

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté de TECHNOLOGIE

Département : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Filière : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : GÉNIE CHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

Application du procédé Fenton à la dégradation du vert de malachite en milieux aqueux

Présenté par : KHIREDDINE Afef

MEKKAOUI Nada

Encadrant : LOUNIS Manel

MCB

Université Badji Mokhtar - Annaba

Jury de Soutenance :

MOUMENI Ouarda	MCA	UBM-Annaba	Président
LOUNIS MANEL	MCB	UBM-Annaba	Encadrant
LAGUEL Selma	MCB	UBM-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

Avant tout, nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord ce travail ne serait pas aussi et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de mademoiselle **M. Lounis** on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous voulons aussi exprimer notre reconnaissance envers les membres du jury, Madame **O. Moumeni** et Madame **S. Laguel**, pour leur présence.*

Nous tenons à remercier chaleureusement tous nos enseignants du département Génie des Procédés pour tout ce qu'ils ont partagé avec nous.

Nous voulons aussi exprimer notre gratitude à toute l'équipe et aux ingénieurs du laboratoire du Génie des Procédés, merci pour vos conseils et votre soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie Ce Travail

A ma Mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

A mon Père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il

M'accorder.

A mes Frères Ramzi, Zinou et Ziad

A ma chère Sœur Marwa

A ma source de joie Mouez

A tous ceux qui me sont chères

Afef

Dédicace

Le devoir de reconnaissance m'oblige à dédicacer cette humble note à tous ceux
qui me sont chers. Ce sont eux à qui je dois ma réussite.

À mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur.

Ma lune et le fil d'espoir qui allumait mon chemin, ma moitié,

Maman.

À celle qui a fait de moi, une femme, source de ma vie, de mon amour et de ma
tendresse, à mon soutien qui a toujours à mes côtés pour soutenir et

m'encourager,

À mon **papa.**

À mes chères sœurs, **Israa, Takwa et Rouaya,**

Pour leur présence constante, leur soutenance inébranlable et leur amour
fraternel, vous avez été mes confidents.

À celui par qui j'ai renforcé mon soutien, et il est devenu une source à laquelle je
pouvais boire pour mon cher frère **Ishak**

A mon meilleur ami **Abir**, ton amitié a été ma lumière et ma force tout au long
de ce voyage. Merci pour votre soutien et votre amour indéfectible. Ce succès est
aussi pour vous

Sans oublier mon binôme **Afef** pour son soutien moral, sa patience et sa
compréhension tout au long de ce projet.

NADA

Résumé

L'industrie textile utilise environ 10 000 types de colorants, dont la plupart sont des substances toxiques, posant un risque pour la santé humaine et la vie aquatique. Environ 15 % de ces colorants se retrouvent dans les rejets liquides déversés dans les rivières, les fleuves et les mers. Ces eaux nécessitent donc un traitement avant leur rejet final, pour des raisons environnementales et légales. Des méthodes de traitement biologique sont utilisées pour éliminer la pollution soluble organique biodégradable de ces effluents. Cependant, il est difficile de dépolluer les rejets contenant des composés organiques non biodégradables sans recourir à des processus d'oxydation. Ces techniques de traitement impliquent une minéralisation partielle ou complète des polluants organiques en utilisant des agents radicalaires très réactifs, notamment les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), à température ambiante, dont le pouvoir oxydant est plus élevé que celui des oxydants conventionnels (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ...etc.). Pour le colorant étudié (VM), il a été démontré que le taux de minéralisation par le procédé Fenton dépend de paramètres expérimentaux tels que la concentration de l'agent oxydant (H_2O_2), les ions ferriques, la concentration initiale en colorant et le pH de la solution.

Mots clé : Procédé d'oxydation avancée, minéralisation, colorant synthétiques, Fenton, radicaux Hydroxyles, traitements des eaux.

Abstract

The textile industry uses approximately 10,000 types of dyes, the majority of which are toxic substances posing a danger to both humans and aquatic life. About 15% of these dyes end up in liquid effluents discharged into rivers, streams, and seas. Consequently, these waters require treatment before their final discharge for environmental and legal reasons. Biological purification processes are applied to these effluents with the aim of eliminating the soluble organic pollution that is biodegradable. However, it is not possible to ensure the purification of effluents containing non-biodegradable organic compounds without resorting to oxidation processes. These treatment techniques lead to partial or complete mineralization of organic pollutants using highly reactive radical intermediates, particularly hydroxyl radicals (HO^{\bullet}), at room temperature, whose oxidizing power exceeds that of conventional oxidants (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ... etc.). In the case of the studied dye (VM), it has been shown that the mineralization rate by the Fenton process depends on experimental parameters such as the concentration of the oxidizing agent (H_2O_2), ferric ions, initial dye concentration, and pH.

Keywords : Advanced oxidation process, mineralization, synthetic dyes, Fenton, hydroxyl radicals, water treatment.

ملخص

تستخدم صناعة النسيج نحو 10 آلاف نوع من الأصباغ، معظمها مواد سامة، وتشكل خطرا على صحة الإنسان والحياة المائية. ويوجد حوالي 15% من هذه الأصباغ في النفايات السائلة الملقاة في الأنهار والبحار. ولذلك فإن هذه المياه تحتاج إلى معالجة قبل تصريفها النهائي لأسباب بيئية وقانونية. وتستخدم طرق المعالجة البيولوجية لإزالة التلوث العضوي القابل للتحلل من هذه النفايات السائلة. ومع ذلك، فمن الصعب تنظيف المخلفات المحتوية على مركبات عضوية غير قابلة للتحلل دون اللجوء إلى عمليات الأكسدة. تشمل تقنيات المعالجة هذه على تمعدن جزئي أو كامل للملوثات العضوية باستخدام عوامل جذرية شديدة التفاعل، ولا سيما جذور الهيدروكسيل (HO^*)، في درجة حرارة الغرفة، والتي تكون قدرتها المؤكسدة أعلى من قدرة المؤكسدات التقليدية (Cl_2 ، ClO_2 ، O_3 ، H_2O_2 ... إلخ). بالنسبة للصبغة المدروسة (VM) فقد تبين أن معدل التمدن بعملية الفنتون يعتمد على عوامل تجريبية مثل تركيز العامل المؤكسد (H_2O_2) وأيونات الحديد والتركيز الأولي للصبغة ودرجة الحموضة للمحلول.

الكلمات المفتاحية: عملية الأكسدة المتقدمة، التمدن، الصبغة الاصطناعية، الفنتون، جذور الهيدروكسيل، معالجات المياه.

Liste des Abréviation

DCO :	Demande Chimique en Oxygène exprimée en mg O ₂ /L de solution
DBO₅ :	Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours.
VM :	Vert de malachite
POA :	Procédé d'oxydation avancée
POP :	Polluant Organique Persistant
HO[•] :	Radical hydroxyle
λ :	Longueur d'onde de la radiation (nm)
pH :	Potentiel d'hydrogène
Pka :	Constante d'ionisation
UV :	Rayonnement ultraviolet
UV-Vis :	Rayonnement Ultraviolet-Visible
A :	Absorbance
λ max :	Longueur d'onde maximale
nm :	Nanomètre
s :	Seconde
g :	Gramme
mg :	Milligramme
L :	Litre
mg/L :	Milligramme par litre
mL :	Millilitre
Mm/L :	Milli Mole par Litre
C :	Concentration
t :	Temps
k :	Constante de vitesse d'oxydation
k_s :	Produit de solubilité
θ :	Température
°C :	Degré Celsius
E⁰ :	Potentiel d'oxydation
V :	Volt
ESH :	Électrode Standard d'Hydrogène
min :	Minute

% : Pourcentage
Ar : Aryle
X : Hétéroatome

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1 :	Colorant azoïque.....	9
Figure I-2 :	Colorant anthraquinonique.....	9
Figure I-3 :	Colorant indigoïdes.....	9
Figure I-4 :	Colorant xanthines.....	10
Figure I-5 :	Les phtalocyanines.....	10
Figure I-6 :	Les colorants nitrés et nitrosés.....	10
Figure I-7 :	Structure des colorants triphénylméthane.....	11
Figure I-8 :	Malachite à l'état brut.....	13
Figure I-9 :	Les caractéristiques du radical hydroxyle HO [•]	16
Figure I-10 :	Les différents procédés d'oxydation avancé.....	19

Chapitre II : Dégradation de Vert de Malachite (VM) dans l'eau par le procédé Fenton

Figure II-1 :	Structure chimique du vert de malachite.....	32
Figure II-2 :	Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de VM.....	33
Figure II-3 :	Préparation de la solution mère de colorant VM.....	35
Figure II-4 :	Le spectre d'absorption de VM en solution aqueuse dans le domaine visible.....	36
Figure II-5 :	Préparation des solutions filles.....	37
Figure II-6 :	Courbe d'étalonnage de VM en phase aqueuse.....	37
Figure II-7 :	Effet du pH sur la cinétique de dégradation du VM par le procédé Fenton	39
Figure II-8 :	Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton à différent pH.....	40
Figure II-9 :	Effet de la concentration initiale du VM sur la cinétique de dégradation de VM.....	41
Figure II-10 :	Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de sa concentration..	42
Figure II-11 :	Effet de la concentration initiale en [Fe ²⁺] sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton	43
Figure II-12 :	Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de [Fe ²⁺].....	44
Figure II-13 :	Effet de concentration initiale en [H ₂ O ₂] sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton	45
Figure II-14 :	Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de [H ₂ O ₂].....	46
Figure II-15 :	Effet de température du milieu sur la cinétique de dégradation de VM	47
Figure II-16 :	Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de température.....	47

Figure II-17 : Effet de Fe^{3+} et Fe^{2+} sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton.....48

Figure II-18 : Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en présence des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} 49

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	16
Tableau I-2 : Constantes de vitesse de la réaction du radical HO [•] avec les composés organiques en milieu aqueux	18
Tableau I-3 : Réactions pouvant intervenir dans le procédé fenton et leur constantes cinétiques	22

Chapitre II : Etude Expérimentale

Tableau II-1 : Les différentes propriétés physico-chimiques du vert de malachite.....	32
Tableau II-2 : Matériel utilisés dans le traitement de VM par le procédé Fenton.....	33
Tableau II-3 : Produits chimiques employés dans le traitement de VM par le procédé Fenton.....	34

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement.....	i
Dédicaces.....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
ملخص.....	vi
Liste des Abréviation.....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xii
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
<i>CHAPITRE I : Etude bibliographique</i>	5
I-1 Introduction.....	5
I-2 Généralité sur la pollution.....	6
I-2-1 Types de pollution.....	6
I-2-1-1 les pollutions d'origine naturelle.....	6
I-2-1-2 les pollutions résultant des activités humaines.....	6
I-2-2 Les polluants présents dans l'eau.....	6
I-2-2-1 Les sels minéraux.....	6
I-2-2-2 Les acides et les alcalins.....	6
I-2-2-3 Les matières organiques.....	7
I-2-2-4 Les matières inhibitrice.....	7
I-2-2-5 Les matières colorantes.....	7
I-3 Les colorants.....	7
I-3-1 Historique.....	7
I-3-2 La définition.....	8
I-3-3 Les types des colorants.....	8
I-3-3-1 Les colorants naturelles.....	8
I-3-3-2 Les colorants synthétiques.....	8
I-3-3 Classification des colorants.....	8
I-3-3-1 Classification chimique.....	8
a) Les colorants azoïques.....	8
b) Les colorants anthraquinoniques.....	9
c) Les colorants indigoïdes.....	9
d) Les colorantes xanthines.....	10
e) Les phtalocyanines.....	10

f) Les colorants nitrés et nitrosés	10
g) Les colorants triphénylméthanes	11
I-3-3-2 Classification tinctoriale	11
a) Les colorants acides ou anioniques	11
b) Les colorants basiques ou cationiques	11
c) Les colorants de cuve	11
d) Les colorants directs	12
e) Les colorants à mordants	12
I-3-4 Les colorants et leurs impact environnementaux	12
I-3-5 Toxicité des colorants	12
I-3-6 Vert de malachite (VM)	13
I-36-1 Utilisation du vert de malachite :	13
I-3-6-2 Toxicité du vert de malachite	14
I-3-7 Procédés de Traitement des effluents chargés en colorants	14
I-4 Procédé d'oxydation avancée	15
I-4-1 Définition et principe de base	15
I-4-2 Utilisation des Procédés d'Oxydations avancées	16
I-4-3 Les Radicaux hydroxyles	16
I-4-3-1 Description et caractéristiques de HO [•]	16
I-4-3-2 Réactivité des radicaux hydroxyles	17
I-4-3-3 Constantes cinétiques de réactions entre les HO [•] et composés organiques	18
I-4-4 Classification du procédé d'oxydation avancée	18
I-4-5 Les différents procédés d'oxydation avancée	19
I-4-5-1 Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène	19
I-4-5-2 Procédés électrochimiques	19
I-4-5-3 Procédé d'oxydation sono-chimique	20
I-5 Procédé Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	20
I-5-1 Historique	20
I-5-2 Principe	20
I-5-3 Mécanismes réactionnels du système Fenton	21
I-5-4 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	23
I-5-5 Avantages et inconvénients du procédé Fenton	23
I-6 Conclusion	24
I-7 Références bibliographiques	26
CHAPITRE II: Dégradation de Vert de Malachite (VM) dans l'eau par le procédé Fenton	31
II-1 Introduction	31
II-2 Polluant Modèle	31

II-2-1 Structure chimique	32
II-3 Matériel et réactifs	32
II-3-1 Matériel :	32
II-3-2 Dispositif expérimental :	33
II-3-3 Réactifs :	33
II-4 Méthodes	34
II-4-1 Préparation des solutions	34
II-4-2 Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)	35
II-4-3 Dosage du colorant	36
II-4-4 Courbe d'étalonnage	36
II-4-5 Dosage de peroxyde d'hydrogène H₂O₂	37
II-5 Oxydation du vert de malachite par le procédé Fenton	38
II-6 Résultats et discussion	38
II-6-1 Effet de pH	39
II-6-2 Effet de la concentration initiale en Vert de malachite [VM] :	41
II-6-3 Effet de la concentration des ions Fe(II)	43
II-6-4 Effet de concentration initiale du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)	45
II-6-5 Effet de température	46
II-6-6 Effet du catalyseur	48
II-7 Conclusions	49
II- 8 Référence bibliographiques	51
Conclusion générale	54

Introduction générale

L'eau est un élément essentiel à la vie en raison de son rôle crucial dans les différentes activités biologiques et chimiques qui assurent la survie des plantes et des animaux [1]. En effet, 97 % de cette eau, constitutive des mers et océans, est salée. Une grande portion du reste fait partie des glaciers, des régions polaires et des eaux souterraines. Ainsi, seulement 1 % de la masse de l'eau terrestre, peut être utilisée immédiatement par l'homme pour sa consommation et ses activités [2]. Cependant, l'agriculture et l'industrie engendre une pression sur les réserves d'eau douce [3]. On peut en déduire que la question de la pollution de l'eau causée par les composés organiques, les opérations industrielles, les pratiques agricoles et les activités urbaines constitue un problème mondial important, avec un accent particulier sur les polluants organiques persistants (POP) [4], qui posent de graves problèmes de santé. En raison de leur toxicité et du danger potentiel pour les organismes vivants, y compris les humains.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [5]. La plupart des colorants sont difficiles à dégrader en raison de leurs structures aryles complexes et stables. La contamination de l'environnement par les polluants des colorants devient un problème majeur partout dans le monde [6]. Par conséquent, la nécessité d'un traitement efficace de ces contaminants est impérative.

Au cours des dernières années, les méthodes chimiques et physiques conventionnelles ont été les principales techniques pour éliminer les polluants colorants des eaux usées, telles que l'adsorption à l'aide de charbon actif, la coagulation par des agents chimiques, l'osmose inverse, l'oxydation de l'ozone et l'oxydation de l'hypochlorite. Cependant, ces méthodes sont généralement non destructives, inefficaces, coûteuses et entraînent la production d'une pollution secondaire [6]. Il est nécessaire de développer des technologies nouvelles et rentables pour traiter les eaux usées des colorants.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [7]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou

en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire HO[•] par différentes techniques [8].

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène: H₂O₂/Fe²⁺ (réactif de Fenton), O₃/HO⁻ (ozonation), O₃/H₂O₂ (peroxonation)...etc, des procédés photochimiques: H₂O₂/UV (photolyse de H₂O₂), O₃/UV, H₂O₂/Fe²⁺/UV (photo-Fenton ou photocatalyse homogène), TiO₂/UV (photocatalyse hétérogène); des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton); des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide) [9].

Parmi ces différents procédés, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à Le procédé Fenton, il repose sur la formation d'entités radicalaires hautement réactives et non sélectives telles que les radicaux HO[•], qui a un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux par couplages oxydatifs de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le Fer (Fe⁺²/Fe⁺³) [10].

Le vert de malachite est un colorant important et largement utilisé dans l'industrie textile. S'il est rejeté directement dans les cours d'eau, il affectera la vie aquatique et aura des effets néfastes sur le foie, les branchies, les reins, l'intestin, les gonades et les cellules gonadotrophiques hypophysaires de la victime [6]. Son élimination des eaux usées est donc importante.

L'objectif de ce travail est de démontrer l'efficacité du procédé d'oxydation avancé « Fenton », (Fe²⁺/H₂O₂), pour l'élimination et la dégradation de la solution aqueuse du vert de malachite. L'effet de réactif a été discuté et les paramètres de réaction dans le système Fenton ont été évalués, tels que la concentration initiale de colorant, de peroxyde d'hydrogène, le pH...etc.

Ce mémoire est présenté en deux chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur :

- La pollution, les colorants et leurs impacts sur l'environnement et l'être humain, le vert de malachite et son utilisation et son toxicité et une revue sur les techniques conventionnelles de traitement des eaux colorés.
- Les méthodes d'oxydation avancée (POA) en général et le procédé Fenton en particulier.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Cette partie décrira les méthodes d'analyse employées au cours de cette étude, elle étudiera les facteurs influençant la dégradation du colorant Vert de malachite par le procédé Fenton et déterminera les conditions optimales.

Références bibliographiques

- [1] Z. Kiliç, Water Pollution : Causes, Negative Effects and Prevention Methods, Istanbul Sabahattin Zaim Univ. J. Inst. Sci. Technol, 2021,3, 129–132.
- [2] S. Fassi, Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse Doctorat, Chimie Analytique et Environnement, Université Constantine, 28 mai 2014.
- [3] S. Bagheri, A. TermehYousefi, Do, T.-O, Photocatalytic Pathway toward Degradation of Environmental Pharmaceutical Pollutants: Structure, Kinetics and Mechanism Approach, Catal, Sci, Technol, 2017, 7, 4548–4569.
- [4] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical Advanced Oxidation Processes, A Review on Their Application to Synthetic and Real Wastewaters, Appl, Catal, B Environ, 2017, 202, 217–261.
- [5] M. Daoud, O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement : adsorption d'un colorant de textile, Journal Energies Renouvelables, 2014,8, 155-162.
- [6] B. Cuiping, X. Wenshengb, F. Dexin, Xian. Mo, G. Donb, G. Zhongxue, Z. Yanshuic , Décoloration efficace du vert malachite dans la réaction de Fenton catalysée par le complexe [Fe (III) -salen] Cl , Journal de génie chimique Tomes 215-216, 15 janvier 201 ,pages227-234.
- [7] R. Golich and D. Bahnemann, Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG, Switzerland, pp. 137 – 148, 1997.
- [8] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, Vol. 53, pp. 51 – 59, 1999.

[9] N. Bouanimba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photo-catalytique de quatre colorants : impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photo-catalytique de TiO₂, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014, 204 p.

[10] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, 2008.

CHAPITRE I
Etude bibliographique

I-1 Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [1]. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration et la pollution des eaux [2], La production mondiale de colorants synthétiques organiques est estimée à 700 000 tonnes, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3-4].

Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années [5]. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement.

Il existe des techniques classiques de traitement des eaux polluées tels que les méthodes physiques, chimiques et biologiques, la plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants, soit ils les concentrent, soit ils les transfèrent vers un autre état physique ce qui ne résout pas le problème [6]. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques.

Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [7], qui pourront par la suite subir un traitement biologique [8] ou les minéraliser totalement [9].

I-2 Généralité sur la pollution

I-2-1 Types de pollution

On peut utiliser divers critères pour classer la pollution, notamment en fonction de son origine, de la nature des polluants et des impacts sur la santé publique et l'écosystème des cours d'eau et des lacs. On peut distinguer deux types de pollution [10]:

I-2-1-1 Les pollutions d'origine naturelle

Parmi les pollutions d'origine naturelle, on peut distinguer deux types : la pollution physique et la pollution biologique/biochimique. La pollution physique est due au piégeage de petits éléments minéraux comme le sable fin, le limon et l'argile lors de fortes pluies ou inondations. Quant à la pollution biologique et biochimique, elle provient des déchets organiques des êtres vivants, tels que les feuilles, les fruits, les plumes ou les cheveux, ainsi que des composés chimiques sécrétés lors de processus métaboliques. Ces déchets peuvent se retrouver dans les cours d'eau ou les cycles aquifères après avoir subi des modifications physiques, chimiques ou biologiques [11].

I-2-1-2 Les pollutions résultant des activités humaines

Rejets de matières inertes ou en suspension fermentées : Il s'agit de rejets d'eaux de lavage provenant de l'exploitation de minéraux ou de minerais, ou de rejets d'eaux de séparation par flottation (charbon d'évier par exemple), qui contiennent des matières inertes en suspension. De nature majoritairement minérale qui nécessite une thérapie physique. Mais certaines eaux usées organiques, eaux usées domestiques et urbaines, eaux industrielles issues des industries agroalimentaires, des industries du cuir et de la petite maroquinerie, des industries textiles, etc. Ils contiennent une suspension hautement fermentescible qui nécessite un traitement biologique pour compenser le développement microbien intense et l'épuisement de l'oxygène [11].

I-2-2 Les polluants présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

I-2-2-1 Les sels minéraux

Ces éléments incarnent à la fois les personnes touchées et les effets biologiques des polluants principaux. Ils compromettent la qualité des eaux de surface pour la consommation humaine et peuvent même entraver leurs usages industriels en cas de concentration élevée [12].

I-2-2-2 Les acides et les alcalins

Évincés par l'industrie chimique et d'autres sites industriels, ces contaminants sont nuisibles non seulement pour les loisirs aquatiques (natation, pêche, navigation de plaisance), mais aussi

pour la faune aquatique. Un pH compris entre 4,5 et 9,5 est généralement considéré comme essentiel à la survie des poissons. De plus, la présence de ces polluants perturbe le fonctionnement des stations d'épuration. [13]

I-2-2-3 Les matières organiques

Tous ces déchets carbonés, tels que la cellulose des papeteries, le sucre et le lactosérum de l'industrie agroalimentaire, sont préférés par les micro-organismes aquatiques, contrairement aux substances en suspension. Cela entraîne leur reproduction, épuisant ainsi l'oxygène dans l'environnement aquatique et causant la mort de la vie aquatique. En l'absence d'oxygène, les micro-organismes se tournent vers les sulfates dissous (SO_4^{2-}), les réduisant en sulfures, ce qui libère du sulfure d'hydrogène et produit une odeur d'œuf pourri. [13]

I-2-2-4 Les matières inhibitrice

Les daphnies (zooplancton) ont été affectées négativement par différents agents toxiques tels que les métaux (mercure et plomb), les pesticides organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les matières inhibitrices représentent le danger potentiel d'effets toxiques immédiats ou à long terme par accumulation dans les chaînes alimentaires, ainsi que le risque de développement de cancers. [13]

I-2-2-5 Les matières colorantes

Leur libération dans l'eau, même à de faibles concentrations, a un effet significatif. Cela altère la clarté et la luminosité de l'environnement aquatique. De plus, cela ralentit l'action de la chlorophylle, réduit la production d'oxygène et favorise le développement de conditions anaérobies. [14]

I-3 Les colorants

I-3-1 Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [15].

I-3-2 Définition

On appelle couleur propre d'un corps, la propriété qu'il possède d'absorber une partie des rayons colorés du spectre et de laisser traverser les autres, s'il est transparent, ou de les réfléchir, s'il est opaque. Les matières colorantes absorbent certains rayonnements lumineux dans le spectre visible, ce qui produit la couleur. Cela est dû à des groupes d'atomes appelés chromophores présents dans la molécule colorante, tandis que les groupes auxochromes peuvent intensifier ou modifier la couleur. [16]

I-3-3 Les types des colorants

IL existe deux principales catégories de colorants : les colorants naturels, qui sont extraits de matières minérales ou organiques, et les colorants synthétiques produits par des procédés chimiques.

I-3-3-1 Les colorants naturelles

Les colorants sont des additifs utilisés pour changer la couleur des produits alimentaires, que ce soit dans leur masse ou en surface. Les colorants naturels proviennent principalement des lichens, des champignons et des plantes. Les lichens fournissent des teintes rouges et brunes, mais leur croissance lente limite leur récolte en grande quantité. Les champignons offrent des nuances de roux, gris et brun, bien que leur croissance lente diminue leur capacité à produire des colorants. En revanche, les plantes offrent une grande variété de couleurs, avec une prédominance des teintes jaunes. [17]

I-3-3-2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques, souvent appelés colorants de goudron de houille, sont fabriqués à partir de composés comme le benzène, dérivé de la distillation du charbon. Ces matières premières subissent une série de procédés chimiques pour produire des intermédiaires, impliquant généralement le remplacement d'atomes d'hydrogène par des éléments ou des radicaux spécifiques. [18]

I-3-3 Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ou selon le domaine d'application. [19]

I-3-3-1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se définissent par la présence du groupe fonctionnel azo ($-N=N-$), qui relie deux groupes alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (symétrique ou dissymétrique).

Ces structures, généralement basées sur le squelette de l'azobenzène, consistent en des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

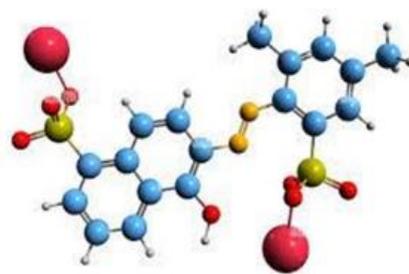


Figure I-1 : Colorant azoïque [20]

b) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques occupent une place significative sur le marché des colorants, juste après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, met en évidence un chromophore constitué d'un noyau qu'ionique, auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino.

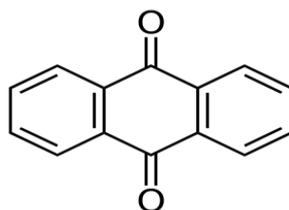


Figure I-2 : Colorant anthraquinonique [21]

c) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont ainsi nommés car ils sont dérivés de l'indigo. Parmi eux, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo produisent des effets hypochromes significatifs, ce qui signifie qu'ils déplacent la longueur d'onde de la lumière absorbée vers des valeurs plus courtes, et donc des coloris allant de l'orange au turquoise.

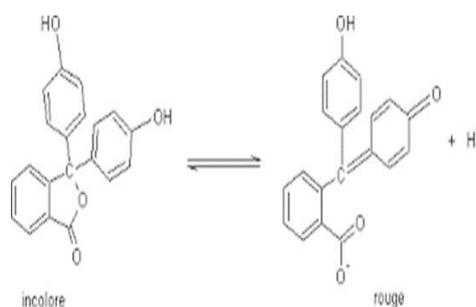
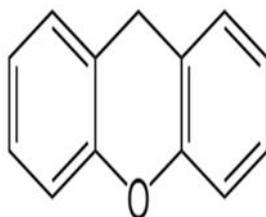


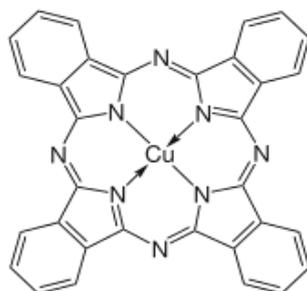
Figure I-3 : Colorant indigoïdes [22]

d) Les colorantes xanthines

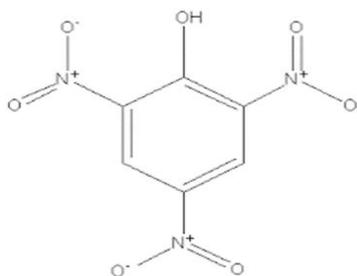
Les colorantes xanthines, parmi lesquels on trouve la fluorescéine, se distinguent par leur fluorescence intense. Bien qu'ils ne soient pas largement employés comme agents de teinture, leur utilisation est bien établie en tant que marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs pour suivre le cours des rivières souterraines, des déversements, et autres flux similaires.

**Figure I-4** : Colorant xanthines [23]**e) Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines présentent une structure complexe centrée autour de l'atome de cuivre. Les colorants de cette famille sont synthétisés par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (tel que le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, ...etc.).

**Figure I-5** : Les phtalocyanines [24]**f) Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés, bien que peu nombreux et anciens, demeurent en usage en raison de leur prix abordable, attribuable à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) positionné ortho par rapport à un groupe électro donneur tel qu'un hydroxyle ou un groupe amine.

**Figure I-6** : Les colorants nitrés et nitrosés [25]

g) Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux dont dérivent toute une série de matières colorantes.

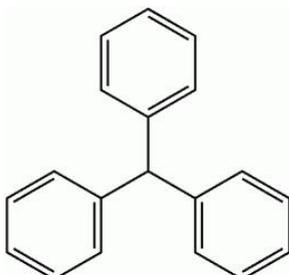


Figure I.7 : Structure des colorants triphénylméthanés [26]

I-3-3-2 Classification tinctoriale

La classification chimique est utile pour les fabricants de matières colorantes, mais les teinturiers préfèrent une classification basée sur les domaines d'application. Cela leur permet de connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation [19].

a) Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides, également connus sous le nom de colorants anioniques, se caractérisent par leur haute solubilité dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylate. Ils sont utilisés pour teindre les fibres animales telles que la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées comme le nylon et le polyamide, dans des bains légèrement acides.

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, aussi appelés cationiques, sont caractérisés par leurs ions positifs et leurs nuances vives. Constitués de molécules volumineuses, ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une forte affinité pour la laine et la soie, et peuvent être utilisés sur le coton, bien que leur solidité sur ces fibres soit généralement faible.

c) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Connu pour leur résistance élevée aux agents de dégradation tels que le lavage et les rayons solaires, ces colorants sont largement utilisés sur des

fibres telles que le coton, le lin et la rayonne, notamment pour la teinture des articles en jean ou denim à l'aide de l'indigo.

d) Les colorants directs

Les colorants directs possèdent des charges positives ou négatives, ou ont la capacité de former de telles charges, attirées électrostatiquement par les charges des fibres. Ils se caractérisent par leur affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, sans nécessité d'application de mordant, du fait de la structure plane de leur molécule.

e) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement 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.

I-3-4 Les colorants et leurs impact environnementaux

De nombreux colorants restent visibles dans l'eau même à des concentrations très faibles, inférieures à 1 mg/L. Par conséquent, ils contribuent aux problèmes de pollution en générant une quantité importante d'eaux usées contenant des résidus de colorants. Le rejet de ces eaux résiduaire dans les écosystèmes constitue une source importante de pollution, d'eutrophisation, sous-oxygénation [27] et de perturbation esthétique de la vie aquatique. De plus, il présente un danger potentiel de bioaccumulation, pouvant affecter les humains par le biais de la chaîne alimentaire [15].

I-3-5 Toxicité des colorants

Plusieurs études ont analysé la toxicité des différents types de colorants, examinant leur effet sur la mortalité, la mutagénicité et le potentiel cancérigène. Ces recherches ont porté sur divers organismes, des organismes aquatiques tels que les poissons, les algues et les bactéries, aux mammifères. Des travaux ont également évalué l'impact des colorants sur l'activité bactérienne dans les systèmes de traitement des eaux usées. Des études ont révélé que les colorants basiques, en particulier ceux de la famille des triphénylméthanés, étaient les plus toxiques pour les algues, [28] selon des tests de mortalité effectués sur 3000 colorants commerciaux. Concernant les mammifères, seuls 1% des 4461 colorants commerciaux étudiés ont présenté des valeurs de DL50 inférieures à 250 mg/kg de poids corporel chez les rats, indiquant une faible probabilité de mortalité humaine due à la toxicité aiguë des colorants. Cependant, certains colorants dispersés peuvent provoquer des réactions allergiques et dermatologiques. De plus, l'exposition des travailleurs de l'industrie textile aux colorants azoïques a été associée à une augmentation du nombre de cancers de la vessie, soulignant la nécessité de sensibiliser à l'utilisation prudente de certains colorants [29-30].

I-3-6 Vert de malachite (VM)

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [31].

Le vert malachite est un colorant de type cationique, appartient à la classe des colorants triphénylméthanes, il s'agit d'un solide cristallin vert foncé préparé en condensant une partie de benzaldéhyde avec deux parties de diméthylaniline en présence d'acide sulfurique concentré ou de chlorure de zinc.

Le vert de malachite est disponible sous un certain nombre de formes, principalement sous forme de sel d'oxalate ou de chlorhydrate dans une solution à au moins 50% sous forme d'un mélange de sels d'acétate [32].



Figure I.8 : Malachite à l'état brut [33]

I-3-6-1 Utilisation du vert de malachite :

Le vert de malachite est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton [34]. Il a été largement utilisé partout dans le monde comme :

- Fongicide et éctoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons [35-36].
- Antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [37].
- Agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [38].
- Désinfectant médical [38].
- Indicateur coloré de pH en chimie.
- La solution aqueuse du vert de Malachite a un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol.

I-3-6-2 Toxicité du vert de malachite

En 1992, au Canada, il a été montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. Le colorant, qui est libéré en milieu aquatique sans traitement, inhibe le développement des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [39].

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [37].
- Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [38].
- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [39].

I-3-7 Procédés de Traitement des effluents chargés en colorants

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : [40]

➤ Méthodes biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par l'intermédiaire des microorganismes, on trouve deux types de traitement :

- Traitement aérobie : en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc... [41].
- Traitement anaérobie : À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [42], de l'azote, du soufre [41].

➤ Méthodes physiques

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la

floculation et l'adsorption sur charbon actif. Mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre [19].

➤ Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des déchets organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec les oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [43].

I-4 Procédé d'oxydation avancée

I-4-1 Définition et principe de base

Les POA sont des processus de traitement de l'eau à température proches de la température ambiante qui impliquent la génération de radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [44].

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques. L'inconvénient de certaines de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés [45].

Un objectif de l'épuration des eaux usées au moyen des méthodes POA est la réduction des contaminants chimiques et de leur toxicité à un point tel que les eaux usées épurées peuvent être réintroduites dans les cours d'eau récepteurs ou, au moins, dans un traitement des eaux usées conventionnel [46].

I-4-2 Utilisation des Procédés d'Oxydations avancées

Les POA sont utilisés [47]:

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

I-4-3 Les Radicaux hydroxyles

I-4-3-1 Description et caractéristiques de HO[•]

Le radical hydroxyle (HO[•]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ sec). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de E°= 2,81 V/ESH. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [48].

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux. [49]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ES.H)
HO [•]	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO [•] ₂	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Les principales caractéristiques du radical HO[•] sont regroupées dans la figure I-9.

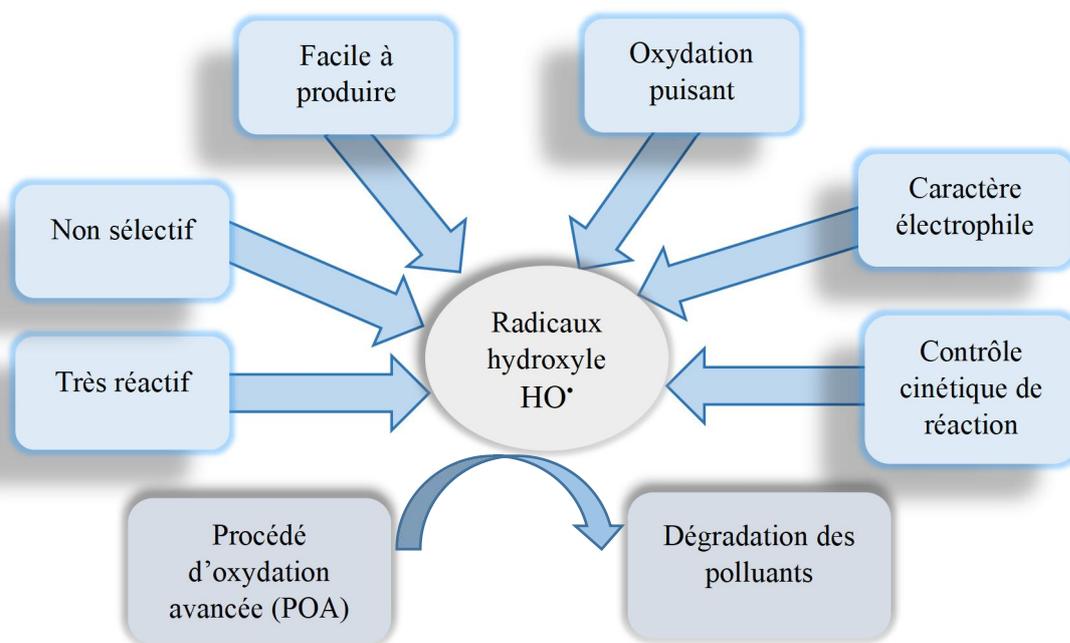


Figure I-9 : Les caractéristiques du radical hydroxyle HO• [50]

I-4-3-2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [51].

Selon la structure du composé organique, en présence du radical (HO•), ce dernier peut réagir avec les composés insaturés : éthyléniques et aromatiques, plus rapidement (les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 à 10^{10} L.mol⁻¹. s⁻¹) qu'avec les composés aliphatiques [52-53].

D'autre part, les HO• peuvent agir sur les composés organiques suivant un processus assez complexe impliquant la transformation chimique des polluants selon trois mécanismes différents [53] :

1. Réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène :

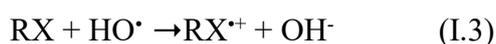
Elle se fait par arrachement d'atomes d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées :



2. Réaction d'addition électrophile sur une liaison insaturée :



3v. Réaction de transfert d'électron :



I-4-3-3 Constantes cinétiques de réactions entre les HO[•] et composés organiques

Les radicaux hydroxyles sont des espèces extraordinairement réactives, qui attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de $10^6 - 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹. La polyvalence des POA est également renforcée par le fait qu'elles offrent différentes voies possibles de production de radicaux hydroxyles, permettant ainsi un meilleur respect des exigences spécifiques du traitement. [46]

Tableau I.2 : Constantes de vitesse de la réaction du radical HO[•] avec les composés organiques en milieu aqueux [54]

Composés organiques	$k_{HO^{\bullet}}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Méthane	11×10^7
Méthanol	97×10^7
Méthylamine	420×10^7
Butanol	$4,6 \times 10^9$
Acide oxalique	$0,014 \times 10^8$
Benzène	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$
Toluène	$7,8 \times 10^9$
Phénol	14×10^9
Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$

I-4-4 Classification du procédé d'oxydation avancée

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : [55]

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂/Fe²⁺ et H₂O₂/O₃),
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H₂O₂/UV, O₃/UV et Fe²⁺/H₂O₂/UV ; TiO₂/UV),
- Les procédés d'oxydation sonochimique,
- Les procédés d'oxydation électrochimique.

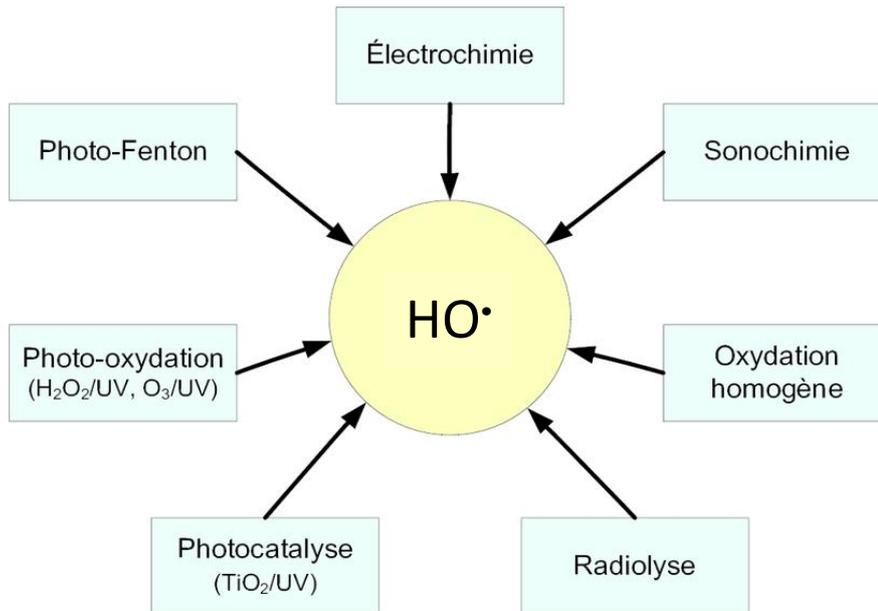


Figure I-10 : Les différents procédés d'oxydation avancée.

La classification des types de l'oxydation avancée est basée sur les facteurs suivants : [56]

- La nature de l'activation de la formation des radicaux hydroxyles qui peut être catalytique, électrochimique ou photochimique.
- Type d'oxydant utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène) ;
- La présence ou l'absence de catalyseur (homogène comme l'ion fer ferreux ou le fer ferrique ou hétérogène comme le dioxyde de titane).
- La présence ou l'absence d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique).

I-4-5 Les différents procédés d'oxydation avancée

I-4-5-1 Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène

Nécessitant une source de rayonnement : artificielle (lampes UV) ou irradiation par rayonnement solaire. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, en système homogène ou hétérogène.

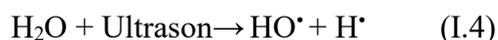
I-4-5-2 Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire des composés organiques bioréfractaires et toxiques en produisant les radicaux hydroxyles directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, ces radicaux sont générés de deux manières par oxydation anodique (directe) ou par électro-Fenton (indirecte).

La première est basée sur la transformation des polluants soit directement par les réactions de transfert des électrons ou par les HO[•] produits sur la surface de l'électrode comme l'indique la réaction [57].

I-4-5-3 Procédé d'oxydation sono-chimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène [48]. La réaction ci-dessous montre la dégradation d'un composé organique par les ultrasons à partir de l'oxydation par les radicaux HO[•] formés lors de la lyse de l'eau :



I-5 Procédé Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

I-5-1 Historique

À la fin du 19^{ème} siècle exactement en 1894, Henry John Horstman Fenton a rapporté l'oxydation de l'acide maléique par des ions ferreux en présence du peroxyde d'hydrogène [58]. Plus tard, En 1934, Haber et Weiss ont émis l'hypothèse que l'agent oxydant dans la réaction de fenton était le radical hydroxyle (HO[•]) généré par la décomposition catalytique de H₂O₂ en milieu acide (réaction de Haber et Weiss).

Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommée "réactif de Fenton", était un performant oxydant pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques. [59] Le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé réactif de Fenton. Si le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique, on parle de réactif type Fenton (ou « Fenton-like » en anglais) [60].

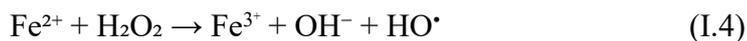
I-5-2 Principe

Le système Fenton classique est un procédé catalytique en phase homogène basé sur la génération des radicaux hydroxyles (HO[•]) à pH acide à partir d'un transfert d'électron entre le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer qui agissent comme catalyseur [59]. Les ions ferriques conduisent aussi à la génération des radicaux hydroxyles mais selon une série de réactions plus longue.

Ainsi, il a été démontré qu'en milieu acide, outre les radicaux hydroxyle formés lors de la décomposition des molécules d' H_2O_2 en présence de Fe^{2+} , les radicaux moins réactifs et moins oxydants tels que HO_2^{\bullet} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont aussi produits.

I-5-3 Mécanismes réactionnels du système Fenton

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (HO^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [61]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. Quelques unités industrielles ont été réalisées jusqu'à présent. Plusieurs études ont démontré que ce procédé était efficace dans l'élimination des polluants non biodégradables. La réaction de Fenton constitue la source de production des radicaux hydroxyles par voie chimique. L'oxydation de fer(II) par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux HO^{\bullet} [62] :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des

Composés organiques :

- ✓ Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (I.20), réagissent très rapidement.
- ✓ Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- ✓ Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

La réaction de ces radicaux sur les composés aromatiques ou aliphatiques déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder des polluants organiques jusqu'à l'obtention de CO_2 . De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée de celles-ci est présentée dans le tableau (I.3).

Mis à part les réactions de propagation et de terminaison qui agissent sur le polluant à oxyder, deux processus jouent un rôle direct dans l'efficacité de la production des radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ et par conséquent, dans l'efficacité de la minéralisation : il s'agit de réactions catalytiques conduisant à la régénération des ions ferreux et de réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux HO^{\bullet} . Pour limiter ces réactions, il convient d'optimiser les rapports initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}(\text{II})]$ et $[\text{Fe}(\text{II})] / [\text{substrat}]$ [62].

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine [63].

Tableau I.3 : Réactions pouvant intervenir dans le procédé Fenton avec leurs constantes cinétiques

Réaction	k (mol.L ⁻¹ s ⁻¹)	N°
Initiation		
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	55	(I.4)
Catalyse (régénération du fer(II))		
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	3.1×10^{-3}	(I.5)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	2×10^4	(I.6)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2$	5×10^7	(I.7)
Propagation		
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^7$	(I.8)
$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet -}$	$1,6 \times 10^5$	(I.9)
$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$	(I.10)
$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{RHOH}^\bullet$	$10^8 - 10^{10}$	(I.11)
Inhibition		
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$	(I.12)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$	(I.13)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	(I.14)
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	(I.15)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$	(I.16)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$	(I.17)
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$	(I.18)
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9,7 \times 10^7$	(I.19)
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$	(I.20)
Oxydation de matière organique		
$\text{R}^\bullet + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{R}'' + \text{RH}$		(I.21)
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$		(I.22)
$\text{RHOH}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2$		(I.23)
$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R} - \text{R}$		(I.24)
$\text{R}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R} - \text{OH}$		(I.25)
$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$		(I.26)
$(\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{R-OH})$		(I.27)
$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^-$		(I.28)
$(\text{R}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH})$		(I.29)

I-5-4 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Le pH, la température, la concentration des réactifs Fenton ainsi que la concentration des polluants affectent fortement l'efficacité du procédé Fenton : en terme de rendement, de transformation et de cinétique

a) Le pH :

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- La formation de complexe ferreux,
- L'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ,
- L'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction [64].

b) La température :

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (selon la loi d'Arrhénius), mais elle favorise aussi la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau. En particulier au-delà de 60°C , Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées [65].

c) Concentrations des réactifs Fenton :

L'augmentation des concentrations des réactifs Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) entraîne une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de ces réactifs affecte négativement l'efficacité du procédé. D'où, un compromis doit être élucidé en terme d'ajustement du rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ [66-67].

d) Concentration des colorants :

Plusieurs études montrent une proportionnalité inverse entre la dégradation des colorants et leurs concentrations. Cela est dû à plusieurs facteurs, comme la concentration des réactifs Fenton, et la structure de la molécule du colorant [66-67].

I-5-5 Avantages et inconvénients du procédé Fenton

Comme tout procédé de traitement, l'oxydation par la réaction Fenton peut présenter des avantages et des inconvénients :

▪ Les avantages :

- Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer ne sont pas toxiques et ils sont disponibles, avec un coût abordable, faciles à manipuler ;
- Ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse, ou de matériel spécifique ;
- La mise en œuvre du procédé est technologiquement simple ;
- Les boues du fer ferrique précipitées peuvent être utilisées comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants [68].

▪ Les inconvénients :

- L'obligation de traiter en milieu à pH très acides ($\text{pH} \approx 3$) peut limiter l'utilisation de cette technique ;
- La difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques ce qui nécessite des doses élevées de réactifs d'où une augmentation du coût de fonctionnement ;
- L'ajout continu de catalyseur en cours de traitement en raison de ralentissement de la régénération de Fe^{2+} .
- La production importante de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lors de la neutralisation de l'eau avant un traitement biologique [69-70].

I-6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux chargées en colorants.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Ce chapitre a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très

élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

I-7 Références bibliographiques

- [1] Welham, *Revue des sciences de l'eau*, journal24, Numéro 3, 2011, p. 209–238.
- [2] M. Boudia, S. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau "criblage de la toxicité et des méthodes de traitement", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2018, 63p.
- [3] H. Zollinger, *Colour chemistry-Synthesis, Properties of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New York, 1987.
- [4] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Aden Press, Oxford, Royaume-Uni, 1995.
- [5] G. et M. Élodie, A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton, *l'actualité chimique* - août-septembre 2004, 277-278.
- [6] S. Dalhatou, *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels*, université de Grenoble thèse, 2014.
- [7] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitements des eaux*. Tec et Doc, Lavoisier Paris, 1989, pp : 373-457.
- [8] S. Chen, D. Sun, J. Chung, S., Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144,577-784.
- [9] G. Z. Elodie, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [10] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*, volume 1, 2eme édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 2007,132-145.
- [11] M. Chartier Marcel, Les types de pollutions de l'eau, In : *Norois*, N°82, Avril-Juin 1974, pp. 183-193.
- [12] D. Borcard, *Cours sur L'homme dans la biosphère*, Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada, 2006.
- [13] E. Koller, *Traitement des pollutions industrielles*, Edition Dunod, Paris, 2012.
- [14] M. M. Tauber, G.M. Guebitz, A. Rehorek, Degradation of azo dyes by Laccase and ultrasound treatment, *Applied and Environmental Microbiology*, 2600-2607, 200.
- [15] M. Kankou, *vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie*, thèse de doctorat, université de limoge, 2004.

- [16] A. Seyewetz, *Sisley Chimie des matières colorantes artificielles*, Paris Masson & Éditeurs Libraires de l'Académie de Médecine, France, 1896.
- [17] H. Ben Mansour¹, L. Latrach, Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ? Tlemcani².
- [18] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, 175-593-599, 2010.
- [19] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, 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 (2011) 209-238.
- [20] <https://www.alamyimages.fr/photos-images/colorant-azo%C3%AFque.html?sortBy=relevant>
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Anthraquinone>
- [22] <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/COLORANTS.htm>
- [23] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Xanth%C3%A8ne>
- [24] https://fr.wikipedia.org/wiki/Phtalocyanine_de_cuivre
- [25] https://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_32.htm
- [26] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Triph%C3%A9nylm%C3%A9thane>
- [27] P. Servais, B. Tassin, D. Thévenot, *La matière organique dans les milieux naturels*, C, Le Coz (Éds), Presses de l'école Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, p. 49.
- [28] J. C. Greene, G. L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text, Chem, Color*, 28 (1996) 23-30.
- [29] A. E. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor, Springer-Verlag : Berlin, 1980.
- [30] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut, Lebensm-Rundsch*, 91 (1995) 352-359.
- [31] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, & J. V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *applied Surface Science*, 167(1-2), 51-58.
- [32] S. Srivastava, R. Sinha et D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquatic Toxicology* 66, 319-329.
- [33] http://wiki.aquatribu.com/Vert_de_Malachite
- [34] P. J. M. Suhas, M. M. L. carrot, R. carrott, Lignine from natural adsorbent to activated carbon. *Biotechnol.* 98, 2007, p.2301-2312.
- [35] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, & N. Rajesh, Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution, *Chemosphere*, 77(6), 842-847.

- [36] E. Bulut, M. Özacar, & İ. A. Şengil, Adsorption of malachite green onto bentonite : Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234–246.
- [37] R. Ahmad, & R. Kumar, Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste, *Journal of Environmental Management*, 91(4), 1032–1038.
- [38] S. P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [39] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb, Technol.* 39 (2006) 848).
- [40] N. Barka, Thèse doctorat L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Université Ibn Zohr-Agadir, 2008.
- [41] V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayaka, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for wastewater recycling, *RSC Advances* 2 (2012) 6380–6388.
- [42] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou (2011).
- [43] W. W. Eckenfelder, V. Eckenfelre, *Chemical oxidation*, Lancaster Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc, p : 1-10.
- [44] W. Glaze, D. Chapin, The chemistry of water treatment process involving azone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, (1987), V. 9, 335-342.
- [45] R. Andreozi, V. Caprio, A. Insol, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOPs) For water purification and recovery, *Catal. Today*, (1999), V. 53, 51-59.
- [46] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 2, Issue 1, March 2014, Pages 557-572.
- [47] H. Gaffour, Elimination du 4-nitropholenol par des procédés d'oxydation avancée, Université Abou Bakr Belkaid Telemcen, 2011.
- [48] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 2009, 22(4), 535–564.
- [49] D.R. Lide, Editor-in-chief, *CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C, 85th edition, 2003
- [50] www.cloudflare.com
- [51] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Edition LAVOISIER, Paris, France, 1989.

- [52] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *Desalination*, 281(2011)438–445.
- [53] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, Á. Blanco, The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry, a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22(2015)168–191.
- [54] M. Haddo, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [55] F. Zaviska, Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse, Thèse, 2011.
- [56] I-S. Djakaou, Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide- plasma dans les procédés Glidarc et DBD, thèse de doctorat, Génie des procédés et hautes technologies, l'université pierre et marie curie -Paris VI, 2012.
- [57] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes, a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 2099–2132.
- [58] H.J.F. Fenton, *J. Soc. Chem*, 1894, 65, p 8234.
- [59] S. Trabelsi, Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques, Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", Thèse de Doctorat, Paris-Est, Sciences et technologies de l'environnement, 2011.
- [60] E. Brillas, I. Sirès, M. A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 6570-6631, (109), 2009.
- [61] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res*, 1997, 31, 2050-2056.
- [62] M. A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Article - N° 277-278, 2004.
- [63] F. Larbi, contribution à la décoloration des eaux résiduelles textiles par des argiles naturelles, Thèse magister, Université d'oron es-senia ,2008.

- [64] F. A. Velichkova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Génie chimique, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse – INPT, Université de technologie chimique et de métallurgie de Sofia (UTCM), 2014.
- [65] Li, M.J., Lu, M.C., Chen, J.N., “Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes”, *Water Res.*, (2003), V. 37, 3172-3179.
- [66] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes, a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20(2013)2099–2132.
- [67] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2014) 557–572.
- [68] N. Sifoun, Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂, Mémoire de Magister, Traitement des effluents industriels, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2008.
- [69] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfamethoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, 2010.
- [70] S. Trabelsi, Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne “Jebel Chakir”, Thèse de Doctorat, Paris-Est, Sciences et technologies de l'environnement, 2011.

CHAPITRE II

Dégradation de Vert de Malachite (VM) dans l'eau par le procédé Fenton

II-1 Introduction

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. [1,2]

Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [3,4] et de colorants [5].

Dans ce travail, l'influence des paramètres expérimentaux : pH de milieu, concentration initiale en Vert de malachite (VM), concentration en catalyseur Fe²⁺, concentration en oxydant H₂O₂ et la température du milieu réactionnel, sur l'oxydation par le procédé Fenton, a été étudiée. Nous avons examiné, l'effet des conditions opératoire : de pH, de concentration en ions ferreux, de concentration en H₂O₂, de température et de concentration en VM, la cinétique de dégradation de Vert de malachite ainsi que le rendement de dégradation du colorant VM.

En premier lieu, les expériences ont été menées dont le but d'estimer l'effet des principaux paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant tels que le pH initial des solutions, la concentration en réactifs (Fe²⁺, H₂O₂), la concentration initiale de VM. En second lieu, les résultats obtenus sont exploités de manière à réaliser l'étude de l'élimination de VM en présence des ions Fe³⁺ comme catalyseur.

II-2 Polluant Modèle

Le polluant organique étudié est le vert de malachite (VM), un colorant cationique qui fait partie de la classe des colorants triphénylméthanés. Dans le tableau (II-1) si dessous on présente quelques propriétés physico-chimiques.

Tableau II-1 : Les différentes propriétés physico-chimiques du vert de malachite.

Propriétés	Vert de Malachite
Formule chimique	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂
Abréviation	VM
Autre nom	Vert d'aniline, vert de diamant B et sel d'oxalate
Masse moléculaire	927,02 g/mol
Classe chimique	Colorant triphénylméthane
Classe tinctoriale	Colorant basique

État physique	Solide
Point de fusion	159°C
Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Apparence	Cristaux vert foncé 
Goût	La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer
λ max	620nm
Pka	6,9
Numéros CAS	2437-29-8

II-2-1 Structure chimique

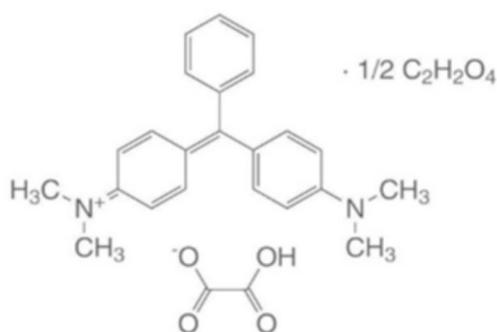


Figure II-1 : Structure chimique du vert de malachite

II-3 Matériel et réactifs

II-3-1 Matériel :

L'élimination de colorant vert de malachite par le procédé Fenton est effectuée en utilisant le matériel suivant :

Tableau II-2 : Matériel utilisés dans le traitement de VM par le procédé Fenton.

Matériel	Marque
Réacteur parfaitement agité	Bicher 400 mL
Bain thermostat	/
Thermoplongeur	TECTRON BIO
Agitateur magnétique	Heidolph
Support	/
Élévateur	KARL KURT JUCHHEIM
pH-mètre	Adwa A1030
spectrophotométrie VIS	Scomam RS232

II-3-2 Dispositif expérimental :

L'oxydation de VM par le procédé Fenton a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité présenté sur la Figure II-2. L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur magnétique. La température est maintenue constante à la valeur désirée à l'aide d'un thermoplongeur. Le pH de la solution étudiée est mesuré grâce à un pH-mètre. La concentration de VM au cours de traitement a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre visible.

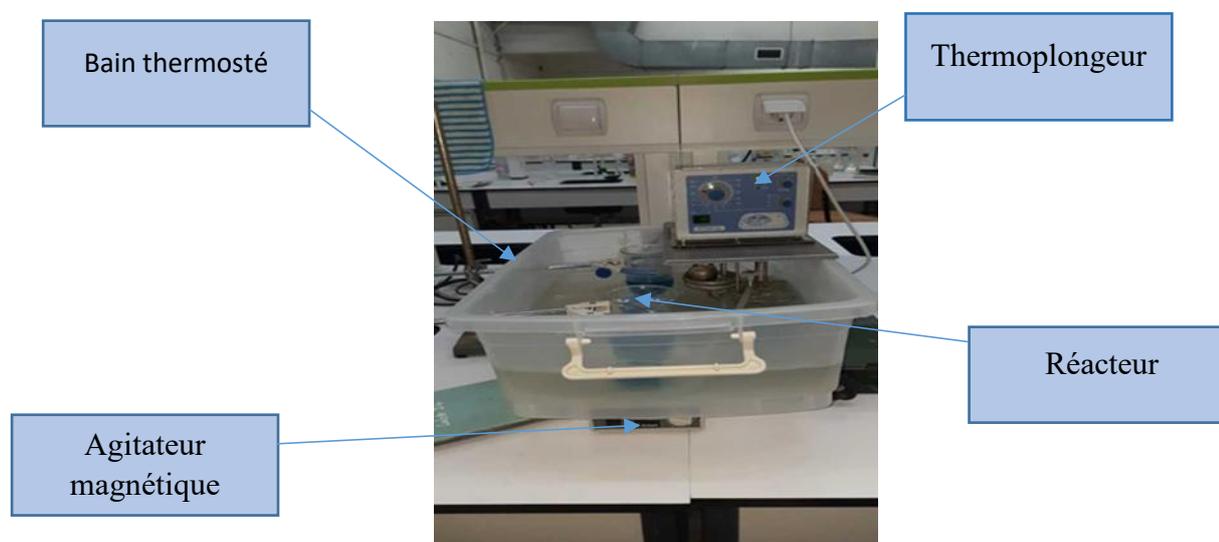


Figure II-2 : Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de VM

II-3-3 Réactifs :

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique.

Tableau II-3 : Produits chimiques employés dans le traitement de VM par le procédé Fenton.

Réactif	Formule chimique Pureté%	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Vert malachite	C₅₂H₅₄N₄O₁₂	927,02	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H₂SO₄ P=98%	98,09	EDEN.LABO
Sulfate de Fe⁺²	FeSO₄ P=100%	278,01	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH P=99%	40	Biochem
Sulfate de sodium	Na₂So₄ P=100%	142,04	Biochem
Peroxyde d'hydrogène	H₂O₂ P=100%	34,01	Honeywell
Ammonium molybdate tétrahydrate	H₂₄Mo₇N₆O₂₄.4H₂O P=99%	1235,86	Biochem
Iodure de potassium	KI P=100%	166,0028	Riedel de Haen
Sulfate de Fe³⁺	FeSO₄. X H₂O P=100%	151,91	Biochem

II-4 Méthodes

II-4-1 Préparation des solutions

Pour réaliser les différentes expériences de procédé Fenton, nous avons préparé la solution mère de colorant VM d'un volume de 0,5 L à une concentration $C_0 = 0,5$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 125 mg de colorant VM dans 250 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure II-3 : Préparation de la solution mère de colorant VM

II-4-2 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 [6-7].

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet.

Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée ; ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté ;

I : intensité de la lumière transmise ; L : épaisseur de la cellule optique ;

A : absorbance ; C : concentration du soluté ;

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.

✓ Le rendement de dégradation

Cette grandeur représente le pourcentage de dégradation de la couleur VM, elle s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\text{Rendement de dégradation du VM} = [(A_0 - A_t) / A_0] \cdot 100$$

A_0 : l'absorbance initiale du VM

A_t : l'absorbance du VM à l'instante (t).

II-4-3 Dosage du colorant

Le spectre d'absorbance du VM a été balayé entre 400 nm et 750 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. D'après la figure (II-4) on observe un pic d'absorption du vert de malachite à 620 nm.

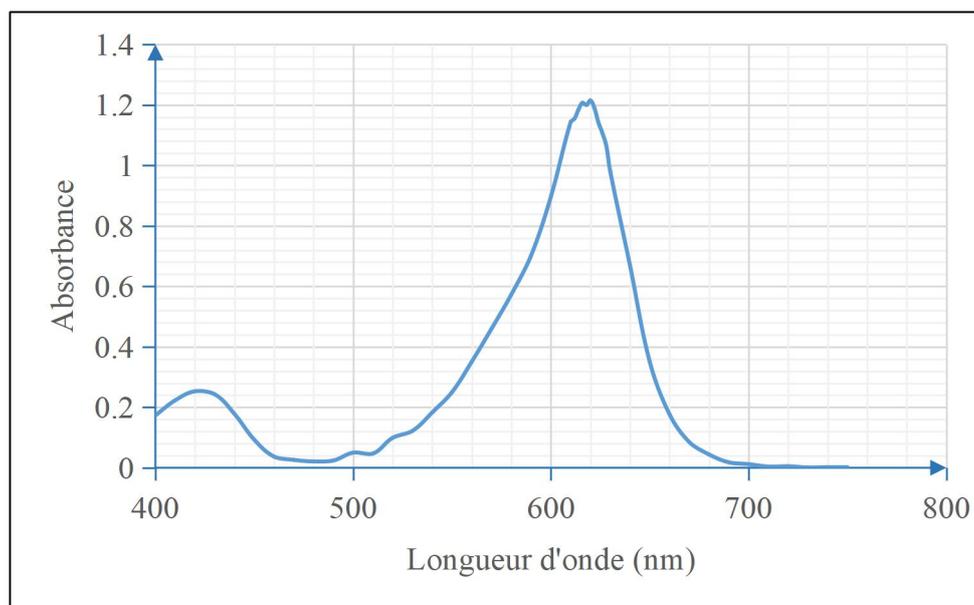


Figure II-4 : Le spectre d'absorption de VM en solution aqueuse dans le domaine visible

Les différents échantillons de VM prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre à une longueur d'onde égale à 620 nm

II-4-4 Courbe d'étalonnage

Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (5 ; 7 ; 10 ; 12 ; 15 ; 20 mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie visible. La figure (II-5) représente la courbe de calibration donnant la variation de la concentration de VM en fonction de l'absorbance.



Figure II-5 : Préparation des solutions filles

Les absorbances sont mesurées une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$. La courbe obtenue est représentée sur la figure (II-6).

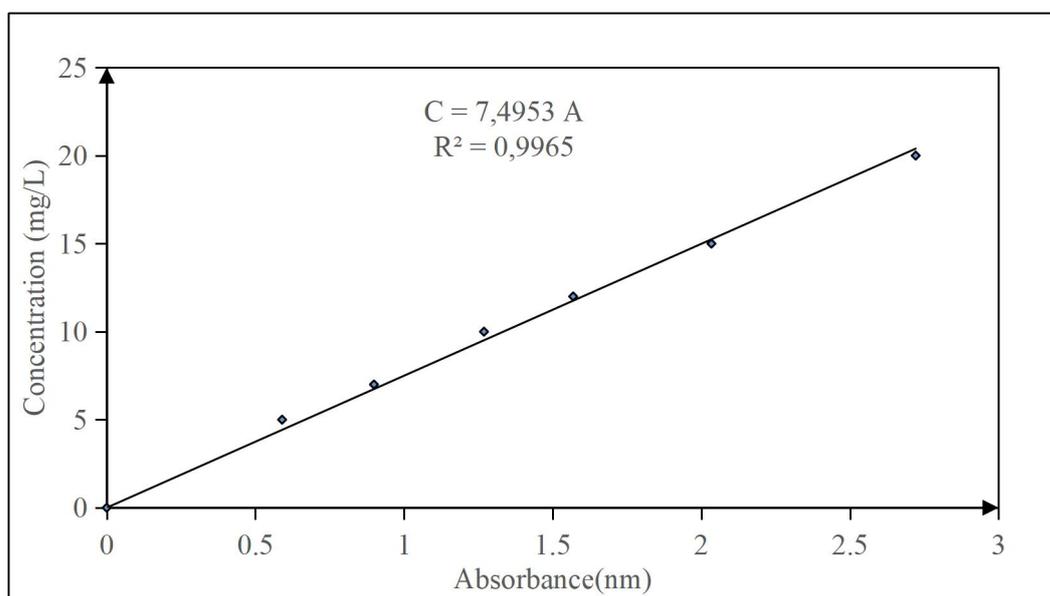
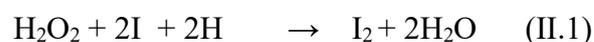


Figure II-6 : Courbe d'étalonnage de VM en phase aqueuse

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer– Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

II-4-5 Dosage de peroxyde d'hydrogène H_2O_2

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique [8]. Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure I^- en diiode I_2 par l'action du peroxyde d'hydrogène. Le diiode ainsi formé se combine avec les ions I^- 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 visible à une longueur d'onde maximale de 620 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [9, 10, 11].

L'analyse de H_2O_2 a été réalisée en mélangeant 200 μL de la solution H_2O_2 avec 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [9,11]. 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 :

$$[H_2O_2] = \frac{A}{\epsilon l} \times F$$

Avec :

A : Absorbance de la solution ; ϵ : Coefficient d'absorption des ions I_3^- à 350 nm.

l : trajet optique (1 cm) ; F : facteur de dilution

II-5 Oxydation du vert de malachite par le procédé Fenton

Les expériences de dégradation de VM par le procédé Fenton, ont été réalisées dans un réacteur fermé de 400 mL de capacité dans lequel un volume de 250 mL de solution a été étudié

1. Le pH de la solution de colorant à dégrader est d'abord abaissé à une valeur comprise entre 2 et 5 en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, cette étape est très importante puisque l'acidification du milieu permet d'éviter la précipitation du fer en solution.
2. Le sulfate de fer est par la suite introduit dans les solutions de colorant à une concentration comprise entre 6 et 12 mg/L. Le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer l'homogénéisation de la solution.
3. Le peroxyde d'hydrogène est introduit en fin de séquence pour lancer le procédé de dégradation radicalaire. Le peroxyde d'hydrogène est introduit à une Concentration comprise entre 1 et 2,5 mM.

Des prélèvements à des intervalles réguliers sont effectués et analysés par spectroscopie Visible.

4. L'effet des différents paramètres opératoires a été systématiquement étudié en variant l'un d'eux tandis que les autres ont été maintenus constants.

II-6 Résultats et discussion

Les résultats acquis au cours des essais expérimentaux pour l'élimination du vert de malachite par l'oxydation Fenton sont représentés sous forme des courbes et des histogrammes, afin de bien apparaître l'efficacité du procédé choisi. Les discussions et les interprétations relatives à ces

résultats sont indispensables pour expliquer ce qui peut être passé au cours des essais expérimentaux.

II-6-1 Effet de pH

Le pH du milieu joue un rôle important dans la chimie de Fenton et donc dans le processus d'oxydation. La réaction de Fenton a habituellement lieu en milieu très acide, compris communément entre 2 et 4, pour prévenir la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants [12].

Étant donné que le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer et plus précisément du Fe^{2+} , il nous est paru nécessaire de commencer l'étude par la détermination du pH optimale pour le procédé. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein de la solution des ions SO_4^{2-} suite à l'addition du Fe^{2+} sous la forme de $(Fe_2SO_4, 7 H_2O)$.

Les essais ont été réalisés avec une concentration en VM de 10 mg/L, correspondant à des concentrations de 2 mM en H_2O_2 et 10 mg/L en Fe^{2+} .

Les expériences de Fenton se déroulent habituellement à pH = 3. Nous avons refait les mêmes manipulations en considérant des pH différents : pH = 2, pH = 4 et pH = 5 afin d'évaluer l'efficacité des procédés dans des pH différents. Les mesures de pH sont réalisées grâce à un pH-mètre Adwa étalonné en utilisant les tampons à pH = 4 ; pH = 7 et pH = 10.

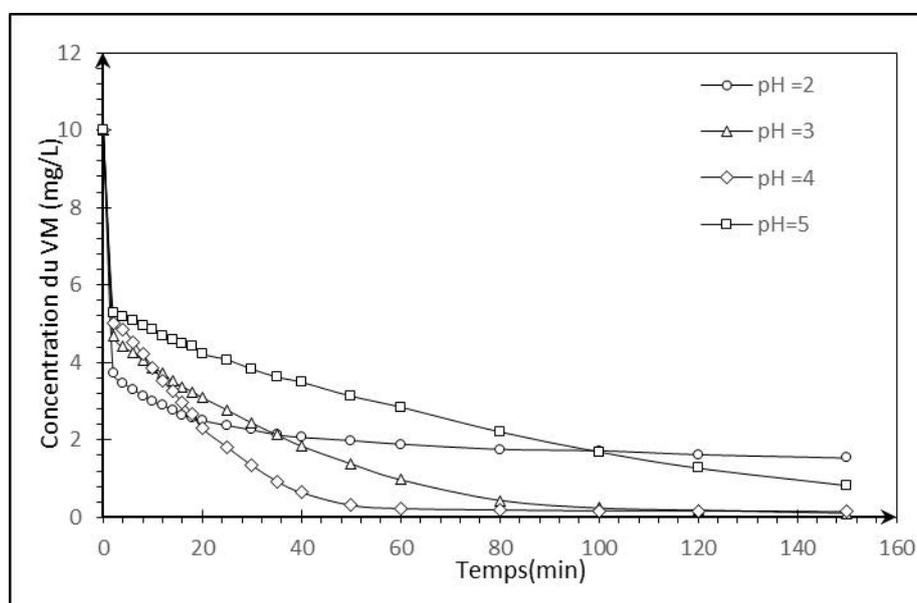


Figure II-7 : Effet du pH sur la cinétique de dégradation du VM par le procédé Fenton (Conditions :

$\theta=25^{\circ}C$, $[VM]=10$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 10$ mg/L et $[H_2O_2] = 2$ Mm).

La figure (II-7) représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du vert de malachite par le procédé Fenton à différents pH.

Nous avons remarqué une diminution de la concentration du vert de malachite pendant les premières minutes qui montre que la réaction de ce colorant par le réactif de Fenton est très rapide.

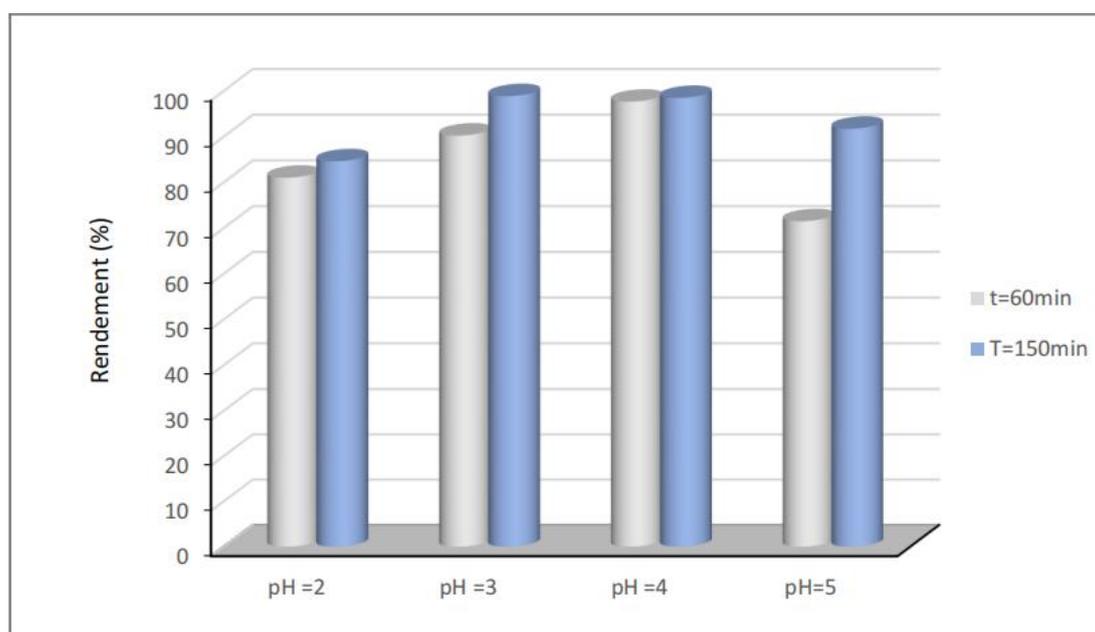


Figure II-8 : Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton à différents pH
(Conditions opératoire : [VM]=10 mg/L, [H₂O₂]=2 Mm et [Fe²⁺]=10 mg/L).

Les résultats obtenus illustrent que l'oxydation du VM est très influencée par le pH initial du milieu. Après 60 min le rendement maximal d'oxydation a été observé à pH 4 (97,67 %), tandis que le plus faible rendement d'oxydation est observé à pH 5 (71,51%). De plus après 150 min le rendement faible est observé à pH 2 (84,63%), tandis que le rendement le plus élevé est observé à pH 3 (98,87%), ce qui indique une consommation efficace des radicaux hydroxydes (HO[•]) dans les réactions d'élimination des colorants, et ce qui indique le succès de l'opération.



En milieu très acide, pH < 3 le rendement de l'oxydation du VM est faible. Ceci peut être expliqué par l'inhibition de la réaction de Fenton (équation II-3, II-4) et par conséquent la quantité de radicaux hydroxydes, HO[•], éventuellement engendrés dans le milieu réactionnel est insuffisante. De plus, des études déterminent qu'à faible pH, le taux de fer soluble diminue en formant des complexes, le plus souvent : [Fe(H₂O)₆]²⁺ et [Fe(H₂O)₆]³⁺ qui réagissent très légèrement avec le peroxyde d'hydrogène [13-14].

Lorsque le pH est de 5 l'inhibition de l'oxydation est le résultat de nombreux mécanismes, premièrement, la formation des ions ferriques qui ont tendance à produire des complexes hydroxo ferriques. Ces formes neutralisent l'effet catalytique du fer. Ensuite, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($k_s=10^{-38}$) [15], 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 radicaux HO^\bullet , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

En se basant sur les résultats des tests de l'effet du pH sur la dégradation du VM, nous pouvons conclure que le procédé Fenton est plus approprié à pH 3 car le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont plus stables à ce pH [16]. Des résultats similaires ont été rapportés par de nombreux chercheurs [12-17]. Par conséquent, dans les expériences suivantes un pH de 3 a été choisi.

II-6-2 Effet de la concentration initiale en Vert de malachite [VM] :

La quantité de la matière à dégrader est l'un des facteurs qui détermine l'efficacité du procédé de traitement. Cependant, l'influence de la concentration initiale en colorant sur l'efficacité du traitement par le procédé Fenton a été étudiée. Dans les conditions de température 25°C , de concentration en catalyseur Fe^{2+} de 10 mg/L et concentration 2 mM en H_2O_2 , de pH 3 et de concentration initiale en VM de 5 à 20 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (II-9)

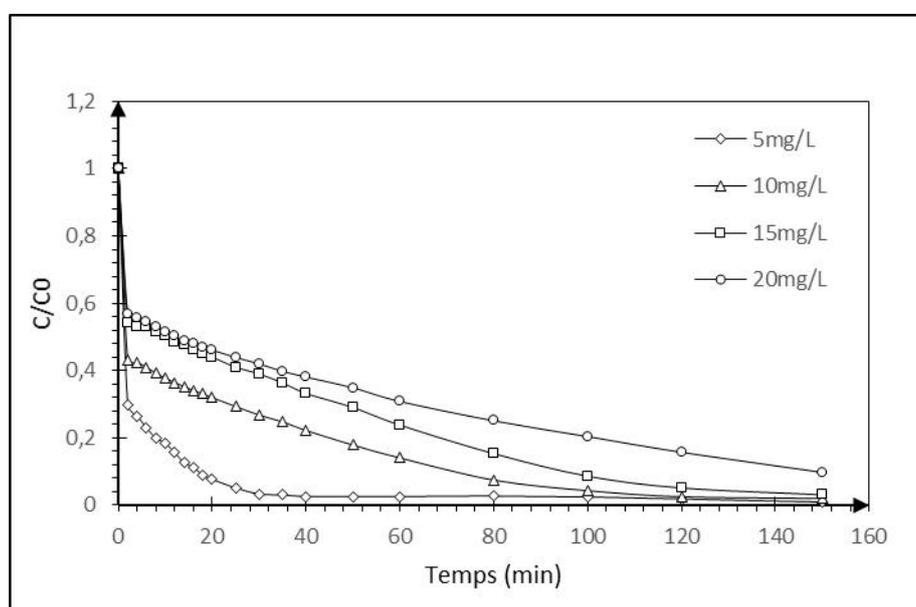


Figure II-9 : Effet de la concentration initiale du VM sur la cinétique de dégradation (Conditions opératoire : $\theta=25^\circ\text{C}$, pH = 3, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$).

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps, la dégradation du vert de malachite par le procédé de Fenton avec des concentrations différentes. Nous avons remarqué que la vitesse de décoloration de colorant est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. L'augmentation

de la concentration initiale en colorant de 5 à 20 mg/L allonge les temps de décoloration totale. Le radical hydroxyle est l'élément principal responsable de la décoloration du colorant, sa concentration reste constante alors que celle du colorant augmente. L'augmentation de la concentration de colorant augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles. [18]

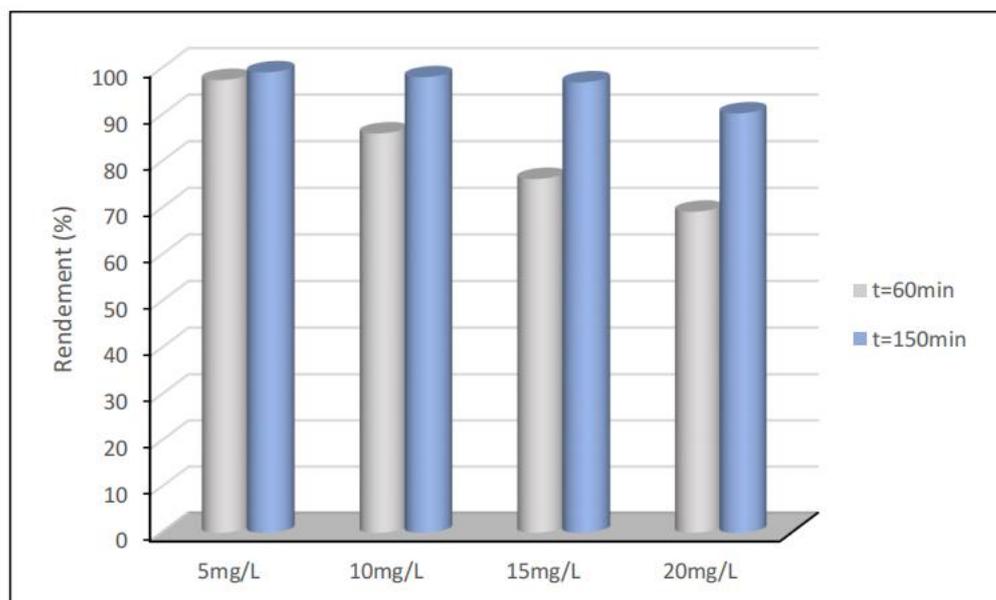


Figure II-10 : Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.

Cette figure II-9, montre une diminution significative de la concentration du colorant par le procédé Fenton. Le rendement de dégradation diminue avec augmentation de la concentration initiale du colorant. Cette action peut être attribuée au phénomène de compétition entre la molécule mère du colorant et les sous-produits issus de la dégradation de VM par les radicaux HO^{\bullet} à cause de leur non-sélectivité. De plus la durée de vie des HO^{\bullet} étant très courte, Par conséquent, le taux de dégradation est essentiellement limité par le taux de formation et la durée de vie des HO^{\bullet} [16].

Aussi, L'augmentation de la concentration du colorant entraîne une augmentation du nombre de molécules de VM, d'autre part, la concentration des HO^{\bullet} radicaux produites dans la solution reste la même. Par conséquent, le rendement de dégradation de VM baisse avec l'augmentation de la concentration en colorant [16].

L'élimination du colorant est achevée après 60 minutes de traitement, des rendements de dégradation de 97,45, 85,98, 76,21 et 69,19% sont atteints pour des concentrations initiales en VM de 5 ; 10, 15 et 20 mg/L respectivement. Ces résultats prouvent que l'élimination de VM par le procédé Fenton dépend des concentrations initiales du colorant.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec la littérature. Hameed et al [19] ont montré que pour des concentrations en $[H_2O_2]$ et $[Fe^{2+}]$ constantes, en raison d'une concentration plus élevée du vert de malachite, la dégradation ralentie considérablement. Samar et Bouasla [20] ont rapporté des résultats similaires lors de la dégradation de méthyle violet 6B par le réactif de Fenton.

II-6-3 Effet de la concentration des ions Fe(II)

L'amélioration de l'efficacité de la dégradation des composés organiques peut être produite par la présence des ions de fer [21]. Ces ions, qui sont généralement présents dans les eaux usées colorés, ont comme conséquence la décomposition de H_2O_2 et la génération des HO^\bullet par la réaction de Fenton.

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du vert de malachite par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe (II) de 6 à 12 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-11.

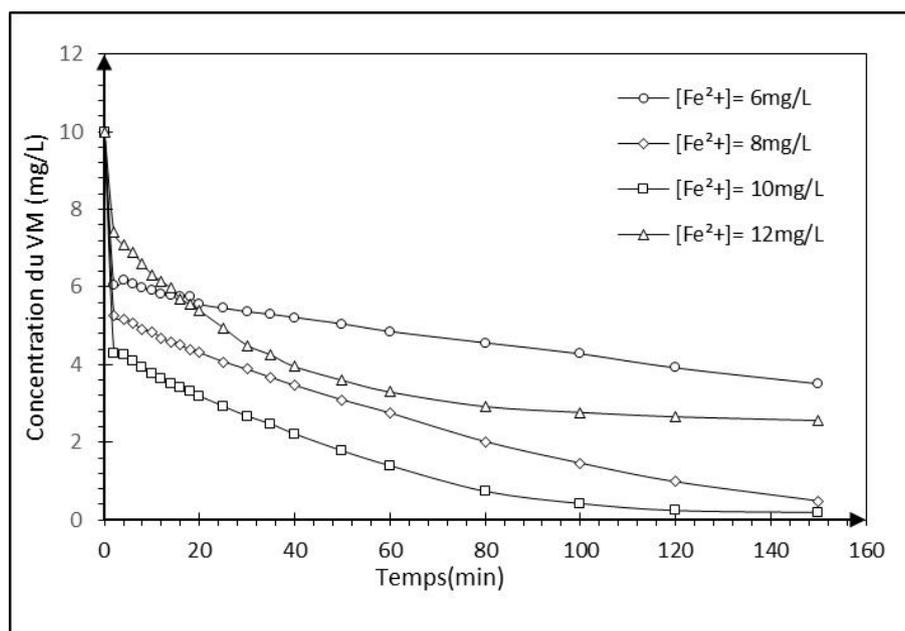


Figure II-11 : Effet de la concentration initiale de $[Fe^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton (Conditions opératoire : $T=25^\circ C$, $pH=3$, $[VM]=10mg/l$, $[H_2O_2]=2mM$).

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du vert de malachite par le procédé Fenton avec des différentes concentrations du fer. Nous avons remarqué la diminution de la concentration du vert de malachite dans la première minute et le taux de la dégradation s'élève durant les premiers 20 minutes.

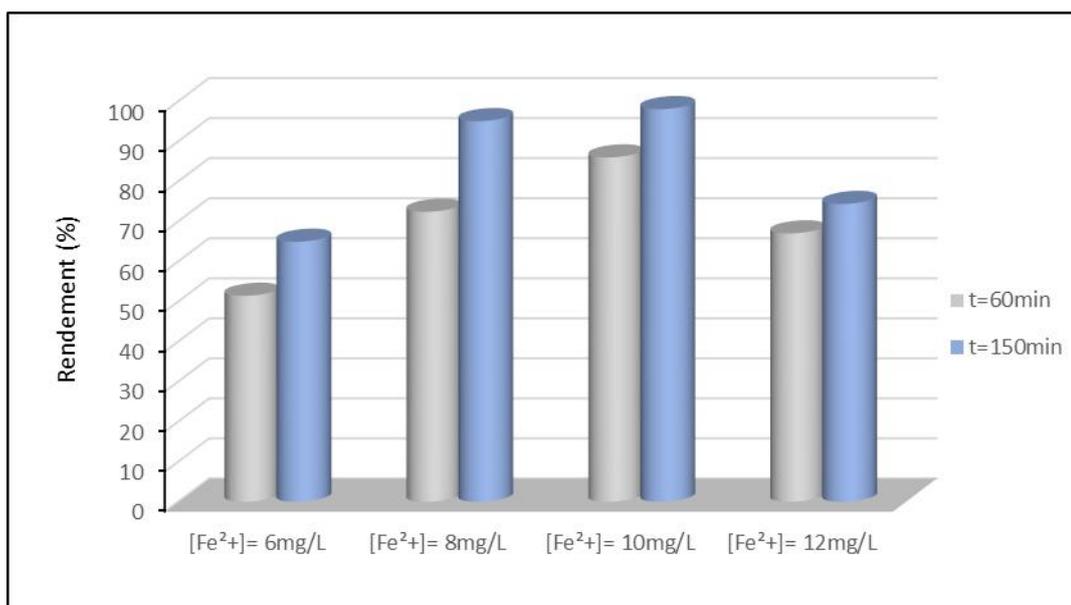


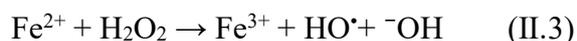
Figure II-12 : Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de [Fe²⁺].

La figure II-12 montre que le rendement d'élimination progresse avec l'augmentation de la concentration en Fe²⁺ dans l'intervalle de concentration compris entre 6 et 10 mg/L. Il diminue pour des concentrations en Fe²⁺ supérieures à 10 mg/L. Le rendement d'élimination maximal égale à 98,05 % est obtenu pour une concentration en Fe²⁺ égale à 10 mg/L (concentration optimale).

Les résultats obtenus lors de cette étude se trouvent expliqués par la littérature. En effet, l'accélération de la dégradation par différentes concentrations de Fe(II) est due à la décomposition catalytique de H₂O₂ qui génère des radicaux hydroxyles par les procédés Fenton (Fe(II)/H₂O₂). [22-23-24]

- ✓ Pour des concentrations, $6 < [Fe^{2+}] < 10$ mg/L

Dans cet intervalle, l'efficacité de décoloration croît avec l'évolution de la concentration en Fe²⁺, car plus la concentration en Fe²⁺ est grande plus la génération des radicaux HO[•] est favorisée selon la réaction



- ✓ Pour des concentrations en [Fe²⁺] supérieures à la concentration optimale Le rendement diminue, ceci peut être expliqué par les raisons suivantes : D'une part, les radicaux HO[•] produits sont piégés par les ions Fe²⁺ en excès suivant la réaction.



Et d'autre part, la production des HO[•] rapide et élevée conduit à des combinaisons de ces radicaux entre eux suivant la réaction [25].



Dans les expériences suivantes une concentration initiale en Fe^{2+} de 10 mg/L a été choisie.

II-6-4 Effet de concentration initiale du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La concentration de H_2O_2 dans le système Fenton est considérée comme un facteur important pour l'amélioration de la minéralisation des polluants dans les milieux aqueux [25].

Pour déterminer la concentration optimale et nécessaire en H_2O_2 pour dégrader des solutions contenant 10 mg/L de VM, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations du H_2O_2 de 1, 1,5, 2 et 2,5 mM, pour un $\text{pH} = 3$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure II-13.

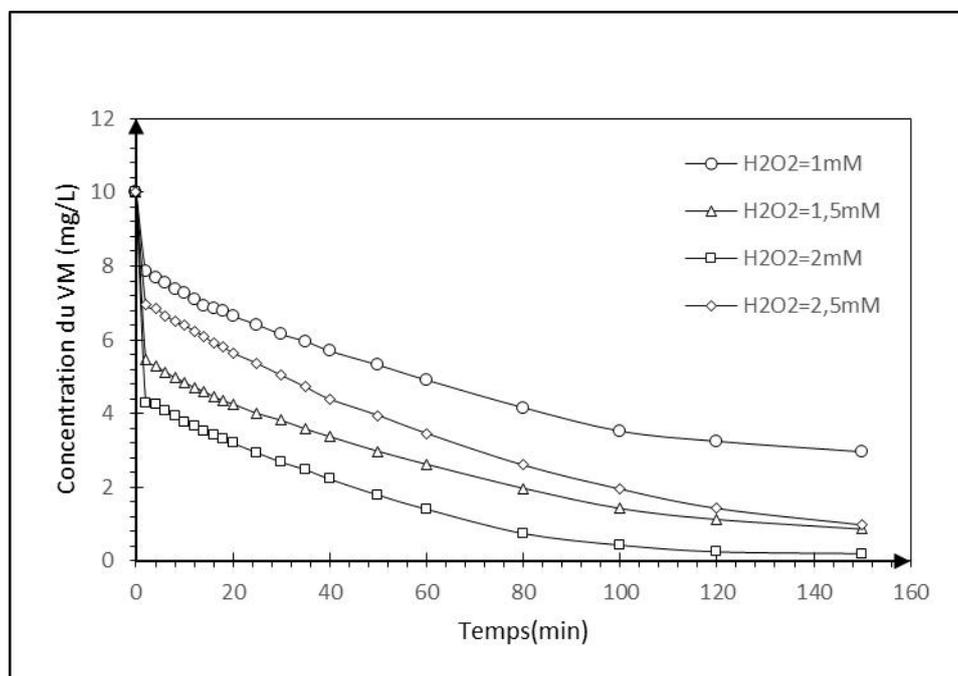


Figure II-13 : Effet de concentration initiale en $[\text{H}_2\text{O}_2]$ sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton (Conditions opératoire : $\theta=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{VM}]=10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10 \text{ mg/L}$).

Le H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) joue un rôle clé dans le procédé Fenton. La quantité de H_2O_2 affecte directement la quantité de radicaux hydroxyles produits. Augmenter la quantité de H_2O_2 signifie fournir plus de radicaux libres et ainsi augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la décomposition des polluants.

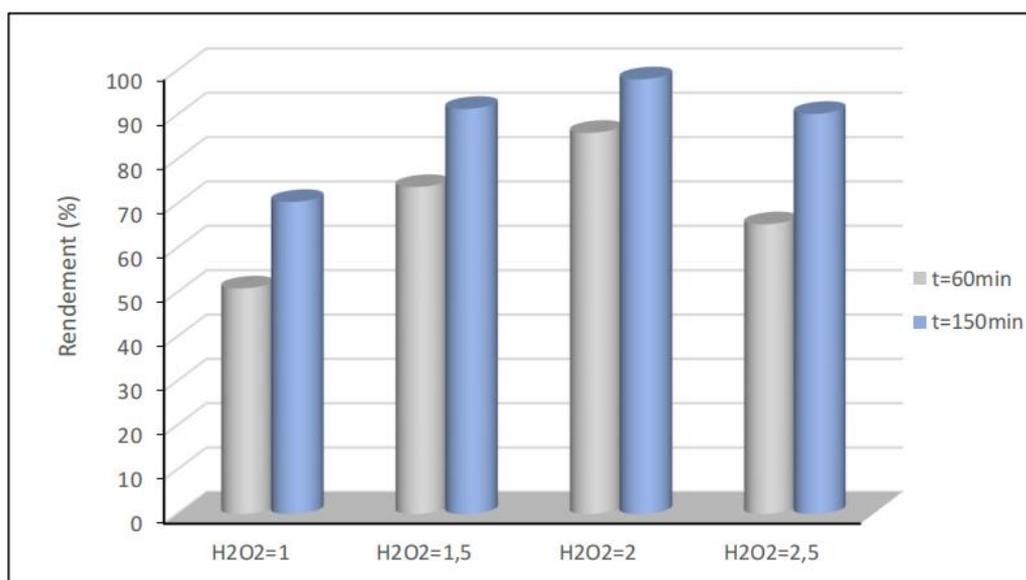
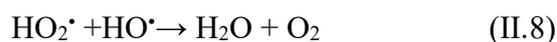
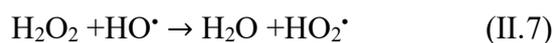


Figure II-14 : Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en [H₂O₂].

Les résultats montrent que le taux d'élimination du VM augmente avec l'augmentation de la concentration du H₂O₂ jusqu'à une teneur optimale égale à 2mM. Au-delà de cette valeur on note une diminution dans la vitesse initiale de dégradation du VM. Pour obtenir une meilleure dégradation, il est important de limiter au maximum la quantité de H₂O₂ pour éviter les réactions parallèles qui consomment les HO[•] [26-27]. La diminution de l'efficacité de dégradation peut être expliquée par le piégeage des radicaux hydroxyles par l'excès du peroxyde d'hydrogène selon les réactions suivantes :



II-6-5 Effet de température

L'étude de l'effet de la température sur la dégradation de vert de malachite par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier la température de 25 à 50 °C, dans les conditions opératoires : pH =3, [VM] =10 mg/L, [H₂O₂] =2 mM, [Fe²⁺] =10 mg/L.

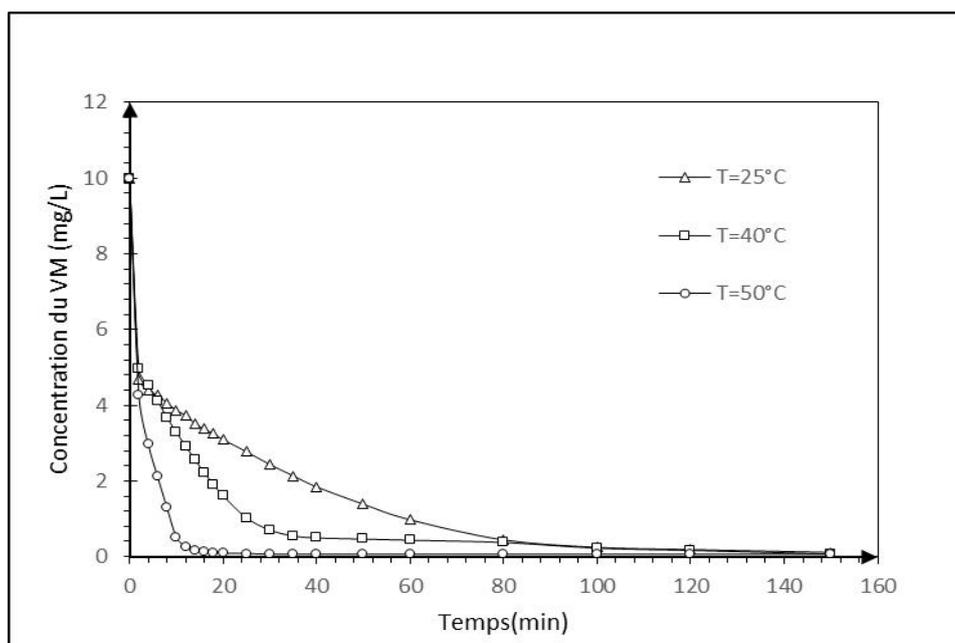


Figure II-15 : Effet de température du milieu sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton (Conditions opératoires : pH=3, [VM]=10 mg/L, [H₂O₂]=2 mM, [Fe²⁺]=10 mg/L).

La Figure (II-15) précédente représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du vert de malachite par le procédé de fenton à différents température.

La vitesse de réaction augmente considérablement lorsque la température augmente cela est dû à l'augmentation de l'énergie d'activation des molécules, les rendant plus réactives et accélérant la décomposition des polluants.

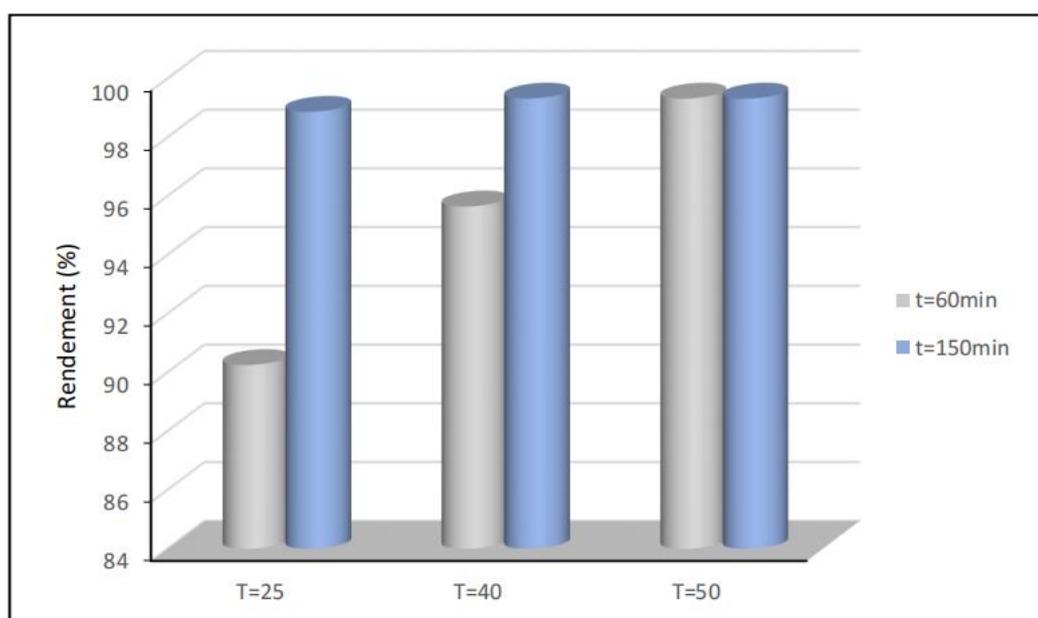


Figure II-16 : Rendement de dégradation du VM par le procédé Fenton en fonction de température.

D'après la figure (II-16), Le rendement d'oxydation du VM accroît légèrement de 98,75% à 99,32% lorsque la température accroît de 25°C à 50°C, respectivement. La température procède de façon positive sur l'efficacité d'oxydation du colorant. En effet, il est noté que l'accroissement de la température augmente la probabilité de chocs entre particules et par conséquent conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation [28]. De plus, l'augmentation de la température accélère la réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+}/Fe^{3+} , conduisant à une augmentation du taux de production des HO^\bullet , et donc améliorer le rendement d'oxydation du VM [29-30]. Par contre, une température supérieure à 55°C n'est pas désirable, en favorisant la dissociation du H_2O_2 en O_2 et H_2O , et par conséquent, le rendement d'oxydation décroît [30]. De ce fait, dans les expériences ultérieures une température du milieu réactionnel de 25°C a été choisie.

II-6-6 Effet du catalyseur

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de la réaction. Afin de mettre en évidence l'effet de chaque forme oxydée sur la dégradation du colorant VM, nous avons réalisé deux expériences ou on a fixé la concentration de H_2O_2 à 2 mM. La première a été réalisée en présence de l'ion Fe^{2+} à une concentration de 10 mg/L et l'autre en présence de l'ion Fe^{3+} à une concentration de 10 mg/L. Les résultats sont illustrés sur la figure II-17.

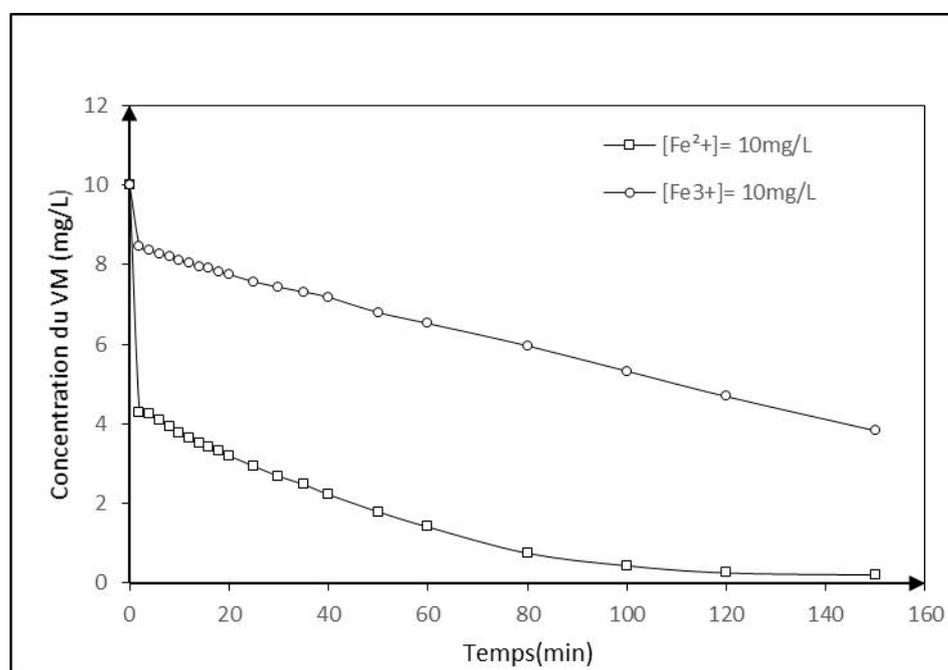


Figure II.17 : Effet de Fe^{3+} et Fe^{2+} sur la cinétique de dégradation de VM par procédé Fenton (Conditions : $\theta = 25^\circ C$, $pH=3$, $[VM]_0=10mg/L$, $[H_2O_2] = 2mM$).

La Figure montre que La dégradation du colorant peut être également réalisée par les ions ferriques. La vitesse de minéralisation est très rapide avec les ion Fe^{2+} . Ceci peut être expliqué par la production rapide des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton.

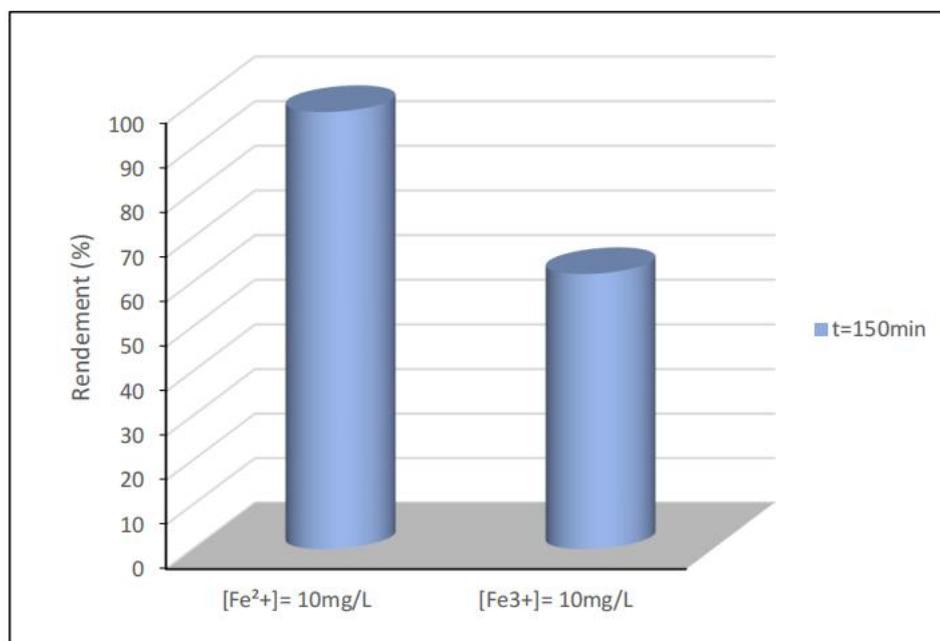
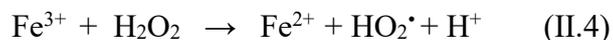


Figure II.18 : Rendements de dégradation du VM par le procédé Fenton en présence des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

Après 150 minutes de traitement Le rendement maximum (98,05%) de dégradation est obtenu en présence des ions Fe^{2+} , pour la même durée un rendement de 61,77% est obtenu en présence des ions Fe^{3+} . Ce phénomène peut être expliqué par la formation des radicaux hydroperoxydes $HO_2\cdot$ suite à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions ferriques suivant la réaction :



Ils sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical $HO\cdot$ ce qui nuit au processus de dégradation.

II-7 Conclusions

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du vert de malachite (VM), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par des procédés d'oxydation avancée (POA). La dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du vert de malachite Avec des concentrations initiales de 5 à 20mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité de procédé étudié tel que : le pH initial des solutions, la concentration en réactifs (Fe^{2+} , H_2O_2), la concentration initiale de VM et la température.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation avancé (Fenton) est capable de dégrader efficacement le colorant VM appartenant à la famille des azoïques.

- Les résultats obtenus montrent que la dégradation du vert de malachite par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant et de fer (II).
- L'influence de la quantité de H_2O_2 introduite sur les cinétiques de décoloration était très importante.
- Une décoloration très rapide (dès la première minute) de colorant est observée pour un pH acide (pH =3)
- La cinétique de décoloration est très dépendante de la concentration initiale du colorant. En effet, la décoloration est plus rapide pour les solutions les moins chargées.
- Un temps de 150 min a permis d'obtenir un rendement de 98,05%.

II-8 Reference bibliographique

- [1] P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143, 128-134.
- [2] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires, Institut national agronomique Paris- Grignon, Ecole doctorale Abies, 2004.
- [3] I. Arslan Alaton, S. Teksoy, Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, 2007, 73, 31-39.
- [4] R. Liu, H. M. Chiu, C. S. Shiau, R. Yu-Li Yeh, Y.T. Hung, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, 2007, 73, 1-6.
- [5] S. Wang, A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments*, 2008, 76, 714-720.
- [6] R. Perrin, J.P. Scharff « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, p : 661-678.
- [7] L. Diez, M. H. Livertoux, A. A. Stark, et al. High performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols, *J. Chromatography B.*, 2001, 763, 185-193.
- [8] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science and Technology*, 22, 1988, 798-806.
- [9] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 455-461.
- [10] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal* 80, 2005, 159-164.
- [11] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation : Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 593-598.
- [12] M. Neamtu, A. Yidiler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton like processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2003, 161, 1, 87-93.

- [13] S. Bossmann, H. Oliveros, E. Gob, S. Siegwart, S. Dahlen, E. P. Payawan, L. J. Straub, M. Wolmer, M. Braun, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, 102, 28, 5542-5550.
- [14] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ : mechanisms and simulation. *New Journal of Chemistry*, 1998, 22, 263-268.
- [15] S. Trabelsi, Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques, Application aux lixiviats de la décharge tunisienne : Jebel Chakir, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est et Institut des Sciences Appliquées et de Technologie, 2011, P 189.
- [16] M. Louis, Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, électro-Fenton et sono-électro-Fenton, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2017.
- [17] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman, 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, *Journal of Chemical Engineering*, 2012, 431-442.
- [18] K-N. Kharroubi, F. Belmehdi, Traitement d'un polluant organique le Bleu Méthylène dans l'eau par les nanoparticules, Master II, 2020.
- [19] T. Randrianantoandro, R. Rakotobe, H. Rakotondrazaka, H. Razafimandimby, L. Raharimalala, T. Rakotonirina, Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera à Antananarivo, *Journal de Afrique Science Madagascar*, 2014, 10, 45-60.
- [20] C. Bouasla, M-E. Samar, H. Ismail, F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Journal of Desalination*, 2010, 245, 35-41.
- [21] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo Fenton processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 305-310.
- [22] J. C. Boeglin, Inventaire des traitements d'eaux résiduaires, *Technique de l'ingénieur*, J3 940.
- [23] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 1999, 53, 51-59.
- [24] P. Brurch, DNA damage and cell lethality by photodynamically produced oxygen radicals, thesis, Rice University, 1989.
- [25] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes : à review, *Environmental Science and Pollution Research* 20(2013)2099–2132.

- [26] M. Neamtu, A. Yedile, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton like processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 161 (2003) 87–93.
- [27] B. Lodha, S. Chaudhari, Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 459–466.
- [28] P. Atkins, *The Elements of Physical Chemistry*, Presse de l'Université d'Oxford. 2000.
- [29] J. Sun, H. Sun, S-P. Wang, G-L. Qiao, L-P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Journal Dyes and Pigments*, 2007, 74, 647-652.
- [30] Wu, Y. Zhou, S. Qin, F. Zheng, K. Ye, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 533-539.

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé d'oxydation avancée Fenton est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance de molécule étudiée et du procédé Fenton. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du VM par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant. L'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation des radicaux HO[•] par le peroxyde d'hydrogène en excès. Un temps de 150 min a permis d'obtenir un rendement de 98,05%.

Le procédé Fenton dépend fortement du pH initial de la solution dont la meilleure efficacité de la dégradation a été obtenue en milieu acide (pH= 3), qui correspond à la prédominance de la forme fer ferreux (Fe²⁺) et la stabilité de peroxyde d'hydrogène (réaction Fenton est favorable).

Ce procédé est influé par la concentration du polluant, dont l'augmentation de la concentration de ce dernier diminue la vitesse de dégradation. Tandis qu'une augmentation de la concentration en catalyseur (dans le cas d'ion fer ferreux) diminue la cinétique de dégradation vu que l'excès des ions Fe²⁺ piège les radicaux hydroxyles.

Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe²⁺, ni celle de H₂O₂ ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de dégradation et diminuer le coût des réactifs utilisés.

Les résultats montrent bien la possibilité d'éliminer les colorants des eaux résiduaires en utilisant ce procédé d'oxydation avancée qui se caractérise par un rendement intéressant et une mise en œuvre assez facile.