

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA  
BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY



جامعة بادجي مختار - عنابة

Faculté : Technologie

Département : Génie des procédés

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Des Procédés de l'Environnement

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**Thème:**

**Dégradation de l'Acide Fuchsine présent dans l'eau par des  
procédés d'oxydation avancés.**

**Présenté par :**

- *KADDOURI Amani*
- *SENOUCI Ilhem*

**Encadrante :** MOUMENI Ouarda Garde : MCA Université : Badji Mokhtar - Annaba

### Jury de Soutenance :

DJERAD Souad	Pr	UBM-Annaba	Président
MOUMENI Ouarda	MCA	UBM-Annaba	Encadrant
GUILANE Sara	MCB	UBM-Annaba	Examineur

Année Universitaire :

2022/2023

## **Remerciements**

*En premier lieu, on remercie Dieu le tout Puissant qui nous a donnés la force de finaliser ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de département de génie de procédée de l'université BADJI MOKHTAR – Annaba-*

*Nous remercions notre promotrice Mme O.MOUMENI pour son aide précieuse, ses remarques et ses conseils qui nous ont permis de terminer ce modeste travail.*

*Nous présentons notre chaleureux remerciement aux enseignants du Génie des procédés pour leurs aides et orientations durant notre formation universitaire.*

*Nous tenons expressément et chaleureusement à remercier nos parents pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de nos études.*

*Il est également très agréable de remercier toutes personnes ayant participées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Nous ne saurions oublier toute l'équipe du laboratoire pour leurs encouragements.*

*Nous exprimons notre profonde reconnaissance, aux membres du jury*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce Modest travail :*

*A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fier d'avoir des tels parents.*

*A ma chère sœur Boutheina , et mes chers frères Seif ,Sedik Fatah, Hamza et Yacine*

*A tous mes amis et mes collègues, A tous ceux qui me sont très chers*

*A mon amie et binôme de travail SENOUCI ILHEME .*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

*Amani*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce Modest travail :*

*A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fierté d'avoir des tels parents.*

*A mon cher frère khaled.*

*A tous mes amis et mes collègues, A tous ceux qui me sont très chers*

*A mon amie et binôme de travail KADDOURI AMANI .*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

## *Ilheme*

## ملخص

ينتج التدهور البيئي عن تصريف المياه الصناعية الملوثة والتي تحتوي على الأصبغة. من بين هذه الأصبغة ، حمض الفوشين وهو منتج نموذجي لعائلة تري فينيل ميثان. هذا النوع من الملوثات ثابت، مقاوم وغير قابل للتحلل الحيوي، وله تأثيرات خطيرة على صحة الإنسان والبيئة. في هذا السياق، يبدو أن عمليات الأكسدة المتقدمة (ع أ م) هي تقنية واعدة لأكسدة هذه الملوثات العضوية بينما لا يوصى بمعالجة هذه المياه بالطرق التقليدية.

لذلك تم تخصيص هذا العمل لتطبيق عملية فنتون وفوتوفنتون على تفكيك حمض الفوشين. يستخدم تفاعل فوتون بيروكسيد الهيدروجين كمؤكسد في وجود أيونات حديدية في وسط حمضي لإنتاج جذور الهيدروكسيل. بالإضافة إلى ذلك، تعمل إضافة الأشعة فوق البنفسجية إلى عملية فنتون على زيادة إنتاج جذور الهيدروكسيل.

في هذا العمل تم تحسين العديد من المعلمات التجريبية التي تؤثر على معدل تفكيك حمض الفوشين مثل: سرعة التحريك ، ودرجة حموضة الوسط ، وتركيز الأيونات الحديدية وبيروكسيد الهيدروجين باستخدام جهاز مقياس الطيف الضوئي المرئي. ومنه يكون تفكك حمض الفوشين أسرع من خلال عملية فوتوفنتون حيث يتحقق الاختفاء التام لهذا الصبغ (99.92%) بعد 60 دقيقة من الأكسدة في ظل الظروف المثالية التالية : طول الموجه 254 نانومتر ، درجة الحموضة مساوية الى 3 ، 0.18mM من  $Fe^{2+}$  و 0.06 mM من  $H_2O_2$ .

**الكلمات المفتاحية:** تفكيك؛ حمض الفوشين عملية فنتون ، عملية فوتوفنتون ، جذور الهيدروكسيل.

## Résumé

La dégradation de l'environnement est causée par le rejet d'eaux usées industrielles contenant des colorants. Parmi ces colorants, l'Acide Fuchsine (AF) qui est un produit typique de famille triphénylméthane Ce type de polluant est persistant, non biodégradable et récalcitrant présent des effets toxiques sur la santé humaine et sur l'environnement. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent une technologie prometteuse pour oxyder ces polluants organiques tandis que le traitement de l'eau par les méthodes conventionnelle n'est pas recommandé.

Ce travail est consacré donc à l'application du procédé Fenton et photo Fenton pour la dégradation de l'AF. La réaction de type Fenton utilise  $H_2O_2$  comme oxydant en présence d'ions ferreux à un pH acide pour la production des radicaux  $HO^\bullet$ . De plus, l'ajout du rayonnement UV au procédé Fenton sert à augmenter la production du radical hydroxyle.

Plusieurs paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation de l'AF tels que: la vitesse d'agitation, le pH du milieu, la concentration des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène ont été optimisés où le dosage de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. La dégradation de l'AF est plus rapide par le procédé photo fenton et la disparition totale de ce colorant (99,92%) est accomplie au bout de 60 minutes d'oxydation selon les conditions optimales suivantes :  $\lambda=254$  nm, pH 3,  $[Fe^{2+}]_0 = 0,18$ mM,  $[H_2O_2]_0 = 0,06$  mM.

*Mots clés : Dégradation ; Acide Fuchsine ; procédé Fenton, Procédé photo Fenton, Radical hydroxyle.*

## Abstract

Environmental degradation is caused by the discharge of industrial wastewater containing colorants. This type of pollutant is persistent, non-biodegradable and recalcitrant, with toxic effects on human health and the environment. In this context, advanced oxidation processes (AOPs) appear to be a promising technology for oxidizing these organic pollutants, while water treatment by conventional methods is not recommended.

This work therefore focuses on the application of the Fenton and photo Fenton process for the degradation of FA. The Fenton-type reaction uses  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant in the presence of ferrous ions at acidic pH for the production of  $\text{HO}^\bullet$  radicals. In addition, the addition of UV radiation to the Fenton process serves to enhance hydroxyl radical production.

Several experimental parameters affecting the rate of FA degradation, such as agitation speed, pH of the medium, concentration of ferrous ions and hydrogen peroxide, were optimized, while the determination of this substance was monitored by UV-visible spectrophotometry. Degradation of FA is more rapid using the photo fenton process, and total disappearance of this dye (99.92%) is achieved after 60 minutes of oxidation under the following optimum conditions:  $\lambda=254$  nm, pH 3,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.18\text{mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.06$  mM.

**Keywords:** *Degradation; Fuchsine Acid; Fenton process, Photo Fenton process, Hydroxyl radical.*

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Formule développée générale de l'acide fuchsine.	<b>9</b>
<b>Figure I.2</b> : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyyles.	<b>12</b>
<b>Figure II.1</b> : Courbe d'étalonnage de l'acide fuchsine.	<b>23</b>
<b>Figure II.2</b> : Schéma du montage expérimental utilisé pour la dégradation de l'AF par photoFenton.	<b>25</b>
<b>Figure II.3</b> : Cinétique de dégradation de l'AF par procédé Fenton.	<b>27</b>
<b>Figure II.4</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales: $[AF]_0=20\text{mg/L}$ , $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ , $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH3 ; $V_{ag} = 250\text{tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>29</b>
<b>Figure II.5</b> : Effet du choix de de l'acide utilisé pour ajuster le pH lors de la dégradation de l'AF par Fenton (Conditions expérimentales: $[AF]_0=20\text{ mg/L}$ , $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ , $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3 ; $V_{ag}=250\text{tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>31</b>
<b>Figure II.6</b> : Effet du choix de de l'acide utilisé pour ajuster le pH lors de la dégradation de l'AF par Fenton (Conditions expérimentales: $[AF]_0=20\text{ mg/L}$ , $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ , $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3 ; $V_{ag}=250\text{tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>32</b>
<b>Figure II.7</b> : Effet de la concentration initiale de l' $H_2O_2$ sur l'efficacité de dégradation de L'AF par le procédé Fenton (Conditions expérimentales: $[AF]_0=20\text{mg/L}$ ; $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ ; pH 3; $V_{ag}=250\text{ tr/min}$ ; $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>34</b>
<b>Figure II.8</b> : Effet de la concentration initiale en $Fe^{2+}$ sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales : $[AF]_0=20\text{ mg/L}$ ; $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3; $V_{ag}=250\text{tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>35</b>
<b>Figure II.9</b> : Effet de la concentration initiale de l'AF sur sa dégradation. (Conditions expérimentales $[Fe^{2+}]_0 = 0,18\text{ mM}$ ; $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3; $V_{ag}=250\text{tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>36</b>
<b>Figure II.10</b> : Effet de la température sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales : $[AF]_0=20\text{ mg/L}$ , $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ ; $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3; $V_{ag}=250\text{ tr/min}$ ).	<b>37</b>
<b>Figure II.11</b> : Effet de l'ajout de sels sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales : $[AF]_0=20\text{ mg/L}$ , $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{ mM}$ ; $[H_2O_2]_0=0,06\text{ mM}$ ; pH 3; $V_{ag}=250\text{ tr/min}$ ; $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>38</b>
<b>Figure II.12</b> : Effet de la longueur d'onde sur la dégradation de l'AF par procédé photo Fenton.	<b>40</b>

- Figure II.13** : Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$ mM ;  $V_{ag}=250$  tr/min ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ). 41
- Figure II.14** : Pourcentage de dégradation de l'AF par procédé Fenton et photo Fenton à différents pH (pendant 30 min). 42
- Figure II.15** : Pourcentage de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton à différentes concentrations de  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  (pendant 20 min). 43
- Figure II.16** : Effet de différentes matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$ mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$  mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$  tr/min ;  $\lambda = 254$  nm ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ). 44
- Figure II.17** : Comparaison de l'efficacité de dégradation de l'AF par différents procédés d'oxydation. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$ mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$  tr/min ;  $\lambda = 254$  nm ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ). 45

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	<b>5</b>
<b>Tableau I.2</b> : Classification chimique des colorants.	<b>6</b>
<b>Tableau I.3</b> : Classification tinctoriale des colorants.	<b>7</b>
<b>Tableau I.4</b> : Caractéristiques physiques et chimiques de la fuchsine acide.	<b>9</b>
<b>Tableau I.5</b> : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide.	<b>12</b>
<b>Tableau I.6</b> : Avantages et inconvénients de POA.	<b>13</b>
<b>Tableau I.7</b> : Quelques travaux sur la dégradation de l'Acide Fuchsine.	<b>18</b>
<b>Tableau II.1</b> : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'acide fuchsine par le procédé Fenton et photo Fenton.	<b>22</b>
<b>Tableau II.2</b> : Constantes de vitesse pour la dégradation de l'AF par le réactif Fenton.	<b>28</b>
<b>Tableau II.3</b> : Rendements et les constantes de vitesse pour la dégradation de l'AF par le procédé Fenton à différentes vitesses d'agitation.	<b>29</b>

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	ii
DIDICACES	i
ملخص	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
TABLE DES MATIERES	ix
INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

### *Chapitre I :*

#### *Synthèse Bibliographique*

INTRODUCTION	4
I.1. Les colorants	4
I.1.1. Historiques des colorants	4
I.1.2. Classification des colorants	5
I.1.2.1. Colorant naturel	5
I.1.2.2. Colorant synthétique	6
I.1.3. Toxicité des colorants	8
I.1.4. Acide fuchsine	8
I.1.4.1. notions sur l'acide fuchsine	8
I.1.4.2. Utilisation de la fuchsine acide	10
I.1.4.3 Effet de la fuchsine sur l'environnement et l'homme	10
I.1.4.3.1. Effet de la fuchsine sur l'homme	10
I.1.4.3.2 Effet de la fuchsine sur l'environnement	10
I.2. Méthodes de traitement des effluents colorés	11
I.3. Les Procèdes D'oxydations Avancés	11
I.3.1. Définition	11
I.3.2. Classification des procédés d'oxydations avancés	12
I.3.3. Avantages et inconvénients des POA	13
I.3.4. Réactivité du radical HO <sup>•</sup>	13
I.4. Procède Fenton	14

I.4.1. Historique Et Généralité De Réactif Fenton	14
I.4.2. Classifications de procédé fenton	14
I.4.2.1. Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	14
I.4.2.2. Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )	15
I.4.2.3. Electro-Fenton	16
I.4.2.4. Sono-Fenton	16
I.4.3. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	16
I.4.3.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur	16
I.4.3.2. Effet de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$	17
I.4.3.3. Effet du pH	17
I.4.3.4. Effet du mode d'ajout $\text{H}_2\text{O}_2$	17
I.4.4. Les avantages et les inconvénients du procédé Fenton	17
I.5. Bibliographie de quelques travaux antérieurs sur l'élimination de l'acide Fuchsine	18
CONCLUSION	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	20

## *Chapitre II :*

### *Dégradation de l'acide fuchsine présent dans l'eau par procédé Fenton et photo Fenton*

INTRODUCTION	22
II.1. Matériel Et Réactifs	22
II.1.1. Réactifs	22
II.1.2. Méthodes	22
II.1.2.1. Dosage du colorant	22
II.1.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène	23
II.2. Mode opératoire	24
II.2.1. Préparation des solutions	24
II.2.2. Démarche expérimentale pour le procédé Fenton	24
II.2.3. Démarche expérimentale pour le procédé photo Fenton	25
II.3. Techniques d'analyses utilisées	25
II.3.1. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)	25
II.3.2. pH-mètre	26

II.4. Etude cinétique	26
II.5. Résultats et discussions	27
II.5.1. Évolution des conditions optimales pour la dégradation de l'acide fuchsine par Procédé Fenton	27
II.5.1.1. Cinétique de dégradation de l'AF	27
II.5.1.2. Effet de la vitesse d'agitation	28
II.5.1.3. Choix de l'acide pour l'ajustement de pH	30
II.5.1.4. Effet du pH initial	32
II.5.1.5. Effet de la concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33
II.5.1.6. Effet de la concentration initiale de Fe <sup>2+</sup>	34
II.5.1.7. Effet de la concentration initiale du colorant	35
II.5.1.8. Effet de température	36
II.5.1.9. Effet de l'ajout des sels	38
II.5.2. Dégradation de l'acide fuchsine par procédé photo Fenton	39
II.5.2.1. Effet de la longueur d'onde de la lampe UV	39
II.5.2.2. Effet de pH	40
II.5.2.3. Effet de la concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Fe <sup>2+</sup>	42
II.5.2.4. Dégradation de l'AF dans différentes matrices naturelles	44
II.5.2.5. Comparaisons entre différents procédés d'oxydation	45
CONCLUSION	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	51

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes, pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. L'eau n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique ou moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tous genre de production. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau [1].

L'industrie textile a été considérée comme un secteur qui consomme des quantités importantes d'eau, d'énergie et de composés chimiques. Par conséquent, elle déverse de grandes quantités d'eaux usées pendant le processus de teinture, environ 30 à 50 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de textile [2-4]. Ces eaux évacuées contiennent une forte concentration de colorants qui varie entre 10 et 200 mg/L. La présence des colorants dans les plans d'eau est particulièrement problématique en raison de leurs caractéristiques, notamment leur couleur, leur nature acide, et ils ne sont pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique qui les rendent résistant à divers agents oxydants et au rayonnement solaire [5, 6].

Le traitement de l'eau contenant des colorants synthétiques par des méthodes conventionnelles comme le traitement biologique n'est pas recommandé, car ceux-ci favorisent la génération de composés dérivés plus toxiques que le colorant d'origine [7].

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancés (POA). Cette derniers apparaissent comme une technologie prometteuse pour oxyder les polluants organiques persistants (POP) en raison de sa capacité à générer *in situ* des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> [7, 8].

Parmi les méthodes qui génèrent les radicaux HO<sup>•</sup>, on peut citer : le réactif Fenton, électro Fenton, photo catalyse hétérogène... etc. Le procédé fenton, un des procédés d'oxydation avancés est une technologie efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluant organique. Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires (HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> etc.) très réactives [8].

Le couplage du procédé fenton avec l'irradiation UV est devenu une technologie très efficace et très utilisée pour l'oxydation des effluents organique en raison de sa capacité très importante d'accélérer les réactions d'oxydations.

Notre étude est composée de 2 chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants textiles et la problématique de contamination des eaux usées riches par ces composés fortement colorés. De plus, un aspect général sur les techniques de traitement particulièrement les POA est également abordé.
- Le deuxième chapitre se compose de trois parties la première sera consacrée à l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils et les réactifs employés, la deuxième sera consacrée à l'étude de dégradation de l'acide fuchsine par le procédé fenton, l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation sera discuté. La dernière partie a pour but d'étudier et de montrer les performances du couplage entre le procédé Fenton et les irradiations ultraviolettes.

Enfin, le manuscrit est achevé par une conclusion générale et des perspectives.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bougdour, N., Tiskatine, R., Bakas, I., & Assabbane, A. (2020). Photocatalytic degradation of industrial textile wastewater using  $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  process. *Materials Today : Proceedings*, 22, 69-72.
- [2] Cetinkaya, S. G., Morcali, M. H., Akarsu, S., Ziba, C. A., & Dolaz, M. (2018). Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. *Sustainable Environment Research*, 28(4), 165-170.
- [3] Dhaouefi, Z., Lahmar, A., Khlifi, R., Ben Toumia, I., Elgueder, D., & Chekir-Ghedira, L. (2022). Evaluation of eventual toxicities of treated textile wastewater using anoxic-aerobic algal-bacterial photobioreactor. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-13.
- [4] Paździor, K., Bilińska, L., & Ledakowicz, S. (2019). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120597.
- [5] Malakootian, M., & Moridi, A. (2017). Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 138-147.
- [6] Cruz-Rizo, A., Gutiérrez-Granados, S., Salazar, R., & Peralta-Hernández, J. M. (2017). Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. *Separation and Purification Technology*, 172, 296-302.
- [7] Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631.
- [8] Wang, W., Zhao, Y., Bai, H., Zhang, T., Ibarra-Galvan, V., & Song, S. (2018). Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite. *Carbohydrate polymers*, 198, 518-528.

## **INTRODUCTION**

Les colorants sont employés dans de nombreux secteurs industriels tels que : les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques, la présence des colorants est particulièrement problématique en raison de leurs caractéristiques, notamment leur couleur, leur nature acide et leur solubilité dans l'eau. Il existe plusieurs procédés pour éliminer les colorants des effluents industriels, notamment l'adsorption sur charbon actif, la coagulation, l'extraction, les procédés d'oxydation avancés (POA) .....etc.

Ce chapitre bibliographique comporte des notions sur les colorants, leurs classifications, la toxicité engendrée et leurs impacts environnementaux, les mécanismes d'oxydation avancés par le radical hydroxyle, ainsi que les réactions dominantes intervenant dans le procédé Fenton en absence et en présence des irradiations UV.

### **I.1. Les colorants**

#### **I.1.1. Historiques des colorants**

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions [1,2]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les produits alimentaires, etc

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur applications sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [3].

Tous les composés aromatiques absorbants l'énergie électromagnétiques mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés [2].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque et principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer s'y fixer durablement certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH<sub>2</sub>, OH, COOH, SO<sub>3</sub>H. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants [4].

**Tableau I.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [1].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [5].

Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore qui sont des groupes aromatiques (électrons  $\pi$  délocalisés), conjugués (liaisons  $\pi$ ), comportant des doublets non liants (électrons) ou des complexes de métaux de transition [5].

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupe d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes et le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice [6].

### I.1.2. Classification des colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramineetc ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...) [7].

#### I.1.2.1. Colorant naturel

Un colorant naturel, comme son nom l'indique, est une substance colorée qui provient d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal [8]. Les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte (E 140), la betterave rouge (E 162), le charbon médicinal végétal qui donne la couleur noire (E 153), et la riboflavine (E 101) donne aux beurres et margarines blanches leur couleur jaune etc.... [8].

### I.1.2.2. Colorant synthétique

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats [8].

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [8].

**Tableau I.2 :** Classification chimique des colorants [5].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<b>Azoïque</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence du groupe fonctionnelle AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, ... etc ;</li> <li>• Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;</li> <li>• Constituent 50 % de la production mondial des colorants ;</li> <li>• Se répartissent en colorants acides, basiques directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersée, ... etc.</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les plus importants après les colorants azoïques ;</li> <li>• Forme générale dérivée de l'anthracène ;</li> <li>• Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino ;</li> <li>• Couvrent toutes la gamme de nuance jaune-orange-rouge ;</li> <li>• Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
<b>Indigoïdes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forme générale dérivée de l'indigo ;</li> <li>• Résistance remarquable aux traitements de lavage.</li> <li>• Faible solidité à la lumière</li> </ul>
<b>Polyméthiniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ;</li> <li>• Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupe aminés) ;</li> <li>• Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>

<b>Xanthènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intense fluorescence ;</li> <li>• Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>
<b>Thiazines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>
<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</li> <li>• Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné 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 est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [8].

**Tableau I.3** : Classification tinctoriale des colorants [5, 4,6].

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
<b>Directs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres ;</li> <li>• Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ;</li> <li>• Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
<b>Colorants de cuve</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insolubles dans l'eau,</li> <li>• Utilisée pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
<b>Réactifs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de groupe chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques, et phtalocyaniques ;</li> <li>• Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; Soluble dans l'eau.</li> </ul>
<b>Colorants à mordant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium , de chrome , de cobalt , de cuivre , de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile .</li> </ul>

<p><b>Basiques ou cationiques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ;</li> <li>• Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ;</li> <li>• Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
<p><b>Acides ou anioniques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates ;</li> <li>• Affinité élevée aux fibres textiles ;</li> <li>• Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
<p><b>Disperse</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très peu soluble dans l'eau ;</li> <li>• Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

### I.1.3. Toxicité des colorants :

Depuis la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers des colorants correspondant à la teinture, des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxique de ces colorants de synthèse [8]. Les travaux expérimentaux réalisés sur les animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques, C'est la raison pour laquelle certains colorants alimentaires et industriels ont été interdits d'utilisation [8].

Actuellement, de nombreux complexes de l'industrie textile, rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- ✚ Action du vent (forme de Opoussière)
- ✚ Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques [9].

### I.1.4. Acide Fuchsine :

#### I.1.4.1. Notions sur l'acide fuchsine :

L'acide fuchsine, également appelé Acid Violet 19 est un colorant magenta acide de formule chimique  $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$ . C'est un dérivé sulfonate de sodium de la fuchsine [10]. Il est se forme des cristaux vert foncé. Largement utilisés dans l'industrie pour pigmenter le nylon, la laine, le coton et la soie, ainsi que pour colorer les cires, les vernis et les plastiques. La fuchsine est également utilisée pour tacher les bactéries et parfois comme désinfectant.

La structure moléculaire de l'acide fuchsine est présentée sur la Figure I-1. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de l'AF sont regroupées dans le Tableau I-4).

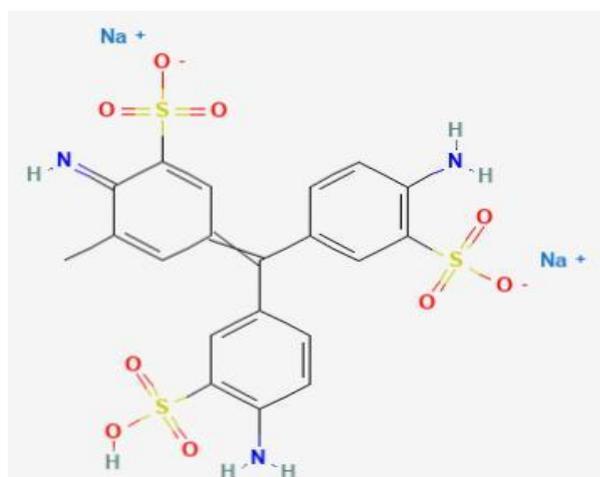


Figure I-1 : Formule développée générale de l'acide fuchsine.

Tableau I-4 : Caractéristiques physiques et chimiques de la fuchsine acide [11].

Description du produit	Acide Fuchsine
Formule moléculaire	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$
Synonymes	2-Amino-5-[(4-amino-3-sulfophenyl)(4-imino-3-sulfo-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]-3-methylbenzenesulfonic acid 2Na; Acid Violet 19;
Numéro Cas	3244-88-0
Poids moléculaire	585,545 g/mole
Point de fusion	>250 °C
Apparence	Cristaux ou poudre vert olive -vert foncé .les solutions diluer dans l'eau sont rouges violet
Odeur	Inodore
État physique	Solide
pH	3-4 (10g/1L H <sub>2</sub> O, 20°C)
pH indicateur décoloration gamme	5(rose) - 8(jaune)
Solubilité dans l'eau	143 g/L
Solubilité dans l'éthanol	Légèrement soluble
Pression de vapeur	négligeable
Maximum longueur d'onde	546 nm

#### **I.1.4.2. Utilisation de la fuchsine acide[12] :**

L'acide fuchsine est largement utilisé dans l'industrie textile en tant que produit typique de la famille des triphénylméthanes , il est également utilisé dans l'industrie pour pigmenter le nylon, la laine, le coton et la soie, ainsi que pour colorer les cires, les vernis et les plastiques et aussi pour les colorations trichromes de tissus conjonctifs.

#### **I.1.4.3. Effet de l'acide fuchsine sur l'environnement et l'homme**

##### **I.1.4.3. 1. Effet de l'acide fuchsine sur l'homme [13]**

La fuchsine a plusieurs effets toxiques sur l'organisme humain :

- ❖ Toxicité aiguë
- ❖ Irritation cutanée
- ❖ Lésion oculaire grave/sévère irritation des yeux
- ❖ Sensibilisation respiratoire
- ❖ Peut entraîner des cancers

##### **I.1.4.3.2. Effet de l'acide fuchsine sur l'environnement [13]**

Pour des raisons économiques de faible coût de la main-d'œuvre, les principales usines textiles ou pharmaceutiques du monde sont situées dans des pays sous-développés. Bien que les observations suggèrent qu'ils sont fortement polluants, aucune donnée sur leur impact pollution du milieu naturel ou études toxicologiques. Tandis que dans le pays développé, et ils ont un moyen d'y remédier. En général, les gouvernements locaux exigent normes réglementaires pour le volume d'eau journalier des stations d'épuration déchets. Mais il faut noter que pour les eaux riches en colorants et certains dérivés difficiles en médecine et traitement en usine, coût élevé des réactifs, la nécessité d'un traitement spécial. Ces contaminants spécifiques peuvent réduire la puissance d'autoépuration du milieu récepteur, mettant en danger la vie microbienne.

Pour les composés pharmaceutiques et les colorants, il n'y a pas de quantités autorisées standard, mais des études ont montré que la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits animaux Les concentrations minimales pour les crustacés sont respectivement de 1mg/L et 20mg/L.

#### **I.2. Méthodes de traitements des effluents colores**

##### **✓ Traitement physique**

Les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant [14].

✓ **Traitement biologique**

Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables [14].

✓ **Traitement chimique**

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement [14].

✓ **Traitement physico-chimique**

Il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO<sub>2</sub>. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques [14].

**I.3. Les procédés d'oxydation avancés**

**I.3.1. Définition**

Les procédés d'oxydation avancée (PAP) ont été proposés ces dernières années comme techniques alternatives aux méthodes d'oxydation chimique classique. Ils sont basés sur l'utilisation des radicaux hydroxyles pour éliminer les matières polluantes. Leur utilisation est justifiée par un certain nombre d'avantages : ils ne sont pas toxiques, très réactifs et peuvent conduire à une minéralisation des polluants.

Certains POA sont basés sur la décomposition de peroxyde d'hydrogène par voie chimique (ajout d'un autre réactif) ou par photo-décomposition (irradiation UV) [15].

**Tableau I-5** : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide [16].

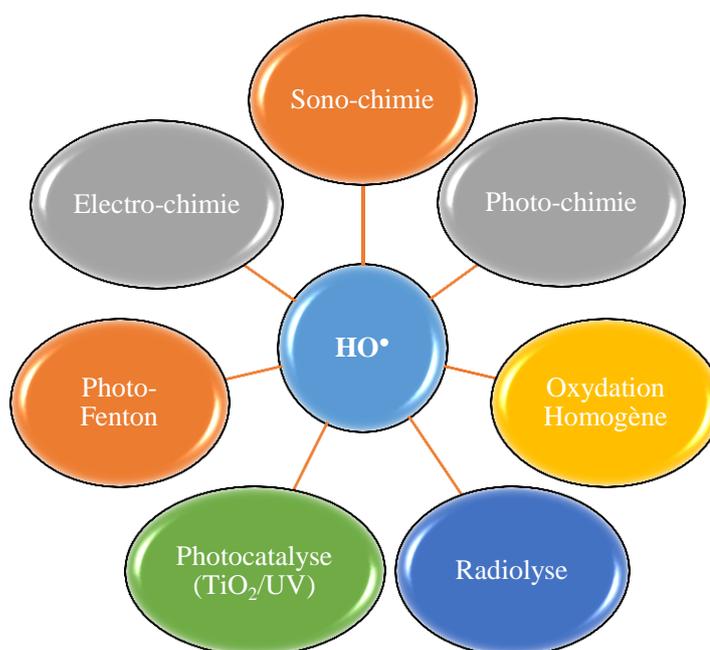
Oxydant	Réaction	E° (V)
Radical hydroxyle (OH•)	$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \text{ ----} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
Oxygène(O <sub>2</sub> )	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \text{ ----} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
Ozone (O <sub>3</sub> )	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ \text{ ----} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ ----} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77

Permanganate ( $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ )	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ )	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,5
Chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ )	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36

Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V, les radicaux hydroxyles sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples facilement biodégradables telles que les acides formique, acétique, maléique, oxalique, ... etc. [16].

### I.3.2. Classification des procédés d'oxydation avancés

Le nombre important de procédés d'oxydation avancés vient du fait qu'il existe beaucoup de méthodes pour créer des radicaux hydroxyles (Figure I-2). Généralement, ces procédés peuvent être classés comme suit [17].



**Figure I-2 :** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [17].

Le rendement de ces procédés dépend de nombreux éléments tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\text{OH}^\bullet$  par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de  $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ , respectivement) [17].

### I.3.3. Avantages et inconvénients des POA

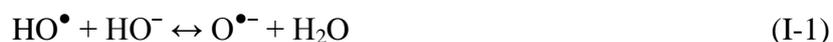
Les POA ont pour but la minéralisation du polluant afin d'avoir comme produit final CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et des ions inorganiques. Ces techniques présentent beaucoup d'avantages notamment certains inconvénients qui sont cités dans le tableau ci-dessous. Ce procédé a plusieurs avantages et aussi certains inconvénients [17].

**Tableau I-6** : Avantages et inconvénients de POA [17]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La production d'un grand nombre de radicaux libres, très réactifs.</li> <li>- Permettre de transformer les polluants réfractaires en polluants biodégradables qui peuvent être traité par la suite des méthodes biologiques moins couteuses.</li> <li>- Pas ou peu de produits chimiques utilisés.</li> <li>- Pas la production de boues.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédés parfois couteux.</li> <li>- La production d'intermédiaires qui sont parfois toxiques.</li> <li>- L'efficacité dans certains procédés dépend du pH.</li> <li>- Contraintes techniques.</li> </ul>

### I.3.4. Réactivité du radical HO<sup>•</sup>

Le radical hydroxyle est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau. Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu très alcalin, les radicaux HO<sup>•</sup> existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O<sup>•-</sup> (pKa = 11,9) réagit plus lentement par attaque nucléophile [18]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Réaction I-1) [19].



Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives à durée de vie très courte. Ils sont également peu ou pas sélectifs. Le temps de demi-vie des radicaux HO<sup>•</sup> est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [19,20]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO<sup>•</sup> et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10<sup>6</sup> -10<sup>10</sup> L/mol s [19,21].

## I.4. Procédé Fenton

### I.4.1. Historique et généralité de réactif Fenton

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle (1894), H.J.H Fenton a déduit que de fer ferreux favorisait fortement de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé « Réactif de Fenton (RF) » était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et aromatiques polycycliques. Quarante ans plus tard, ont identifié le radical hydroxyle HO• Comme étant l'espèce oxydante de la réaction suivante communément appelée « réaction Fenton » [17].



De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles HO• en milieu acide et en conditions ambiantes [20].

D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton, sono-Fenton et électro-Fenton.

### I.4.2. Classifications de procédé fenton

#### I.4.2.1. Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux. :



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydro peroxyde du fer(III),  $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ , en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

#### Mécanismes d'oxydation

Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la

fois  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement par (procédés photo-Fenton, sono-Fenton et électro-Fenton)

#### ✚ Application

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tels que [17] :

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides, et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire.
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation.
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile, pharmaceutique (comme un prétraitement), teinture, les colorants, des huileries d'olive, pétrolière et cosmétique.
  - Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires et traitement des saumures.
  - Traitement des eaux usées de traitement de surface.
  - Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation.
  - La dégradation de bisphénols.
  - Traitement des lixiviats de décharge.
  - Oxydation du phénol.
  - Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc.
  - La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols.

#### I.4.2.2. Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

La combinaison du rayonnement UV et  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  augmente la vitesse de la réaction et les taux de minéralisation. Il présente un système efficace et peu onéreux comparativement avec le système fenton grâce au recyclage du  $\text{Fe}^{2+}$  par le biais de photo-réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  [16].



La réaction de Fenton est donc un processus efficace en présence de Fe(II). Cependant le degré de minéralisation reste limité au fur et à mesure que le Fe(III) se forme. Ainsi l'irradiation dans le domaine spectral de l'UV et/ou du visible augmente la vitesse d'oxydation et le degré déminéralisation [16].

### I.4.2.3. Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer in situ le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications [17].

### I.4.2.4. Sono-Fenton

La dissociation de l'eau et de l'O<sub>2</sub> en présence des ultrasons "notés US" favorise à la fois la génération in-situ des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène [19].



## I.4.3. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

### I.4.3.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une augmentation de la concentration en ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la décomposition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicaux OH•. Cependant, cet effet n'est observable que pour les faibles doses en ions ferreux. Pour des doses plus élevées en Fe<sup>2+</sup>, l'efficacité de la dégradation diminue à cause de la consommation des radicaux OH• par les ions ferreux. En plus, la turbidité de la solution augmente en présence d'une grande quantité d'ions ferreux dissous dans l'eau, ce qui diminue l'efficacité du procédé photo-Fenton [17].

### I.4.3.2. Effet de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène influence significativement sur le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne

une augmentation de l'efficacité de dégradation puisqu'elle est liée au nombre des radicaux hydroxyles pouvant être générés [17].

#### **I.4.3.3. Effet du pH**

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré qu'un pH proche de 3 semble être le meilleur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, lorsque le pH est inférieur à 3, des complexes ferreux se forment diminuant ainsi l'efficacité du réactif de Fenton. Des valeurs de pH très acides favorisent la complexation du  $Fe^{3+}$  et du  $Fe^{2+}$  par  $H_2O_2$  et entraînent une diminution de la concentration de ces ions libres dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées ( $> 5$ ), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)$ . Ce précipité étant très stable, la concentration d'ion  $Fe^{3+}$  en solution reste très faible et donc la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $Fe^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $OH\cdot$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé [17].

#### **I.4.3.4. Effet du mode d'ajout $H_2O_2$**

Le mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est un paramètre important à considérer durant l'optimisation du procédé Fenton. Le plus souvent, l'ajout de  $H_2O_2$  se fait en une seule fois, en tout début de la réaction. Cependant, il est plus avantageux de faire plusieurs ajouts de  $H_2O_2$  (généralement deux ajouts) à des temps différents afin d'éviter la consommation des radicaux  $OH\cdot$  par l'excès de  $H_2O_2$  et ainsi améliorer le rendement de minéralisation [17].

#### **I.4.4. Les avantages et les inconvénients du procédé Fenton**

En plus de la génération des radicaux  $OH\cdot$ ,

##### **Les avantages majeurs du réactif fenton sont :**

- ✓ les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement.
- ✓ absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique.
- ✓ le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants.
- ✓ les réactifs sont faciles à manipuler.

##### **Les seuls inconvénients sont :**

La nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide et la production d'un rejet qui contient le fer et la nécessité de le récupérer ou l'éliminer, ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène [17].

**I.5. Bibliographie de quelques travaux antérieurs sur l'élimination de l'acide Fuchsine**

**Tableau I.7 :** Quelques travaux sur la dégradation de l'Acide Fuchsine.

<b>Travaux</b>	<b>Paramètres étudiés</b>	<b>Références</b>
Dégradation de l'acide fuchsine par un système électro-Fenton modifié avec agitation magnétique comme importateur d'oxygène.	le pH de la solution aqueuse et la température.	Collège d'ingénierie environnementale et chimique, Université de Yanshan, Qinhuangdao, Hebei 066004, Chine
Elimination de l'acide Fuchsine par adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires Mg-al-hdl Et Mg-al-hdl Intercalés Par Tbp.	le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution aqueuse, la masse de l'adsorbant et la température.	Mammeri Meriem ;Tiaiba Nour ElHouda; Université Saad Dahleb – Blida; 2019.
Etude d'oxydation de l'acide fuchsine par $HP_2W_{15}Mo_3Co_2.5O_{62}$ , $20H_2O/H_2O_2$	Effet de la température, étude cinétique et thermodynamique.	Selma Bencedira , Ouahiba Bechiri ; Chemical Data Collections (2019).
Dégradation du colorant textile Acid violet 19 par l'électroperoxone dans un plan d'écoulement au laboratoire.	Effet du débit d'électrolyte et la concentration initiale du colorant.	Oscar M Cornejo et al. Chimiosphère Journal of hazardous Materials (2021).
Étude expérimentale de la remédiation du colorant fuchsine acide à l'aide d'une zéolithe modifiée par laccase à partir de solutions aqueuses	La dose de l'adsorbant, le temps de contact, le pH et la température.	Ekrem Kalkan et al. Polish Journal of Environmental Studies. 24 (2015) 115-124.

## **CONCLUSION**

Dans ces derniers années il y a eu un grand intérêt pour les procédés dits d'oxydation avancés (AOP) qui constituent une alternative intéressante au traitement des eaux usées contenant des polluants toxiques et persistants, ils se reposent sur la génération in situ d'un puissant oxydant non spécifique le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> capable s'oxyder de manière non sélective ces polluants organiques. Parmi ces procédés, on a choisi le procédé Fenton et photo Fenton comme techniques adaptées à la dépollution des eaux contaminées par l'acide fuchsine.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.J. Donzé . (2008). Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350.
- [2] Djebbar, K. E., & Aliouche, S. (2017). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux
- [3] Needles, H. L. (1986). Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide.
- [4] Belhadj, H., & Sehili, T. (2017). Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse.
- [5] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [6] K. Mme Madi-Azegagh. (2016). « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination De colorant et d'IOP'autres contaminants en milieux aqueux ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia
- [7] Djebbar, K., & Chenini, H. (2017). Etude de la degradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogene et heterogene.
- [8] Bouras, K., & Mena, N. (2019). Dégradation photo catalytique des molécules Organiques sur des photo catalyseurs a base des pérovskites (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [9] Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719-1728.
- [10] [https://en.m.wikipedia.org/wiki/Acid\\_fuchsin](https://en.m.wikipedia.org/wiki/Acid_fuchsin) consulté le 26 mai 2023
- [11] <https://m.french.alibaba.com/p-detail/Acid-dye-acid-violet-19-fuchsin-1600384597362.html?language=french&redirect=1> consulté le 26 mai 2023
- [12] Miguel Luna Quinto, Sabir Khan, Gino Picasso, Maria Del Pilar. ( 2020). Synthesis, characterization, and evaluation of a selective molecularly imprinted polymer for quantification of the textile dye acid violet 19 in real water samples. *Journal of hazardous Materials* , 384, 121374

- [13] Randrianantoandro, T., Rakotobe, R., Razafimandimby, H., Rakotondrazaka, H., Raharimalala, L., & Rakotonirina, T. (2014). Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera à Antananarivo, Madagascar. *Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 10(4), 45-60.
- [14] El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M. R., Mamouni, R., & Saffaj, N. (2014). Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *J Mater Environ Sci*, 5(3), 667-674.
- [15] O.Kebich .(1996). biodégradabilité, adsorption et échange ionique de quelques colorants Cationique présents dans les présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité Couvertexd'Ain Djasser. Thèses de Magistère, Université Constantine .
- [16] B.MOULLA, L.ZERROUKI (2012). l'oxydation catalytique de bleu méthylène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur deux types de charbons actifs ( CA comercial et CAI issu de noyaux de dattes). Université boumerdes
- [17] I.Serghini,I.Chihani.(2019).dégradation d'un colorant textile présent l'eau par procédé Fenton : Application du plan e Box-Behnken, Mémoire de Master en Génie des procédés d'environnement. Université de Souk ahras
- [18] Guo, Z., Feng, R., Li, J., Zheng, Z., & Zheng, Y. (2008). Degradation of 2, 4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 164-169.
- [19] H. Chenini.(2013). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine .
- [20] Land, E. J., & Ebert, M. (1967). Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. *Transactions of the Faraday Society*, 63, 1181-1190.
- [21] Ross, F., & Ross, A. B. (1977). Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions (No. NSRDS-NBS-59). Notre Dame Univ., IN (USA). Radiation Lab.

## INTRODUCTION

Le principal objectif de ce travail est d'étudier la dégradation d'un colorant triphénylméthane, Acide Fuchsine (AF), présent dans l'eau par le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. L'influence des paramètres expérimentales, tels que la concentration de (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>) et le pH initiale de la solution a été examinée. Finalement, le traitement de ce polluant par le procédé photo Fenton est aussi évalué dans des matrices complexes comme les eaux minérales (IFRI) et de mer.

### II.1. Matériel et réactifs

#### II.1.1. Réactifs

Les expériences de dégradation du colorant par les procédés Fenton et de photo Fenton sont réalisées en utilisant des réactifs de qualités analytiques (Tableau II-1). Ces produits sont utilisés sans purification supplémentaire

**Tableau II-1** : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de l'acide fushine par le procédé Fenton et photo Fenton.

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
Acide Fuchsine	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> ; (99%)	585,545	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate ferreux	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ; (99%)	278,01	BIOCHEM Chemopharma
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (34,5-36,5%)	34	Honeywell
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (98%)	98,08	EDEN LABO
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub> ; (99%)	63,01	Cheminova
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; (85%)	98	EDEN LABO
Acide chlorhydrique	HCl ;(33%)	36,45	EDEN LABO
Chlorure de sodium	NaCl (99,5%)	58,44	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (99 %) ki	142,04	Fluka
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub> (99 %)	84	BIOCHEM Chemopharma

#### II.1.2. Méthodes

##### II.1.2.1. Dosage du colorant

Les solutions aqueuses de l'acide fuchsine de concentration connues ont été préparées par dissolution de quantités bien déterminées dans l'eau distillée. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale de l'AF, un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV-9200) a été effectué manuellement entre 540 et 550 nm.

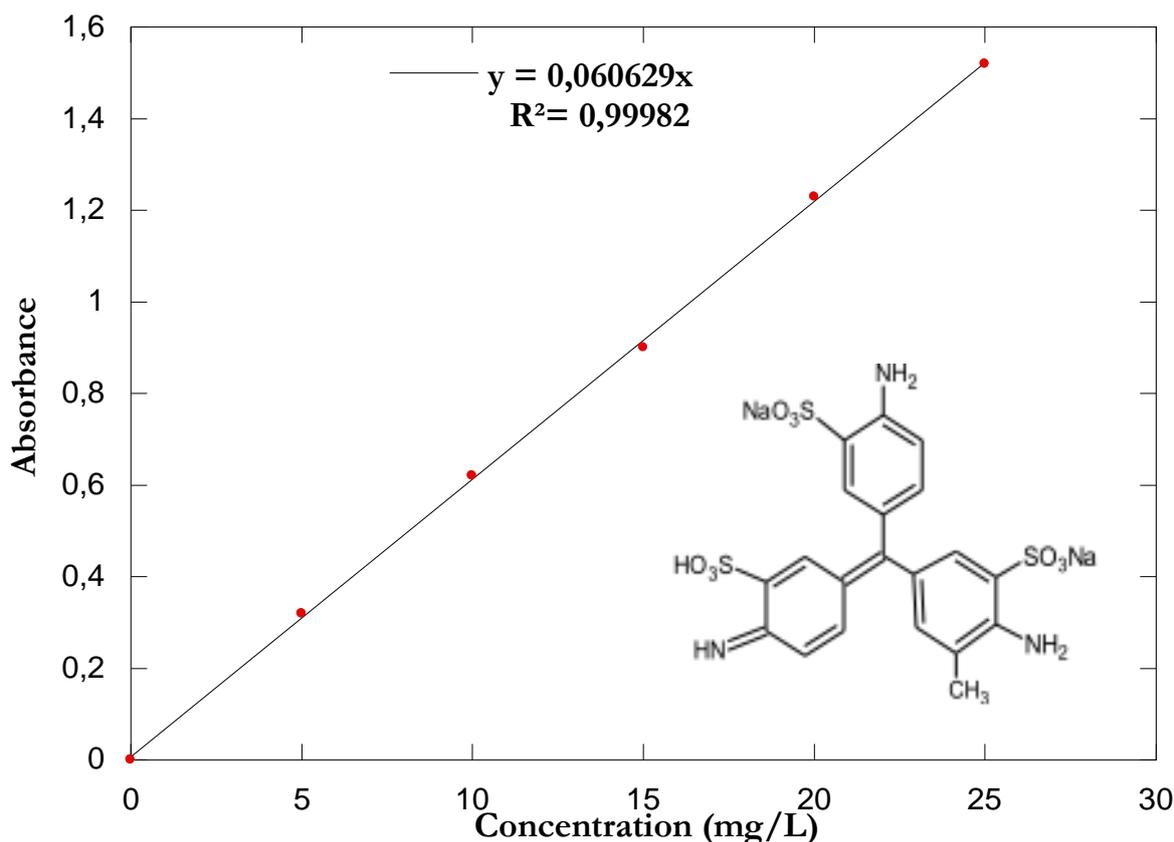


Figure II-1 : Courbe d'étalonnage de l'acide fuchsine.

Les différents échantillons de l'acide fuchsine prélevés au cours du traitement ont été analysés à une longueur d'onde égale à 546 nm correspondant au maximum d'absorbance du colorant.

La courbe d'étalonnage (Figure II-1) établie à partir de solutions diluées de l'AF sur la base de la longueur d'onde mentionnée indique la linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par spectrophotomètre en appliquant la loi de Beer-Lambert.

L'équation a été utilisée pour déterminer l'efficacité de dégradation de l'acide fuchsine.

$$E.D = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

Où : **E.D** : Efficacité de dégradation (%)

**C<sub>f</sub>** : Concentration finale du colorant en mg/L

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du colorant en mg/L

### II.1.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode Iodométrique [1]. Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure I<sup>-</sup> en diiode I<sub>2</sub> par l'action du peroxyde d'hydrogène. Le diiode ainsi formé se combine avec les ions I<sup>-</sup> pour former les

ions triiodure  $I_3^-$  en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions :



La formation des ions  $I_3^-$  à partir des ions  $I^-$  est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [2-4].

L'analyse de  $H_2O_2$  a été réalisée en mélangeant 200  $\mu\text{L}$  de la solution avec  $H_2O_2$ , 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [2,4]. Le mélange est bien agité et l'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en  $H_2O_2$  est déterminée à partir de la relation :

$$[H_2O_2] = \frac{A}{\epsilon \ell d}$$

Où : **A** : Absorbance de la solution ;

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption des ions  $I_3^-$  à 350 nm.

$\ell$  : Trajet optique (1 cm) ;

**d** : Facteur de dilution.

## **II.2. Mode opératoire**

### **II.2.1. Préparation des solutions**

Pour réaliser les différents expériences de procédé Fenton et photo Fenton, nous avons préparé la solution mère de l'acide fuchsine d'un volume de 500 mL à une concentration  $C_0=200 \text{ mg/L}$ . Pour cela, on a fait dissoudre 0,1g de l'acide fuchsine dans 500 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

### **II.2.2. Démarche expérimentale pour le procédé Fenton**

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

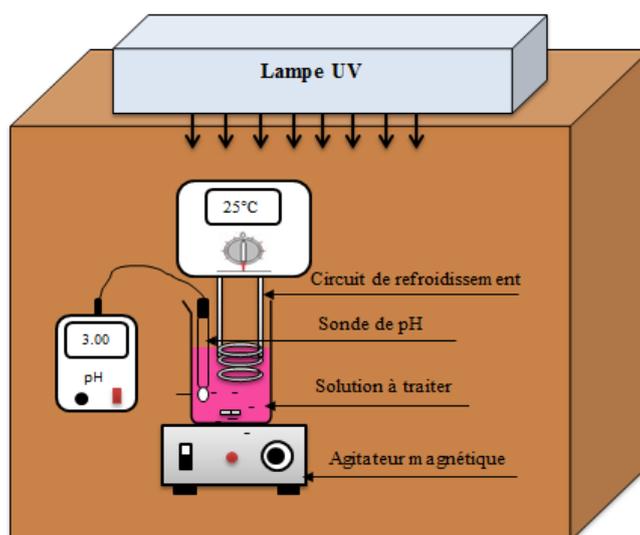
Une solution de 200 mL de l'AF est acidifiée à pH souhaité en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 1 N). Le sulfate de fer est par la suite introduit dans la solution à une concentration donnée, le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer la dissolution du sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution pendant 2 min. Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation.

Des prélèvements à des intervalles de temps réguliers sont effectués et analysés par spectrophotomètre UV-Visible. Pour mesurer l'absorbance en utilisant des cuves en verre de 1cm de trajet optique.

### II.2.3. Démarche expérimentale pour le procédé photo Fenton

L'oxydation de l'AF par le procédé photo Fenton a été réalisée dans un photo-réacteur cubique fabriqué en bois, qui comporte une lampe UV multi-longueurs d'ondes (254 nm – 365 nm) placée en position horizontale par rapport à la solution à traiter. Ce réacteur est composé d'un système de refroidissement en cuivre permettant la circulation en boucle fermé d'eau thermostatée afin de maintenir la température de la solution constante à  $25 \pm 2$  °C. Cette dernière est vérifiée à l'aide d'un thermomètre à mercure.

Les prélèvements des échantillons sont effectués à l'aide d'une pipette afin de mesurer la diminution de la concentration du colorant en solution au cours du temps. La Figure II-2 présente le montage expérimental employé lors de la dégradation de l'AF par le procédé photo Fenton.



*Figure II-2 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la dégradation de l'AF par photo Fenton.*

## II.3. Techniques d'analyses utilisées

### II.3.1. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)

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

$$A = \log(I_0 / I)$$

$I_0$  : 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.

### II.3.2. pH-mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10)

Pour ajuster le pH des solutions étudiées, on a utilisé une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ .

### II.4. Etude cinétique

Les cinétiques de dégradation de l'AF par le réactif de Fenton ont été modélisées par les équations du 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre. Les expressions de l'équation sont les suivants :

#### a-Cinétique l'ordre 1 :

$A \rightarrow$  produits

$$V = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) \rightarrow V = [A]^1$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{A}{A_0} = -\int_0^t K dt \rightarrow \left(\frac{A}{[A]_0}\right) = -Kt \rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-Kt}$$

La représentation graphique de la variation de  $\ln [A] = f(t)$  permettra de calculer la constante cinétique apparente du 1<sup>er</sup> ordre.

La constante  $k_{app1}$  est déduite de la pente, et son unité est :  $\text{min}^{-1}$ .

#### b- Cinétique l'ordre 2 :

$$V = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) \quad V = k [A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k dt \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kdt$$

La représentation graphique de la variation de  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  permettra de calculer la constante cinétique apparente d'ordre deux.

La constante  $k_{app2}$  est déduite de la pente et son unité est :  $L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

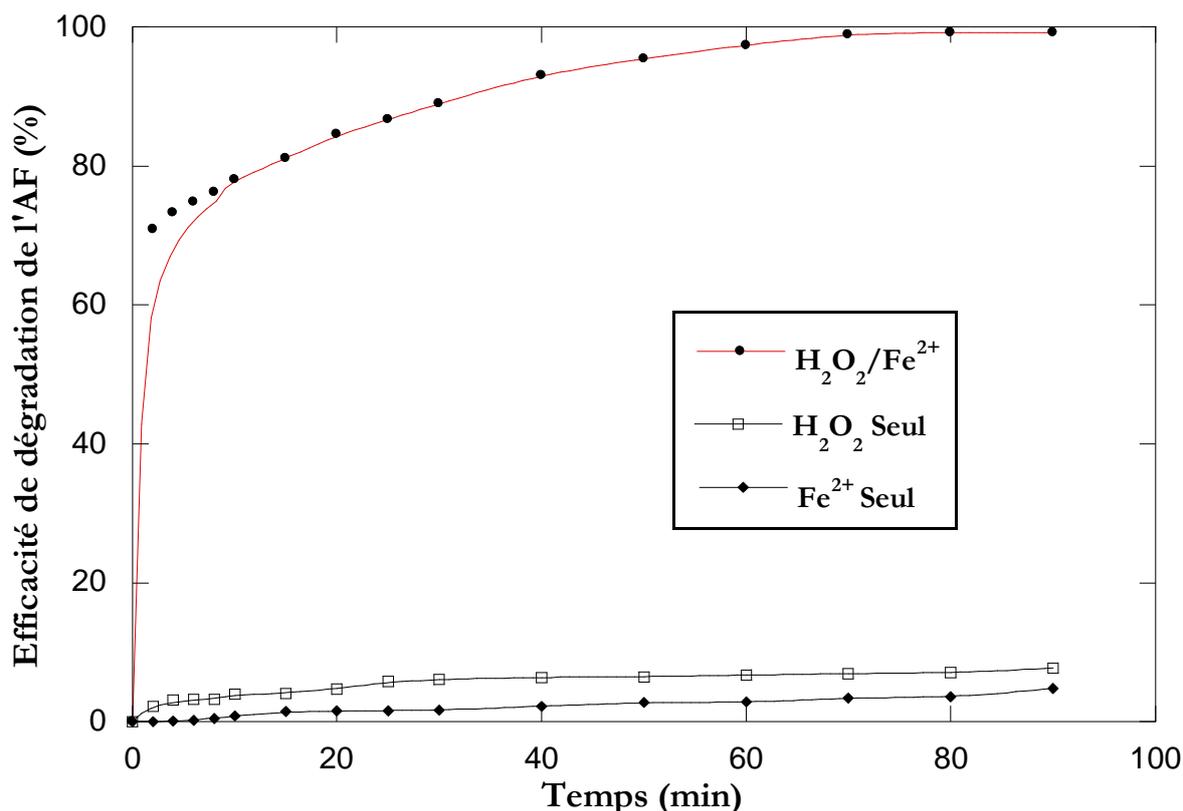
L'analyse des coefficients de régression ( $R^2$ ) relatifs aux modèles cinétique du 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordres, nous permet de sélectionner le modèle cinétique le plus proche de nos expériences.

## II.5. Résultats et discussions

### II.5.1. Évolution des conditions optimales pour la dégradation de l'acide fuchsine par procédé Fenton

#### II.5.1.1. Cinétique de dégradation de l'AF

La dégradation du colorant acide fuchsine a été étudié pendant 90 minutes de temps de réaction à pH 3 et les concentrations de  $H_2O_2$  et de  $Fe^{2+}$  étaient respectivement de 0,06 mM et de 0,18 mM. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure II-3).



*Figure II-3 : Cinétique de dégradation de l'AF par procédé Fenton.*

Cette figure montre clairement que la dégradation de l'AF en présence de  $Fe^{2+}$  seul est très lente (environ 4%) en 90 minutes d'oxydation. Ce faible pourcentage de dégradation est dû à l'absence d'agent oxydant dans le mélange. De plus, l'ajout de  $H_2O_2$  seul dans la solution à traiter, mène à une dégradation de 7 % du colorant, la raison possible de cette dégradation que quelques radicaux hydroxyles ont été produits en l'absence d'un catalyseur approprié.

Par contre, l'élimination de l'AF en présence du système  $Fe^{2+}/ H_2O_2$  était maximale. Une dégradation d'environ 99,38 % a été obtenue durant 90 minutes d'oxydation. Lorsqu'une quantité de  $H_2O_2$  et de  $Fe^{2+}$  a été ajoutée, le pourcentage élevé de dégradation est dû à la production d'un grand nombre de radicaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ) dans le système  $Fe^{2+}/ H_2O_2$  qui oxyde le colorant selon la réaction II-3.



Les cinétiques de dégradation de l'AF par le procédé Fenton sont modélisées par les modèles de 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre. Les constantes de vitesse des deux modèles sont regroupées dans le tableau suivant :

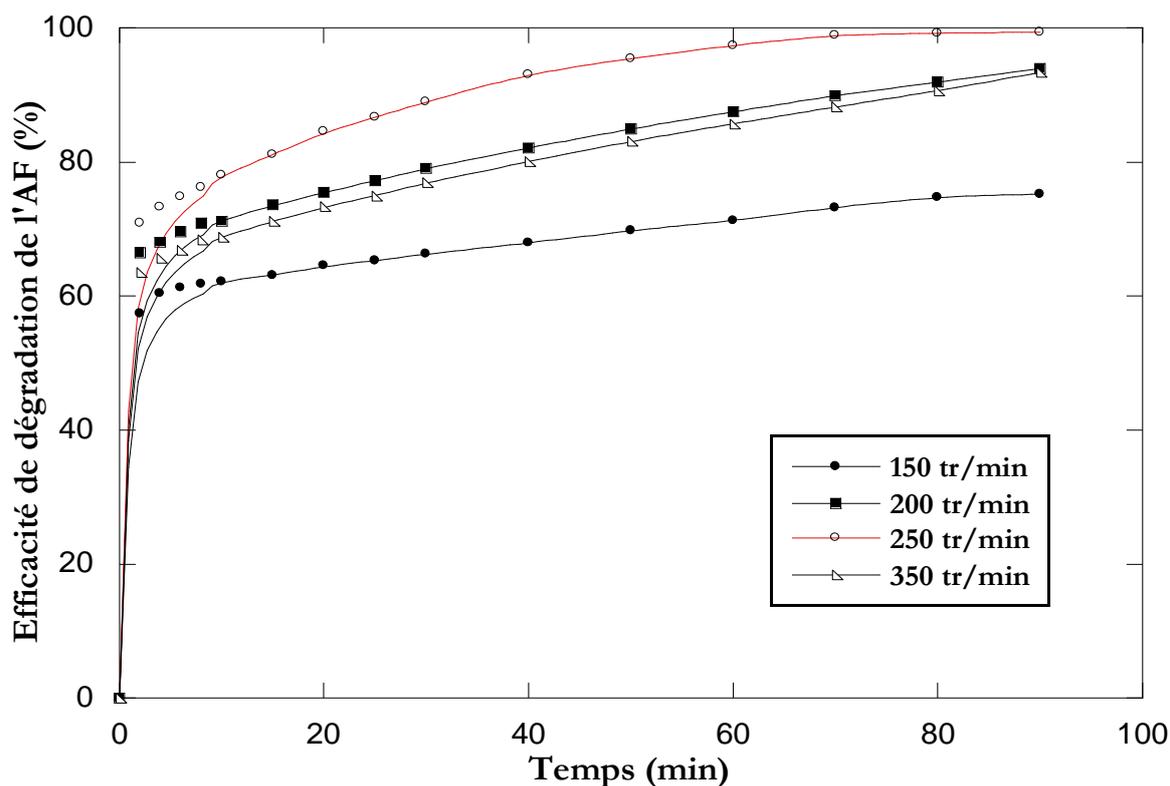
**Tableau II-2 :** Constantes de vitesse pour la dégradation de l'AF par le réactif Fenton.

Système	1 <sup>er</sup> ordre		2 <sup>ème</sup> ordre	
	$k_{app1}$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$k_{app2}$ (L/mg/min)	$R^2$
$H_2O_2/Fe^{2+}$	0,33055	0,9839	0,0685	0,8148
$H_2O_2$ seul	0,0035	0,9557	$3,10^{-5}$	0,9621
Fe seul	0,00595	0,8662	$3,10^{-5}$	0,7862

D'après ces résultats, on remarque que les valeurs de  $R^2$  du modèle de 1<sup>er</sup> ordre étant supérieures à celles du modèle de 2<sup>ème</sup> Ordre. Nous pouvons conclure que la dégradation de ce colorant suit une cinétique apparente du 1<sup>er</sup> ordre.

#### **II.5.1.2. Effet de la vitesse d'agitation :**

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans l'homogénéisation du milieu réactionnel. Pour cela, l'efficacité de dégradation de l'AF a été étudiée à différentes vitesses d'agitations. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II-4.



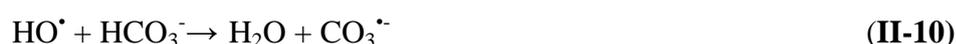
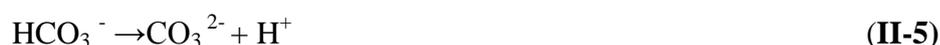
**Figure II-4:** Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales:  $[AF]_0=20\text{mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}]_0=0,18\text{mM}$ ,  $[H_2O_2]_0=0,06\text{mM}$ ;  $pH3$ ;  $V_{ag}=250\text{tr/min}$ ;  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).

**Tableau II-3. :** Rendements et les constantes de vitesse pour la dégradation de l'AF par le procédé Fenton à différentes vitesses d'agitation.

Vitesse (tr/min)	Rendement (%)	$k_{app1}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
150	75,19	0,2158	0,9983
200	93,97	0,2824	0,9957
250	99,38	0,3305	0,9919
350	90,64	0,2608	0,9925

D'après la Figure II-4 on peut constater que lorsque la vitesse d'agitation augmente de 150 tr/min à 250 tr/min l'efficacité de dégradation s'élève de 75,17 % jusqu'à 99,38 ce dernier implique une élévation de constante de vitesse de 0,2158 jusqu'à 0,33055  $\text{min}^{-1}$ . Cette augmentation de vitesse permet un bon transfert de matière, du coup elle favorise la mise en contact des réactifs chimiques.

Au-delà de 250 tr/min une diminution de l'efficacité de dégradation est observée. Cette réduction est expliquée par la dissociation du CO<sub>2</sub> dans la solution produit des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (réaction II-4 et II-5). Ces ions sont capables de complexer le fer ferreux (réaction II-6 à II-9), de même qu'ils peuvent piéger les radicaux hydroxyles (II-10 et II-11) et donc réduire le rendement de dégradation.



Ces résultats sont en bon accord avec ce qui a été trouvé dans l'étude de dégradation de méthyl violet 6B par le procédé Fenton [5].

### **II.5.1.3. Choix de l'acide pour l'ajustement de pH**

La dégradation du colorant par le procédé Fenton peut être influencée par la présence de divers ions tels que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; Cl<sup>-</sup> ; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, etc [6]. Celles-ci pouvant complexer les ions ferreux ou ferriques, consommer les radicaux hydroxyles, ou générer des radicaux moins réactifs [7]. Afin d'étudier l'effet de l'acide ajouté pour l'acidification du milieu réactionnel sur la dégradation de l'AF, des expériences ont été réalisées à pH 3 ; par différents acides. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-5.

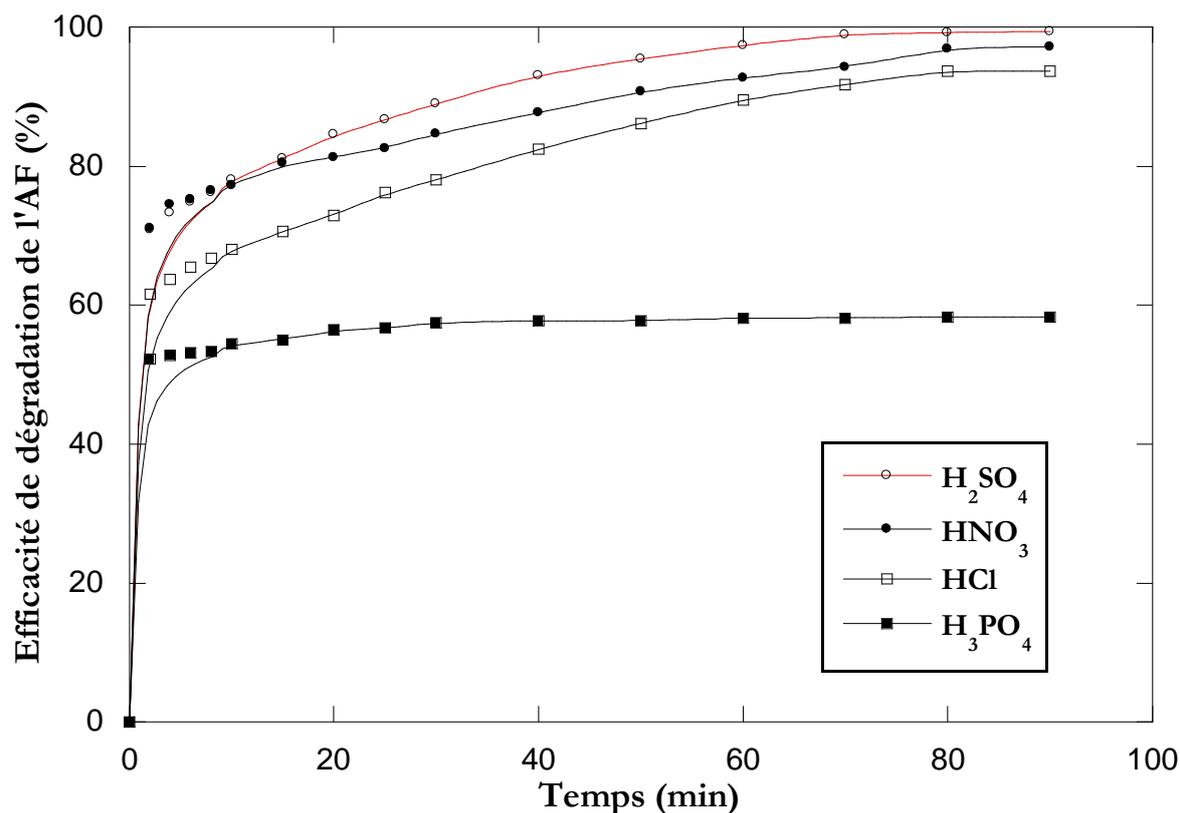
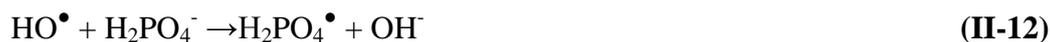


Figure II-5 : Effet du choix de de l'acide utilisé pour ajuster le pH lors de la dégradation de l'AF par Fenton (Conditions expérimentales:  $[AF]_0=20$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,18$  mM,  $[H_2O_2]_0=0,06$  mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$ tr/min ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ).

Les résultats obtenus permettent de dire que les acides H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HCl ont une efficacité presque identique, alors qu'en présence de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, l'efficacité de la dégradation est très faible. L'effet inhibiteur des ions augmente dans le sens indiqué ci-dessous par les valeurs de la constante de vitesse ( $k_{app}$ ) :

$$k_{app} (H_2 SO_4) > k_{app} ( HNO_3) > k_{app} ( HCl) > k_{app} (H_3PO_4)$$

L'inhibition des ions phosphates peut être dû au piégeage des radicaux OH<sup>•</sup> (réaction II-12; II-13) et à la complexation du fer par ces anions (réaction II-14; II-15) [5].



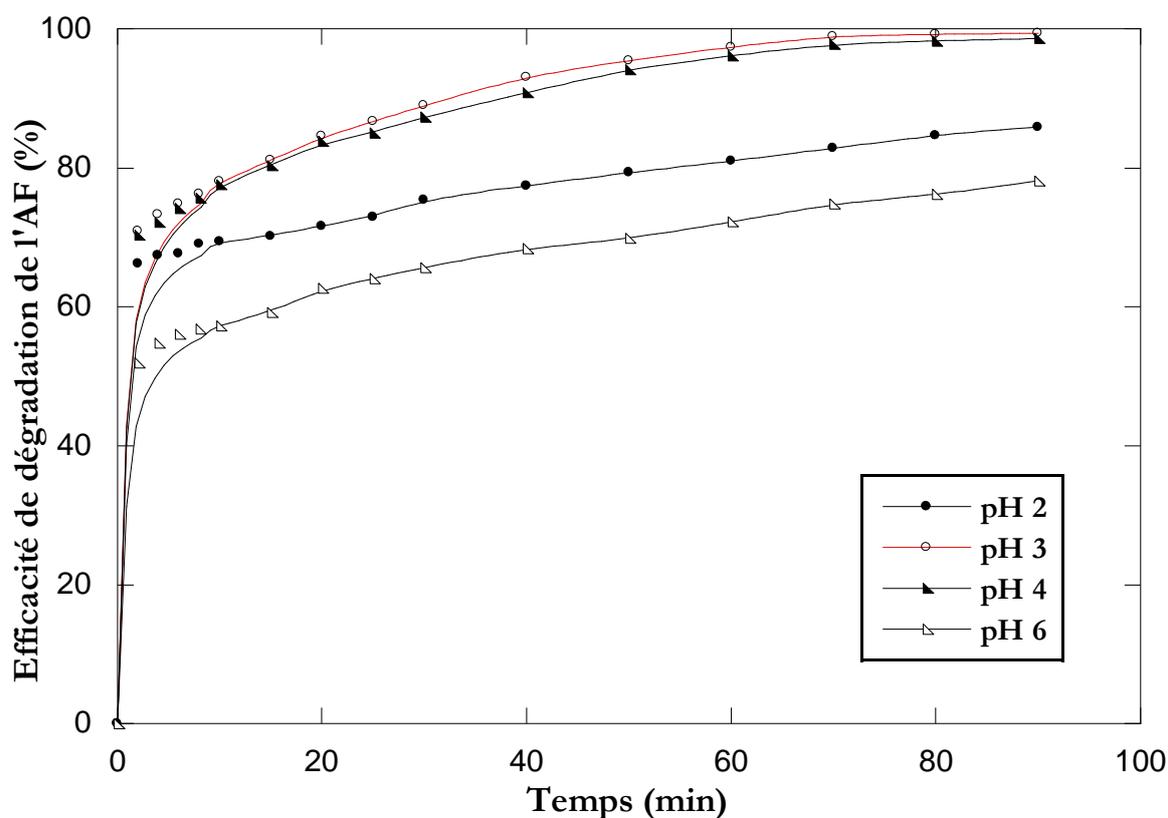
C'est pour cette raison que l'ajustement du pH doit se faire par l'ajout de l'acide sulfurique. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés lors de la dégradation des chlorophénols [8].

#### II.5.1.4. Effet du pH initial

Le pH du milieu réactionnel est très important dans le procédé Fenton. Il affecte directement le mécanisme d'oxydation du colorant car une variation du pH de la solution, implique une variation de la concentration en  $Fe^{2+}$  et donc le taux de production des radicaux  $HO^\bullet$  responsables de l'oxydation des colorants [5, 9, 10]

Pour étudier l'effet du pH sur la dégradation de l'AF une série d'expériences a été réalisée à différents pH. Les pH retenus sont (2, 3,4 et 6) alors que les concentrations du colorant AF, du  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  étaient maintenues à 20 mg/L, 0,18 mM et 0,06 mM respectivement sous une vitesse de 250 tr/min. Les résultats sont montrés dans la Figure II-6.

Les résultats obtenus, montrent que la dégradation du colorant AF est fortement influencée par le pH du milieu. Plusieurs résultats ont été obtenus montre que la dégradation du colorant était maximale à un pH compris entre 2 et 4 [11,12].



**FigureII-6 :** Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de dégradation de l'AF. (Conditions expérimentales:  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$ mM ;  $V_{ag}=250$ tr/min ;  $T = 25\pm 2^\circ C$ ).

Le pH optimal est égale à 3 ce qui donne une efficacité de dégradation de 99,38 % pendant 90min d'oxydation. En outre, la constante de vitesse augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à  $k_{app} = 0,8256 \text{ min}^{-1}$ .

Une faible dégradation a été aboutie à pH 2 (85,89% correspondante à  $k = 0,23075 \text{ min}^{-1}$ ), ceci peut être justifiée par l'inhibition partielle de réaction Fenton et aussi par la formation des ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) comme il est indiqué dans l'équation II-16.



Pour les pH allant de 4 à 6 la génération du radical  $\text{HO}^\bullet$  diminue en raison de la formation d'ions fer qui tendent à précipiter sous la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par la réaction II-17 qui est favorisée par un pH plus élevé [13].



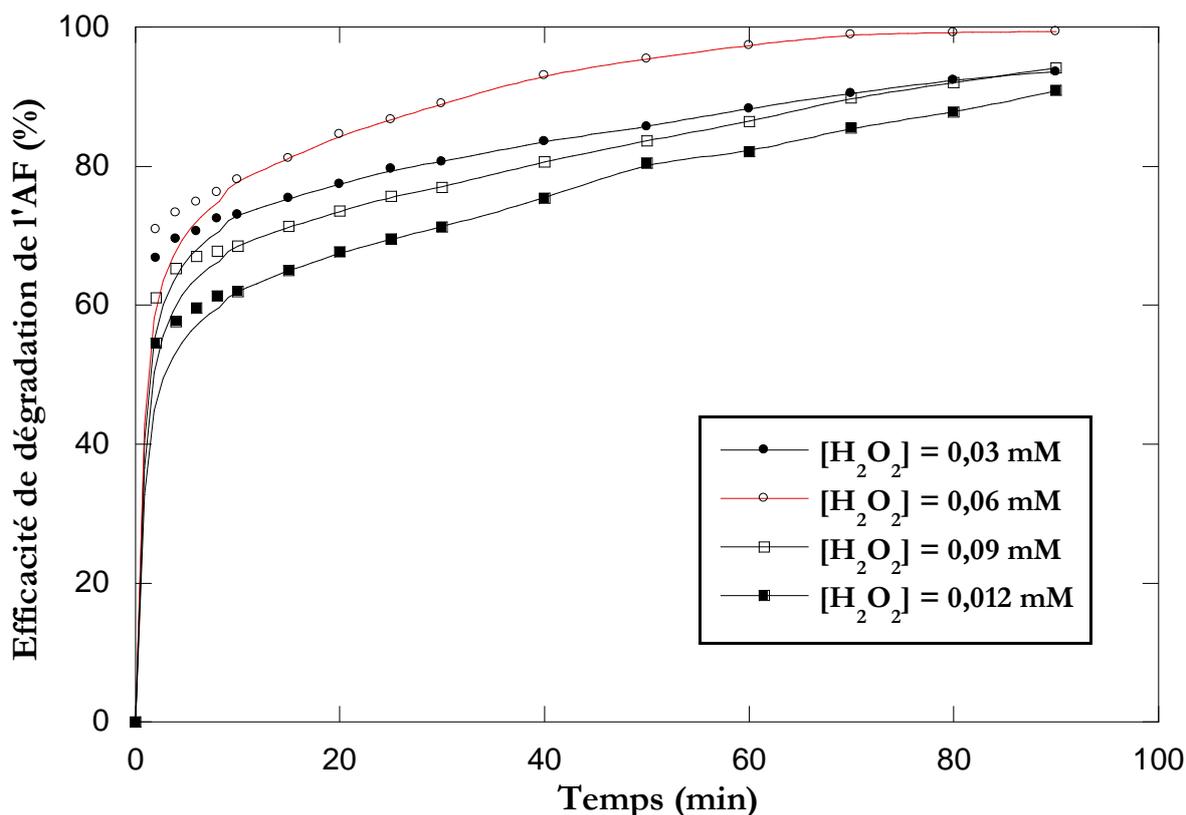
Il est rapporté qu'à cette gamme de pH, une diminution de constante de vitesse implique une diminution de l'efficacité de dégradation du radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  [11].

#### **II.5.1.5. Effet de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$**

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton. Pour déterminer la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  donnant l'efficacité maximale de dégradation du l'acide fuchsine, des expériences ont été menées à différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les résultats obtenus sont représentés dans la FigureII-7.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  améliore l'efficacité de dégradation. L'AF subit une dégradation plus importante avec une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  égale à 0.06 mM (99,38% ;  $k_{app}=0,3306$ ) qu'avec une concentration de 0,03 mM (93,57% ;  $k_{app}=0,2843 \text{ min}^{-1}$ ). Ceci est normal, puisque l'élévation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorise la production des radicaux hydroxyles et par conséquent l'augmentation des attaques des molécules par l' $\text{OH}^\bullet$ .

Au-delà de la concentration 0,06 mM, l'efficacité de la dégradation diminue jusqu'à (90,85%) ce qui implique une diminution de la constante de vitesse jusqu'à  $0,2051 \text{ min}^{-1}$ .



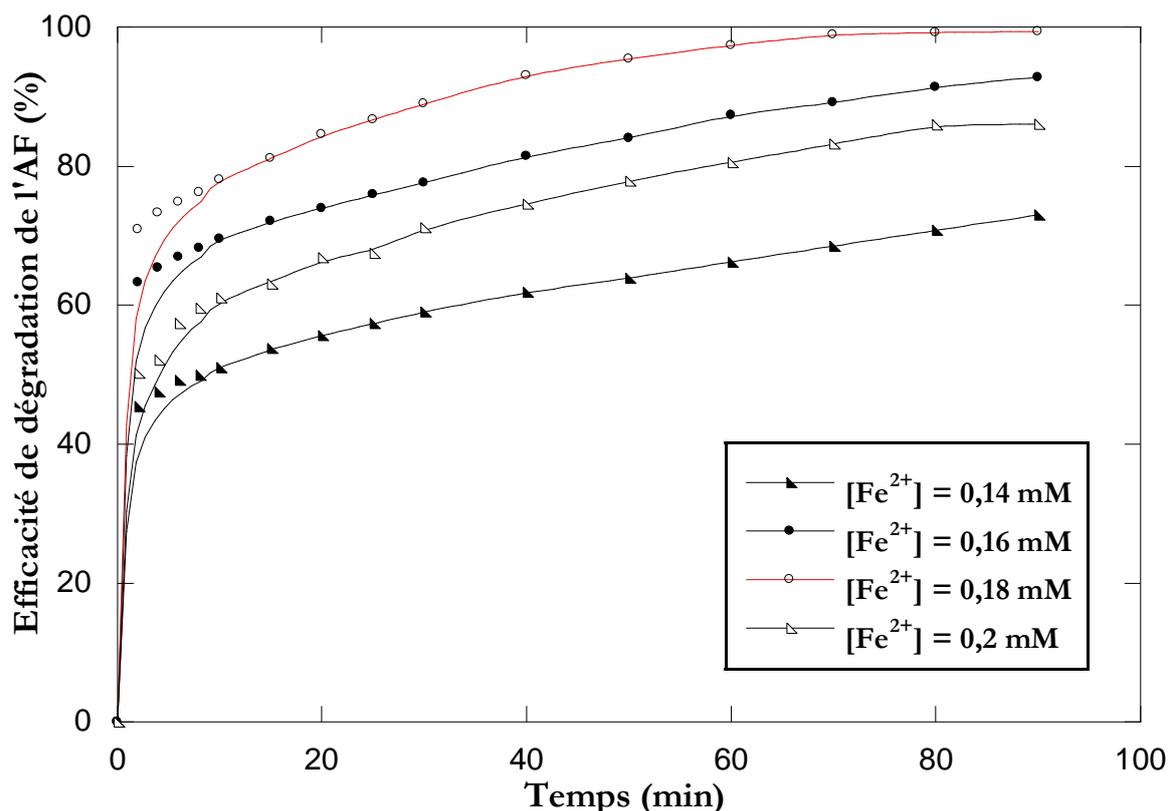
**Figure II-7 :** Effet de la concentration initiale de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'efficacité de dégradation de L'AF par le procédé Fenton (Conditions expérimentales: [AF]<sub>0</sub>=20mg/L ; [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>= 0,18 mM ; pH 3; V<sub>ag</sub>=250 tr/min ; T = 25±2°C).

Plusieurs études ont montrées, qu'il existe une concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'oxydation par procédé Fenton [16-18] dans ce cas l'élévation de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] n'améliore pas le rendement de dégradation car les molécules H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourraient être piégé par les radicaux HO<sup>•</sup> [6,16] selon les réactions suivante



#### II.5.1.6. Effet de la concentration initiale de Fe<sup>2+</sup>

Pour étudier l'effet de la concentration initiale des ions ferreux sur la dégradation de l'acide fuchsine par procédé Fenton, une série d'expériences a été réalisée avec différentes concentrations de Fe<sup>2+</sup> allant de 0,14 mM jusqu'à 0,2 mM dans les mêmes conditions précédentes.



**Figure II-8 :** Effet de la concentration initiale en  $Fe^{2+}$  sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[H_2O_2]_0= 0,06$  mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$ tr/min ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ).

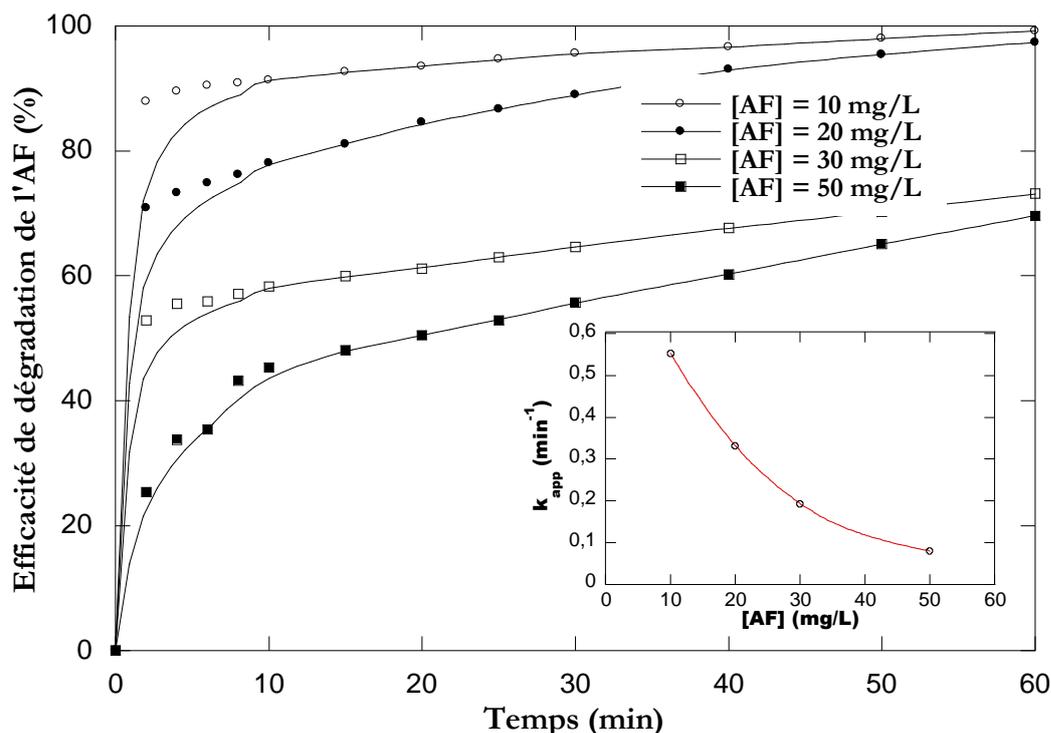
D'après la Figure II-8, il apparaît que l'augmentation de la concentration de  $Fe^{2+}$  de 0,14 mM jusqu'à 0,18 mM progresse le rendement de dégradation de 72,96% jusqu'à 99,38%. Cette amélioration est due au fait qu'avec l'augmentation de la concentration des ions ferreux, le nombre de radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) augmente aussi.

Au-delà de la 0,18.mM le rendement de dégradation diminue jusqu'à (85,93 %), ceci est due à l'existence des quantités excessives de catalyseur qui peuvent être attribués à d'autres réactions indésirables et compétitives qui consomment les radicaux hydroxyles par réaction avec les ions de fer en excès, du coup le piégeage du radical hydroxyle  $^\bullet OH$  se produit par les ions ferreux selon la réaction (II-20) [17].



#### II.5.1.7. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de dégradation par le réactif de Fenton, des solutions l'acide Fuchsine à différentes concentrations de 10 mg/L à 50 mg/L ont été traitées. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-9.



**Figure II-9:** Effet de la concentration initiale de l'AF sur sa dégradation. (Conditions expérimentales  $[Fe^{2+}]_0 = 0,18 \text{ mM}$  ;  $[H_2O_2]_0 = 0,06 \text{ mM}$  ;  $pH 3$  ;  $V_{ag} = 250 \text{ tr/min}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ C$ )

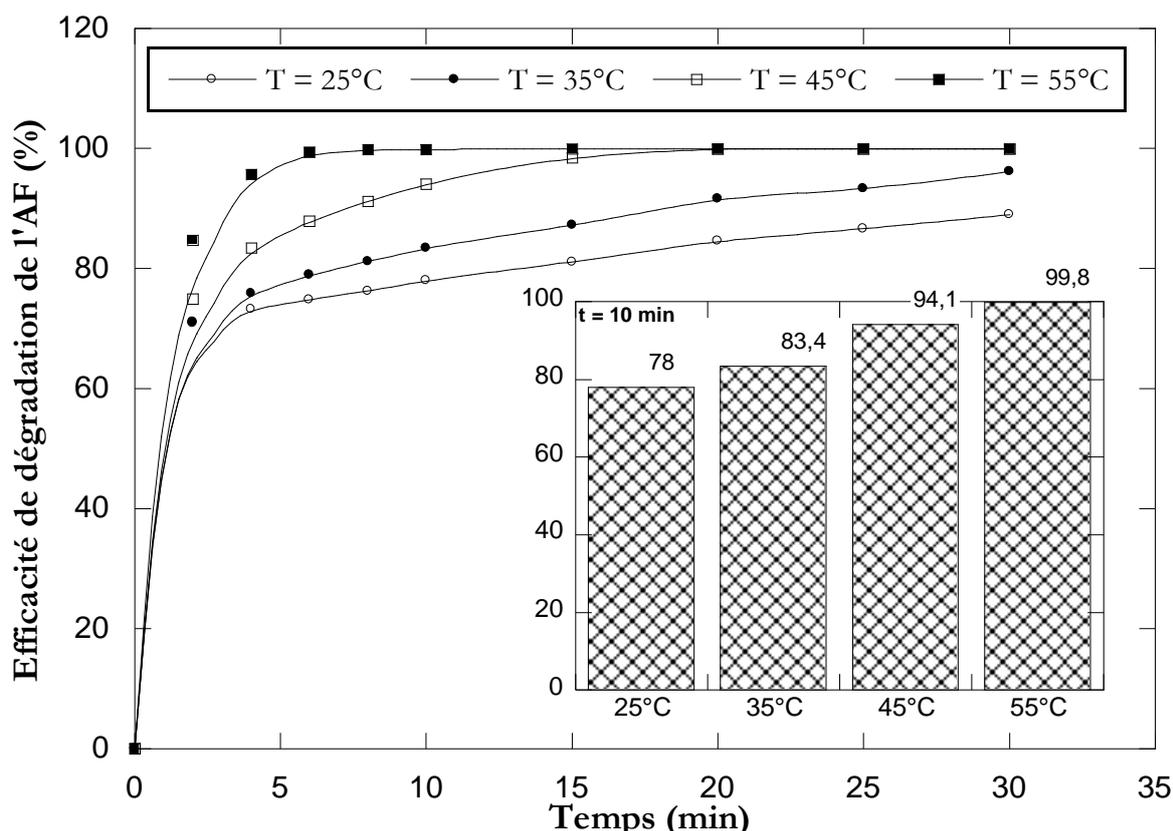
D'après les résultats obtenus nous pouvons noter que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, de 10 mg/L à 50 mg/L le rendement de la dégradation diminue de (99,84% ;  $k_{app} = 0,5531$ ) jusqu'à (81,26% ;  $k_{app} = 0,0799$ ).

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation du nombre de molécules de colorant .par contre la concentration des radicaux  $HO^\bullet$  produites dans la solution reste la même.

Les résultats présentés ci-dessus sont semblable à ce qui a été observé lors de l'oxydation de l'Acide Yellow 17 par le procédé Fenton (19) et d'autres polluants organiques [18-20]

#### II.5.1.8. Effet de la température

Plusieurs auteurs ont montré l'effet de la température sur le rendement et l'efficacité du procédé Fenton [5, 21, 22] Afin de déterminer l'effet de la température sur la dégradation de l'acide fuchsine, une série d'expériences a été menée en faisant varier la température de 25 à 55°C. Les résultats sont illustrés dans la Figure II-10.



**Figure II-10:** Effet de la température sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$  mM ; pH 3;  $V_{ag}=250$  tr/min).

L'efficacité de dégradation pendant les dix premières minutes d'oxydation a augmentée de 78% à 84,3% ; 94,1 et 99,8 % pour les températures 25°C à 35°C, 45°C et 55°C, respectivement.

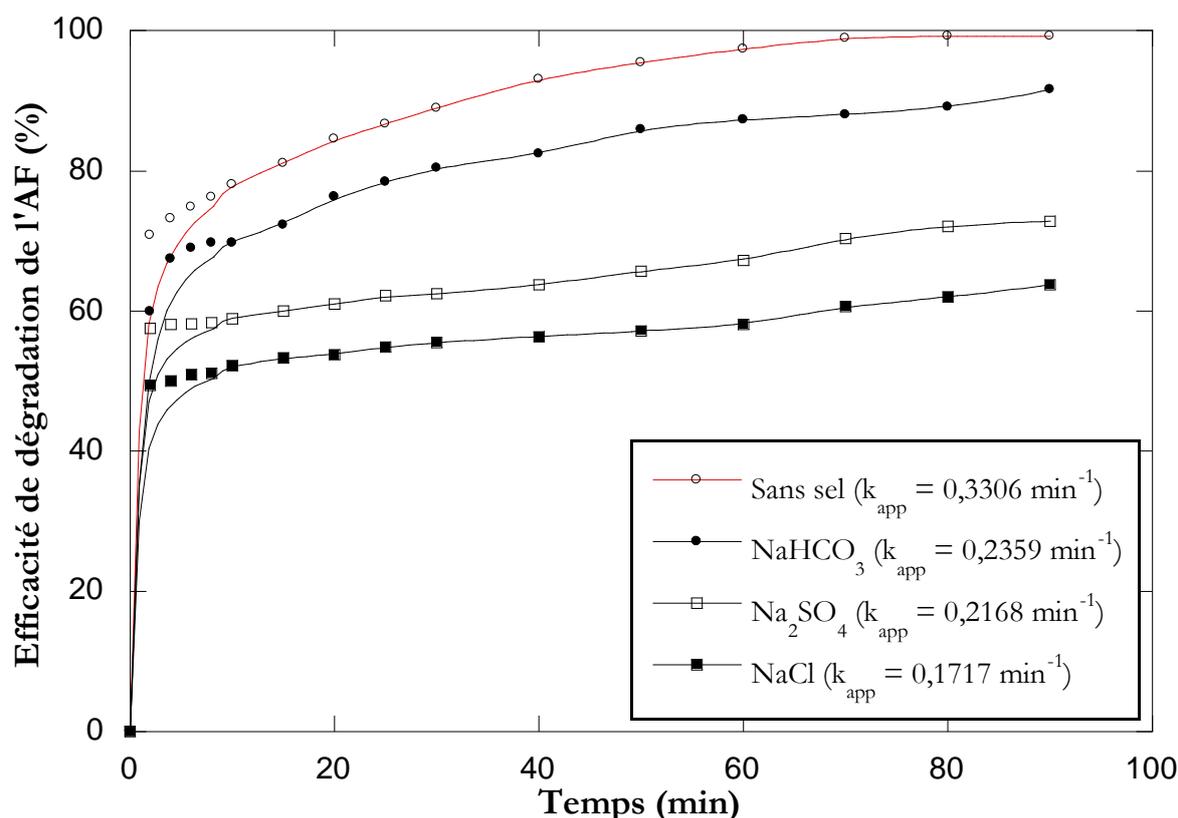
On constate que la température exerce un effet important sur le taux de dégradation de l'AF et que la dégradation est accélérée par une augmentation de la température. En effet l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre les molécules et donc conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation [23].

En outre une température plus élevée augmente la vitesse de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et toute forme de fer ferreux/ferrique, augmentant ainsi le taux de génération d'espèces oxydantes (les radicaux HO $\cdot$ ) et donc améliore le taux de dégradation du colorant.

Une température supérieure à 55 °C n'est pas souhaitable, car elle favorise la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et eau, et par conséquent, l'efficacité d'oxydation diminue [24].

### II.5.1.9. Effet de l'ajout de sels

Dans l'industrie textile, une grande quantité de sels est utilisée dans les processus de coloration. Ces sels et d'autres contaminants naturels de l'eau peuvent affecter le processus de dégradation des eaux usées. Dans la présente étude, différents sels ont été ajoutés tels que NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub> afin d'évaluer leurs effets sur la dégradation de l'acide fuchsine.



**Figure II-11:** Effet de l'ajout de sels sur la dégradation de l'AF par procédé Fenton. (Conditions expérimentales : [AF]<sub>0</sub>=20 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 0,18 mM ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,06 mM ; pH 3; V<sub>ag</sub>=250 tr/min ; T=25±2°C).

Les résultats obtenus (Figure II-11) montrent que la dégradation de l'AF dans l'eau sans sel a été parfaite et la destruction du colorant a été presque complète, contrairement à ce qui a été observé dans les eaux contenant soit NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>. Il semble que l'excès de sel dans l'eau soit un obstacle à l'élimination du colorant par procédé Fenton. Cette inhibition de la dégradation est peut être dû à la complexation de sels avec le fer pour piéger les radicaux hydroxyles.

Pour l'ajout de NaCl, on observe une diminution du pourcentage de dégradation de 99,38% à 68,8%. Cette diminution peut être due au piégeage du radical hydroxyle par l'ion chlorure. La réaction de piégeage des HO<sup>•</sup> par Cl<sup>-</sup> est donnée par les réactions (II-21-II-23) [25].

L'attaque de l'ion chlorure sur le radical hydroxyle peut également conduire à la production de l'ion  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  qui est moins réactif que le radical hydroxyle. La diminution du pourcentage de dégradation peut également être attribuée au fait que lorsque NaCl est ajouté à une solution contenant l'ion ferrique, il en résulte la formation des complexes moins réactifs tels que  $[\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}]$  et  $[\text{Fe}(\text{Cl}_2)]$  [25,26].



De plus, on remarque une diminution du taux de dégradation jusqu'à 72,7% ( $k_{\text{app}} = 0,2168 \text{ min}^{-1}$ ) lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la solution à traiter. Cette diminution est peut être due au fait que les ions sulfate ont la capacité de former des complexes avec les ions ferreux /ferriques comme  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . La formation de ces complexes a réduit le pourcentage de dégradation.

Finalement, les bicarbonates ajoutés ont aussi un effet négatif sur le pourcentage de dégradation. La diminution de l'efficacité de dégradation de l'AF est due au piégeage du radical hydroxyle par l'ion bicarbonate, comme le montre la réaction (II-24). Lorsque l'ion bicarbonate est attaqué par le radical hydroxyle, il forme le radical  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  qui est moins réactifs que le radical hydroxyle.



## II.5.2. Dégradation de l'Acide Fuchsine par procédé photo Fenton

### II.5.2.1. Effet de la longueur d'onde de la lampe UV

Il est évident que la longueur d'onde d'irradiation influe sur le procédé photo-Fenton. Pour cela nous avons irradiés deux solutions colorées à différentes longueurs d'ondes 254 nm et 365 nm sous les mêmes conditions expérimentales:  $[\text{AF}]_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,06 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 0,18 \text{ mM}$  et pH 3. La photodégradation a été suivie par spectrophotomètre UV-visible à différents temps d'irradiations et les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure ci-dessous.

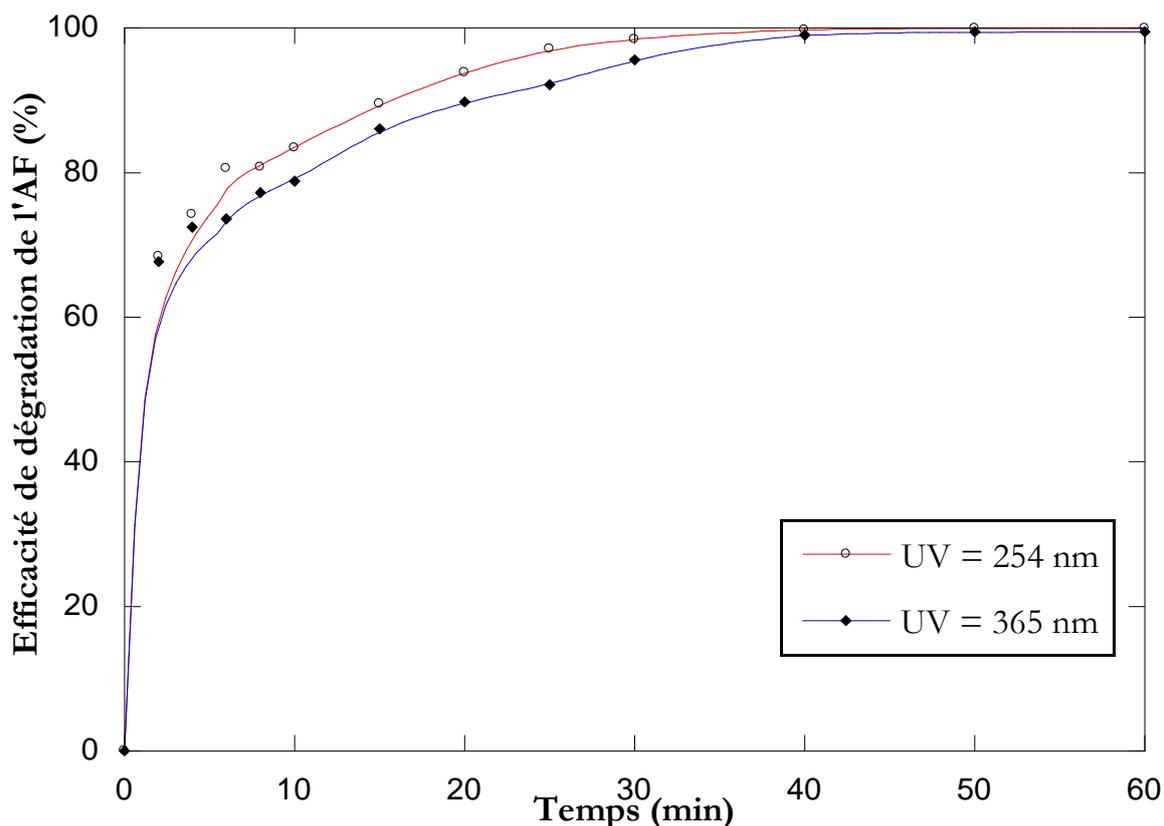


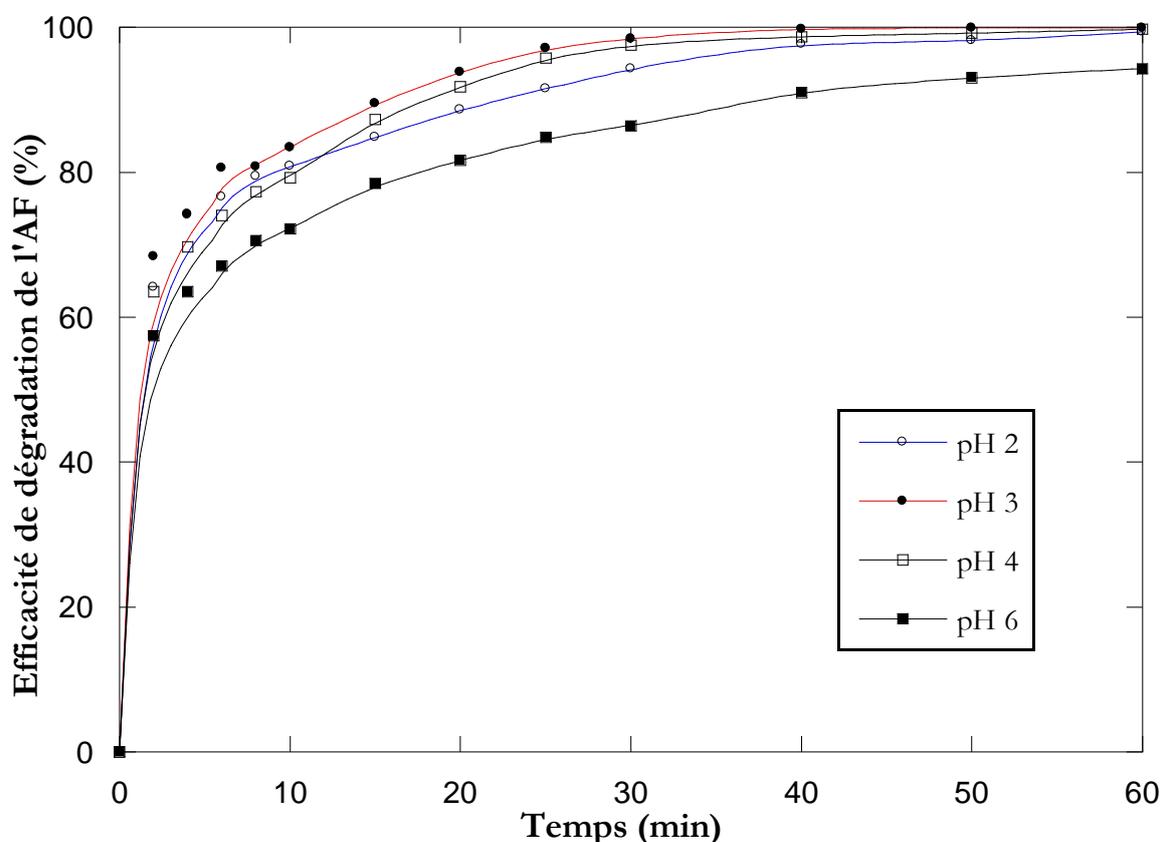
Figure II-12: Effet de la longueur d'onde sur la dégradation de l'AF par procédé photo Fenton.

Les résultats de la Figure II-12 montrent clairement que l'oxydation de l'acide fuchsine est plus rapide par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$  à 254 nm que celui de 365 nm et que le pourcentage de la photodégradation pendant 30 min a diminué de 98,5 % à 95,63%, respectivement. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  provenant de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm et également de la photo réduction du Fer (III) en Fer (II) à cette même longueur d'onde. Par contre à 365 nm, la production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ne peut provenir que d'une seule source: la photo réduction des monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$  en  $\text{Fe}^{+2}$  [27]. Plusieurs études ont montrés aussi que  $\lambda = 365$  nm correspond a une énergie de l'ordre 3,4 eV, cette énergie est supérieur à la largeur de la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV), ce qui permet l'activation du dioxyde de titane dans le domaine de la dégradation photocatalytique [28].

### II.5.2.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre de fonctionnement essentiel dans le système photo Fenton. L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlés par le pH initial de la solution.

Pour élucider l'effet du pH sur la dégradation de l'AF, une série d'expériences a été réalisés à des pH allant de 2 à 6 dans les mêmes conditions que précédemment en présence du rayonnement UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-13.



**Figure II-13:** Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20 \text{ mg/L}$  ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18 \text{ mM}$  ;  $[H_2O_2]_0=0,06\text{mM}$  ;  $V_{ag}=250 \text{ tr/min}$  ;  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).

Nous remarquons d'après cette figure que le meilleur pH pour la dégradation du colorant par le procédé photo Fenton est égal à 3. La vitesse de dégradation du colorant est fortement inhibée à un pH faiblement acide (pH 6). Comme dans le cas du procédé Fenton, l'augmentation du pH diminue l'efficacité du procédé de photo-Fenton. *Kaiqun Wu et al [29]* ont expliqués ce phénomène par la précipitation de fer (II) sous forme  $Fe_2O_3.nH_2O$  à des pH supérieurs à 3. Les rendements d'élimination de l'AF pendant 30 minutes sont de 94,3 ; 98,5 ; 97,5 et 86,4 pour des pH 2, 3, 4 et 6 respectivement.

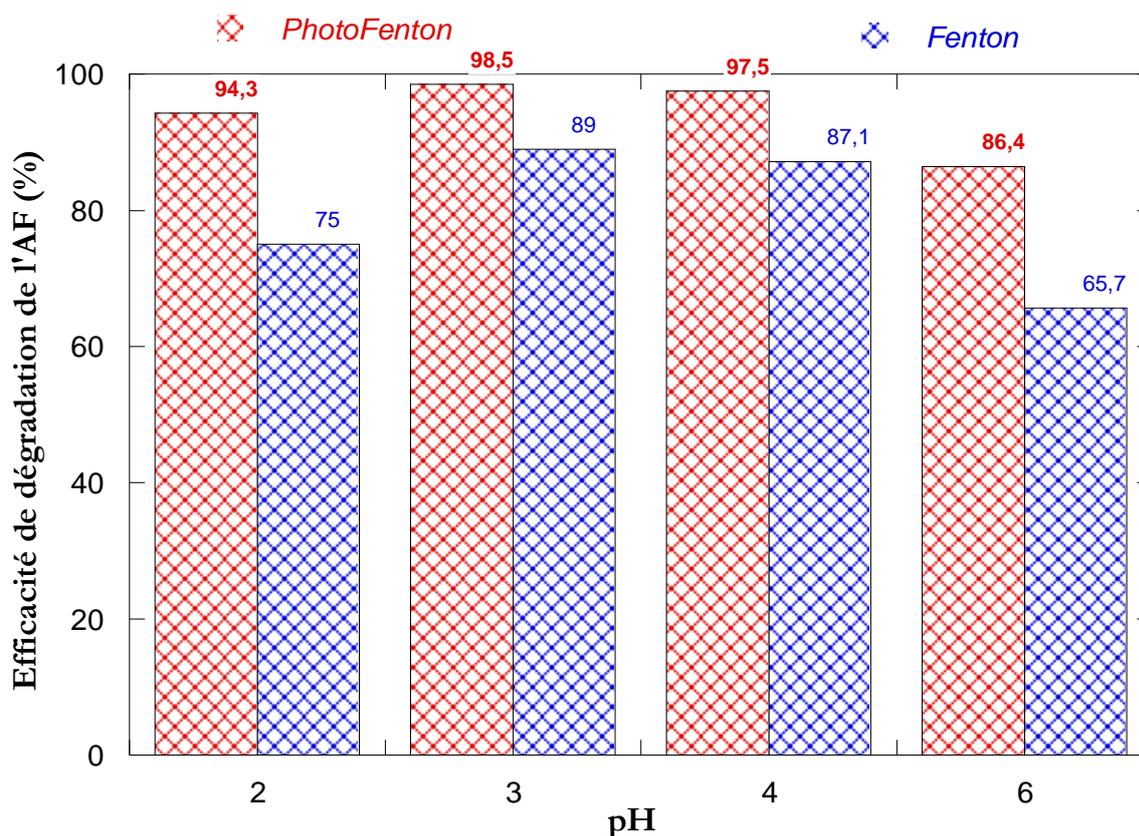


Figure II-14: Pourcentage de dégradation de l'AF par procédé Fenton et photo Fenton à différents pH (pendant 30 min).

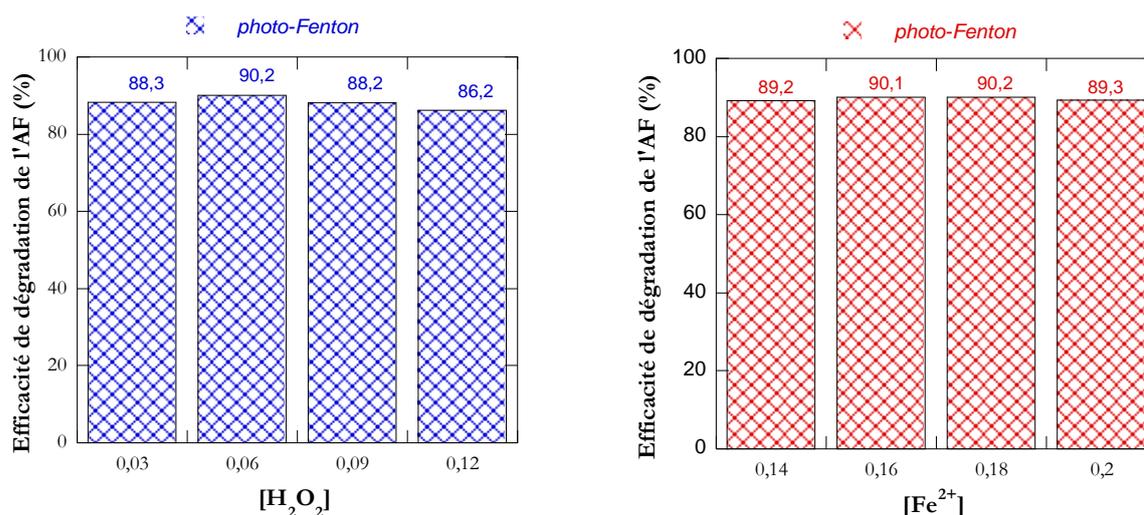
La Figure II-14 montre clairement que le couplage du procédé Fenton avec les irradiations du rayonnement UV (photo Fenton) permet une amélioration importante de la dégradation de l'AF dans toute la gamme du pH étudiée, atteignant sa destruction presque totale (98,5%) après 30 min de traitement (à pH 3). Donc, le temps de réaction est considérablement réduit en comparaison avec le procédé Fenton (90 min). En outre le pH optimal de la dégradation de l'AF reste le même.

L'amélioration du rendement par le procédé photo Fenton est peut être due à la production supplémentaire des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  obtenus lors de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi que la photo réduction du Fer (III) en Fer (II) [27].

### II.5.2.3. Effet de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{2+}$

De nombreuses études ont montrées qu'une irradiation UV améliore de façon remarquable les vitesses d'oxydation des composés organiques par le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [13, 16]. L'efficacité du traitement par le procédé photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , du pH et évidemment de la concentration en polluant.

Dans le but d'examiner l'influence des concentrations de  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  sur le taux de dégradation de l'AF (20 mg/L) par le procédé photo-Fenton (à pH 3), nous avons fait varier la concentration du peroxyde d'hydrogène de 0,03 mM à 0,12 mM avec une concentration en ions ferriques égale à 0,18 mM. De même, la variation des ions ferreux de 0,12 mM à 0,2 mM avec une concentration constante de  $H_2O_2$  égale à 0,06 mM a été étudiée. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure ci-dessous.



**Figure II-15 :** Pourcentage de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton à différentes concentrations de  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  (pendant 20 min).

On note que la meilleure dégradation du colorant par le procédé Fenton combiné avec les irradiations ultraviolettes (90,2 %) est obtenue à  $[Fe^{2+}]_0 = 0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0 = 0,06$  mM au bout de 20 minutes. Au-delà de ces concentrations le taux de dégradation va diminuer ceci est profondément expliqué précédemment.

L'association du rayonnement UV (254 nm) au processus Fenton à augmenter le taux de dégradation. En effet, nous pouvons dire que la disparition du colorant est plus rapide lorsque le système fenton est couplé à la lumière ultraviolette. Cette performance paraît liée à une production des radicaux par des réactions multiples, tels que :

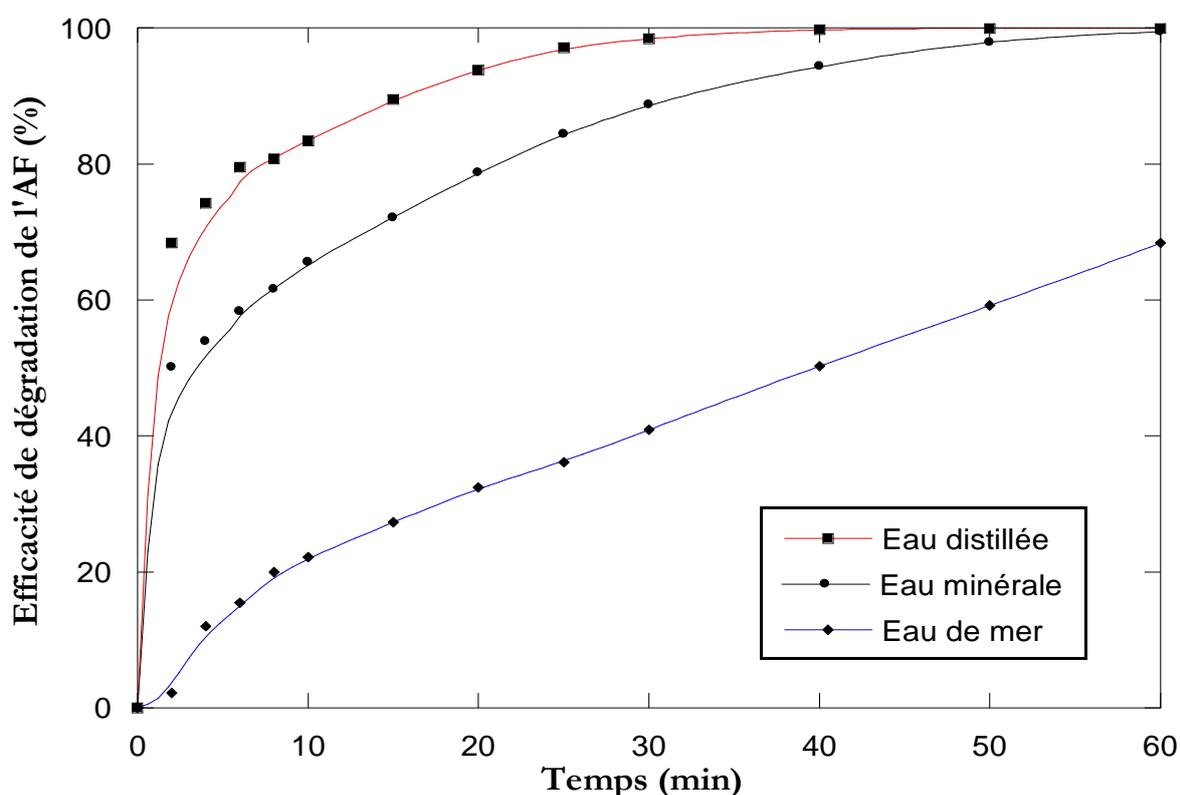
- La photoréduction de Fer (III) à 254 nm qui conduit directement à la libération des  $HO^\bullet$  et à la formation de Fer (II).
- La photolyse de  $H_2O_2$  à cette même longueur d'onde qui génère des radicaux  $HO^\bullet$ .
- La réaction entre le  $H_2O_2$  et Fer (II) qui, en plus de la production des radicaux  $HO^\bullet$  régénère le Fe(III) assurant par la même la production cyclique de ces entités très actives.

#### II.5.2.4. Dégradation de l'AF dans différentes matrices naturelles :

Dans l'industrie textile, une grande quantité de sels est utilisée dans les processus de coloration. Ces sels et d'autres contaminants naturels de l'eau peuvent affecter le processus de dégradation des eaux usées. Plusieurs publications ont fait l'objet d'une étude sur la dégradation de polluants par le procédé photo Fenton mais un nombre limité d'entre eux impliquent l'effet des matrices d'eau. Dans cette étude l'acide fuchsine a été solubilisé dans l'eau de mer et l'eau minérale (IFRI) d'un volume de 200 mL, afin d'évaluer l'effet du milieu naturel sur l'efficacité de la dégradation du colorant par le procédé photo Fenton.

Les principales caractéristiques de cette eau minérale sont :

pH 7,2;  $K^+$ : 2,1 mg/L ;  $Ca^{2+}$ : 99 mg/L ;  $Mg^{2+}$  : 24 mg/ L ;  $Na^+$ : 15,8 mg/ L;  $Cl^-$ : 72 mg/ L ;  $SO_4^{2-}$ : 68 mg/ L ;  $NO_3^-$ : 15 mg/ L ;  $NO_2^-$ : 0,02 mg/ L ;  $HCO_3^-$ : 265 mg/ L, résidus secs à 180°C égale à 380 mg/L. l'eau de mer ayant une salinité d'environ (35 g/L).



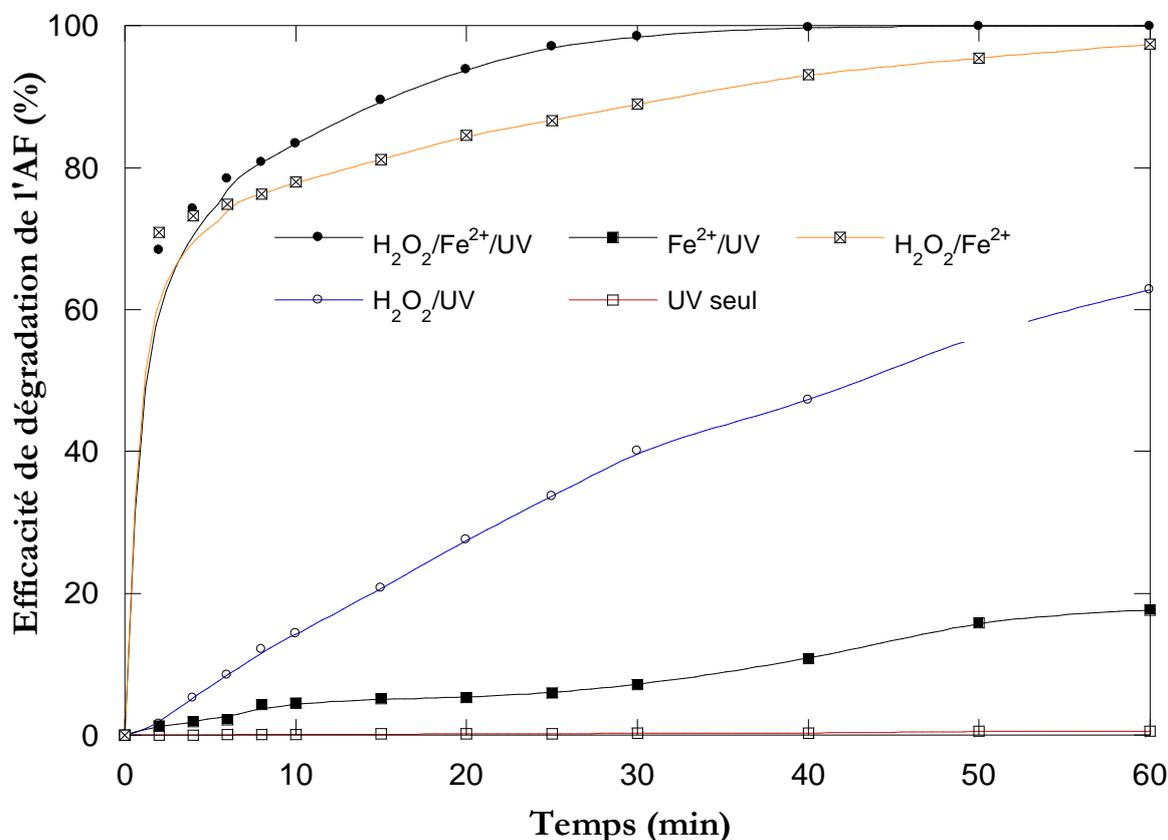
**Figure II-16:** Effet de différentes matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de l'AF par procédé photo Fenton. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$ mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$  mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$  tr/min ;  $\lambda = 254$  nm ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ).

Les résultats obtenus dans la Figure II-16 montrent qu'après 30 min de traitement l'efficacité de dégradation de colorant est d'environ 98,5% dans l'eau distillée, 88,69 % dans l'eau de minérale, alors qu'elle est de 40,91% dans l'eau de mer

Le taux de dégradation de l'acide fuchsine est élevé dans l'eau distillée et l'eau minérale, contrairement à ce qui a été observé dans l'eau de mer. Il semble que l'excès de sel dans l'eau de mer forme un obstacle à l'élimination du colorant par le procédé photo Fenton. Cette inhibition de la dégradation dans les matrices naturelles est peut être due à la complexation de sels avec le fer pour piéger les radicaux hydroxyyles [30].

### II.5.2.5. Comparaison entre différents procédés d'oxydation

Afin d'évaluer le processus le plus adapté à l'oxydation de l'AF, une série de procédés ont été testés, dans les mêmes conditions de pH, de concentration de peroxyde d'hydrogène et concentration de catalyseur ainsi que la concentration de colorant. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-17.



**Figure II-17 :** Comparaison de l'efficacité de dégradation de l'AF par différents procédés d'oxydation. (Conditions expérimentales :  $[AF]_0=20$  mg/L ;  $[Fe^{2+}]_0= 0,18$  mM ;  $[H_2O_2]_0=0,06$ mM ; pH 3 ;  $V_{ag}=250$  tr/min ;  $\lambda = 254$  nm ;  $T=25\pm 2^\circ C$ ).

;

D'après les résultats obtenus, il convient de souligner que le procédé UV seul est incapable d'oxyder l'AF par contre le processus combiné des irradiations UV et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a entraîné une dégradation de l'AF de 62,75 % après 60 minutes de traitement. Le rayonnement UV

provoque donc la division homolytique de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicaux HO<sup>•</sup>. Ces derniers peuvent réagir directement sur la molécule de l'acide fuchsine.

Pour le procédé Fe<sup>2+</sup>/UV le pourcentage d'élimination de l'AF a atteint 17,63 % en 60 minutes d'irradiation. Il apparaît clairement que la dégradation du colorant est légèrement accélérée en associant la lumière au procédé utilisé.

La dégradation de l'AF est plus rapide par le procédé photo fenton, la disparition totale de l'AF est accomplie au bout de 60 minutes d'oxydation. Le taux de dégradation est de 99,92% pour le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup>/ UV (à 254 nm) alors qu'il est de l'ordre de 97,37% pour le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> en absence de rayonnement. Le système de photo Fenton s'avère toujours bien plus efficace que celui de Fenton. L'accélération de la dégradation du colorant par irradiation du réactif de Fenton, peut être attribuée à la production supplémentaire des radicaux HO<sup>•</sup>. Cette production résulte en premier lieu, de la photo réduction des ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux [31,32] :

Réaction de Fenton :

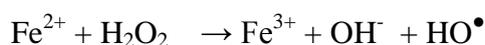
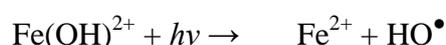


Photo oxydation de Fe(III):



En plus de la production des radicaux HO<sup>•</sup> la photo réduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en initiant ainsi, une nouvelle réaction de Fenton et assurant en même temps le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production des radicaux HO<sup>•</sup> est renforcée.

Nous pouvons conclure que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant :



## CONCLUSION

Les résultats de ce travail montrent que l'élimination de l'acide fuchsine par le procédé fenton et photo fenton dépend de plusieurs facteurs. Pour obtenir une meilleure dégradation, nous avons étudié l'influence de ces paramètres opératoires, et les résultats montrent que :

- L'élimination du colorant par procédé Fenton est maximale à une vitesse d'agitation optimale égale à 250 tr/min.
- La dégradation de l'AF suit une loi du pseudo premier ordre.

- Une efficacité maximale de 99,22% est obtenu pour  $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,18\text{mM}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,06\text{mM}$  sous un pH égale à 3 après 90 min de traitement.
- L'association de la lumière au procédé Fenton accélère la dégradation du colorant et aussi elle permet de réduire le temps de dégradation jusqu'à 30 min.
- Le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$  (à 254 nm) est plus efficace que le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$  (à 365 nm).
- La dégradation du colorant par le procédé photo Fenton dans les eaux naturelles tels que eau de source et l'eau de mer est gênée par la présence des ions inorganiques.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Kormann, C., Bahnemann, D. W., & Hoffmann, M. R. (1988). Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand. *Environmental Science & Technology*, 22(7), 798-806.
- [2] Ghodbane, H., & Hamdaoui, O. (2009). Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(4), 455-461.
- [3] Iida, Y., Yasui, K., Tuziuti, T., & Sivakumar, M. (2005). Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal*, 80(2), 159-164.
- [4] Ghodbane, H., & Hamdaoui, O. (2009). Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation : ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(5), 593-598.
- [5] Bouasla, C., Samar, M. E. H., & Ismail, F. (2010). Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254(1-3), 35-41.
- [6] Modirshahla, N., Behnajady, M. A., & Ghanbary, F. (2007). Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and pigments*, 73(3), 305-310.
- [7] De Laat, J., Le, G. T., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
- [8] Abdullah, M., Low, G. K., & Matthews, R. W. (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17), 6820-6825.
- [9] Kang, N., Lee, D. S., & Yoon, J. (2002). Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, 47(9), 915-924.
- [10] Ghiselli, G., Jardim, W. F., Litter, M. I., & Mansilla, H. D. (2004). Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167(1), 59-67.
- [11] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., & Kettrup, A. (2003). Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 161(1), 87-93.

- [12] Hassan, M. M., & Hawkyard, C. J. (2002). Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology : International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(7), 834-841.
- [13] Chen, R., & Pignatello, J. J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental science & technology*, 31(8), 2399-2406.
- [14] Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 57-71.
- [15] Gulkaya, I., Surucu, G. A., & Dilek, F. B. (2006). Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769.
- [16] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2004). Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and pigments*, 63(3), 315-321.
- [17] Joseph, J. M., Destailats, H., Hung, H. M., & Hoffmann, M. R. (2000). The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes : rate enhancements via Fenton's reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(2), 301-307.
- [18] Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., & Qiao, L. P. (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and pigments*, 74(3), 647-652.
- [19] Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236-244.
- [20] Lou, J. C., & Lee, S. S. (1995). Chemical oxidation of BTX using Fenton's reagent. *Hazardous waste and hazardous materials*, 12(2), 185-193.
- [21] Khan, J., Sayed, M., Ali, F., & Khan, H. M. (2018). Removal of acid yellow 17 dye by Fenton oxidation process. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(4), 507-525.
- [22] Moumeni, O., Hamdaoui, O., Daoui, I., & Amrane, F. (2020). Oxidation study of an azo dye, naphthol blue black, by Fenton and sono-Fenton processes. *Desalination Water Treat*, 205, 412-421.

- [23] Atkins, P. (2000). The elements of physical chemistry, 3<sup>ème</sup> édition, presse de l'Université oxford.
- [24] Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., & Ye, X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 533-539.
- [25] Dong, Y., Chen, J., Li, C., & Zhu, H. (2007). Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of inorganic salts. *Dyes and Pigments*, 73(2), 261-268.
- [26] Buxton, G. V. (1988). V., CL Greenstock, WP Helman and AB Ross,“. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms, Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- [27] Bousnoubra, I., & Djebbar, K. (2017). Etude comparative de la photodégradation du vert de Methyl par divers procédés photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de Master en chimie. Université de constantine.
- [28] Abbad, S., Guergouri, K., & Barillé, R. (2022). Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de TiO<sub>2</sub> préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photo-catalytiques. Mémoire de Master en physique. Université de Oum El Bouaghi.
- [29] Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., & Hidaka, H. (1999). Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 144(1), 77-84.
- [30] Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442.
- [31] Langford, C. H., & Carey, J. H. (1975). The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron (iii) ion, the chloropentaaquoiron (iii) ion, and the  $\mu$ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. *Canadian Journal of Chemistry*, 53(16), 2430-2435.
- [32] Faust, B. C., & Hoigné, J. (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(1), 79-89.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail réalisé au cours de cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancés tels que procédé Fenton et photo Fenton sur la dégradation en milieu aqueux d'un colorant triphénylméthane (l'Acide Fuchsine). La dégradation de ce colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu réactionnel, afin de le dégrader en composés non toxiques, grâce au pouvoir oxydant très élevé des radicaux HO<sup>•</sup>, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis les substances organiques. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces deux procédés pour l'élimination de l'acide fuchsine et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant le taux de dégradation tels que: pH, [AF]<sub>0</sub>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>....etc.

En oxydation et en absence de rayonnement UV, le procédé fenton (Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a permis d'obtenir de résultats satisfaisants dans le processus de dégradation de l'AF. Afin d'obtenir la meilleure efficacité, nous avons étudié l'influence de plusieurs facteurs et les résultats ont montrés que :

- La dégradation de l'AF en présence de Fe<sup>2+</sup> seul et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul est lente et partielle contrairement à ce qui a été observé en présence du système (Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- L'élimination du colorant est maximale à une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min.
- La dégradation suit une loi du pseudo-premier ordre
- Pour ajuster le pH du milieu, l'acide sulfurique est le meilleur choix.
- Le pH 3 correspond à la prédominance de la forme fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et la stabilité de peroxyde d'hydrogène (réaction fenton est favorable).
- Pour une destruction complète et une efficacité maximale 99,22 % au bout de 90 min de traitement, les concentrations optimales le l'oxydant et du catalyseur sont : [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0,18mm et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0,06mm. Au-delà de ces concentrations une diminution de la vitesse de dégradation, ceci est expliqué par l'excès des ions Fe<sup>2+</sup> et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui piège les radicaux hydroxyles HO.
- L'augmentation de la concentration initiale de colorant engendre une diminution de l'efficacité de dégradation.
- L'augmentation de la température dans la gamme étudiée (25-55°C) améliore la cinétique de dégradation.

- L'étude de la dégradation du polluant en présence de quelques substances inorganiques tels que : NaCl , Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> inhibe le pourcentage de dégradation de l'AF.

Le couplage du procédé Fenton avec la lumière UV (photo-fenton) a donné des résultats idéaux pour la dégradation de l'acide fuchsine, où l'élimination était totale du colorant au bout de 30min. Donc cette combinaison a permis de réduire le temps de dégradation.

- En irradiant le milieu par deux différentes longueurs d'ondes, on observe que l'oxydation à 254 nm est plus efficace que celle obtenue à 365 nm. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux HO<sup>•</sup> provenant de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254nm. De plus, le nombre de radicaux HO<sup>•</sup> issu de la photolyse du peroxyde d'hydrogène est plus élevé que celui obtenu par la photo-réduction des ions ferriques à 365 nm via l'espèce monomère Fe(OH)<sup>2+</sup>.
- Les conditions optimales influencent sur la dégradation du colorant [AF]<sub>0</sub>= 20 mg/L tels que : le pH, la concentration de catalyseur et de l'oxydant sont : 3, 0,18 mm et 0,06 mm respectivement dans les deux systèmes testés.
- La dégradation du colorant par le procédé photo fenton dans les eaux naturelles tels que eau de source et l'eau de mer est gênée par la présence des ions inorganiques.
- La comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés montrent que le rendement décroît comme suivant : photo-Fenton > Fenton > UV /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>UV Fe>UV seul

Comme perspectives :

- ✍ *Il serait intéressant de comparer notre étude avec l'oxydation de l'AF assistée par les rayons solaire, d'un point de vue économique et environnemental;*
- ✍ *Il serait également important de récupérer et de recycler le catalyseur à la fin du traitement après la neutralité du milieu ;*
- ✍ *Il sera aussi souhaitable de suivre la demande chimique en oxygène DCO du mélange réactionnel en fonction du temps ;*
- ✍ *Nous proposons d'utiliser une lampe émergente dans la solution coloré afin d'augmenter et d'améliorer l'efficacité de dégradation ;*
- ✍ *Enfin, nous proposons d'étudier la cinétique de dégradation de l'acide fuchsine par le procédé Fenton assisté par micro-ondes.*