1907, 19, 647-670.
- [31] F. Larbi, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Université d'Oran ES-SENIA, 2008, 126 p
- [32] R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24, 1999, 433-437.
- [33] U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5),1994, 1051-1057. / H.R. Hitz, W. Huber, R.H.
- [34] Z., Heinrich. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments.* John Wiley & Sons, 2003.
- [35] F. Harrlekas,, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico- chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [36] I. Kanbouchi, , S. Souabi, A. Chtaini & M. A. Aboulhassan,. ANAEROBIC-AEROBIC TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER IN A SEQUENCING BATCH REACTOR/TRAIITEMENT ANAEAROBIE-AEROBIE EN REACTEUR SEQUENTIEL DISCONTINU DES EAUX USEES DE L'INDUSTRIE TEXTILE." *Scientific Study & Research. Chemistry& Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* 14.4,2013, 207.
- [37] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* 32, 1997, 53-54.
- [38] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2), 1978, 71-76.

## Références bibliographiques

---

- [39] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116,2000, 352-358.
- [40] S. Hammami, ‘‘étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avanca. Application a la dépollution des rejets industriels’’, université Paris-Est et Tunis El Manar le 12 décembre 2008.
- [41] W. H. Glaze, J-W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9, 1987, 335–352.
- [42] V.Homem, , L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices a-review. *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 2304-2347.
- [43] G. BARB .,J. BAXENDALE et R. HARGRAVE . Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans Faraday Soc*,47 , 462-500, 1951, 591-615..
- [44] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J. F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 2009, 535-564.
- [45] 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.
- [46] D. Ghime, P. Ghosh, Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, in: C. Bustillo-Lecompte (Ed.),*Adv.Oxid.Process.Trends,Prospect.*,2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.9019>.
- [47] R. Ameta, A. Chohadia, A. Jain, P. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, in *Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat.*, 2018: 49–87.
- [48] Z. Qiang, J. H. Chang,. C.P. Huang, Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes, *Water Res.*, 37, 2003, 1308–1319.
- [49] S.S. Chou., Y.H. Huang., S.N. Lee., G.H. Huang., C.P. Huang, Treatment of high strenght hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method, *Wat. Res.*, 33, 1999, 751-759.
- [50] L, Chouikret et H, Laifa. Etude de la dégradation du Bleu de méthylène et de la production de l’énergie par le procédé Galvano-Fenton, mémoire de Master, universsité de Badji Mokhtar-Annaba, 2020.

## Références bibliographiques

---

- [51] J. Rossmeisl, K. Chan, E. Skúlason, M.E. Björketun, V. Tripkovic, On the pH dependence of electrochemical proton transfer barriers, *Catal. Today*. 262 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.016>
- [52] B. Boye, M. M. Dieng et E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 557, 2003, 135-146,.
- [53] C.Y. Kuo et S.L. Lo, Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process» ,*Chemosphere*, vol. 38(9), 1999. 2041-2051,
- [54] L. Guzman, M. Segarra, J.M. Chimenos, M.A. Fernandez, F. Espiell, Gold cyanidation using hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*. 52,1999, 21–35. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00006-7).
- [55] J. H. Sun, S. P. Sun, G. L. Wang, L. P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 647-652.
- [56] Y. Wu, S. Zhou, F. Qin, K. Zheng, X.Ye, Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 2010, 533-539.
- [57] V. Kavitha, K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water Research*, 39, 2005, 3062-3072.
- [58] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 2006, 93-104.
- [59] I. Djeghader, F Bendebane et F. ISMAIL, INTERACTION EFFECT OF OPERATING PARAMETERS DURING OXIDATION OF DIFFERENT DYES VIA THE FENTON PROCESS. APPLICATION OF THE PLACKETT-BURMANN DESIGN. 2023.
- [60] K.C. Namkung, A.E. Burgess, D.H. Bremner, A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: A batch process study using model pollutants, *Environ. Technol.* 26,2005, 341–352. <https://doi.org/10.1080/09593332608618564>.
- [61] D. H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllémare, K.C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>.

## Références bibliographiques

---

[62] F. Andrianjatovo, L. G. Rakotoarimanana, J. A. Andrianaivoarivelo, & Z. A. Randriamanantany,. Rendement énergétique d'un électrolyseur appliqué dans les piles à combustibles. *Afrique SCIENCE*, 15(4), 2019, 29-50.