

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



جامعة باجي مختار – عنابنة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Spécialité : Génie des Procédés

Filière : Génie des Procédés

Par :

HAMIDANI Meriem

Soutenue le : 30 juin 2022

Thème :

Etude de la réduction des ions cuivriques par des méthodes éco-compatibles et leur application dans la décoloration des eaux

Devant le jury composé de :

Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
DERRADJI Ahmed	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
DJERAD Souad	Prof.	Université Badji Mokhtar –Annaba	Rapporteur
TIFOUTI Lakhdar	Prof.	Université Badji Mokhtar –Annaba	Co-rapporteur
ZOUGAR Saida	Prof.	Université Badji Mokhtar –Annaba	Examineur
MESSIKH Nabil	Prof.	Université de Skikda	Examineur

Remerciement

En premier lieu, Je remercie le Dieu le tout puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche génie de l'environnement, département génie des procédés de la faculté de technologie à l'université Badji Mokhtar Annaba.

Je tiens très particulièrement à remercier madame Djerad Souad, mon encadreur de ma thèse, qui a dirigé cette thèse et a assuré ma formation scientifique. Je lui suis reconnaissante de la confiance accordée depuis mon arrivée pour la réalisation de ce travail, ainsi que pour de la cordialité et l'amabilité qu'elle a manifesté envers moi tout au long de ces 5 années de thèse.

Je remercie aussi mon co-encadreur de thèse monsieur Fifouti Lakhidar pour son soutien moral, sa rigueur au travail, et ses multiples conseils.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury de soutenance de thèse, madame Zougar Saida et monsieur Derradji Ahmed, qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail, de même que pour leurs enseignements de qualité et leurs conseils qui nous ont permis de poursuivre notre itinéraire académique.

Je remercie vivement monsieur Messikh Nabil de l'université de Skikda, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je tiens à remercier mes parents pour ces 5 années, et aussi pour les précédentes. Pour m'avoir supportée pendant ces années de révisions, d'examens et de résultats sans se plaindre de la terreur que je faisais régner à la maison.

Enfin, c'est avec profond bonheur que je saisis cette occasion solennelle pour adresser mes plus sincères remerciements à mes deux collègues Boutemedjet Abderrahim et Zakaria Bahri, à toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mon père, ma mère, qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve.

A mes frères et mes sœurs

A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues Et amies pour leurs conseils et leur soutien précieux

A tous ceux qui me sont chers Avec toute mon affection et mon amour.

Je leur dédie ce modeste travail

Résumé

Dans le présent travail, la réduction des ions cuivriques a été étudiée en utilisant l'ascorbate de sodium et le bisulfite de sodium. La méthode entre dans le cadre de l'utilisation des méthodes vertes où le réducteur possède l'avantage d'être éco-compatible et peu coûteux. Le produit obtenu après réduction par l'ascorbate de sodium est formé de cuprite Cu_2O et de cuivre métallique Cu . Certaines conditions comme le pH influent fortement sur la proportion de l'un des deux composants. D'autres conditions comme l'augmentation de la concentration de l'ascorbate prolonge le temps de la réduction jusqu'à plusieurs heures. Le cuivre ainsi obtenu peut en milieu acide générer le peroxyde d'hydrogène grâce à une réaction d'oxydo-réduction en milieu aqueux au cours de laquelle le cuivre réduit l'oxygène dissout en le transformant en H_2O_2 . La présence des deux éléments permet la mise en place du procédé Fenton hétérogène qui va générer les radicaux hydroxyles. Le cuivre a été appliqué dans la dégradation du bleu de méthylène et du vert de malachite. De bons rendements de dégradation ont été obtenus. La combinaison du cuivre avec les ultrasons et l'ajout de quantité supplémentaires de H_2O_2 a permis une diminution importante du temps de dégradation qui a atteint 4 minutes avec les deux colorants. L'utilisation du bisulfite de sodium a aussi réduit les ions cuivriques mais son efficacité de réduction paraît moindre que celle obtenue avec l'ascorbate. D'autres conditions plus sévères semblent nécessaires pour obtenir le CuS recherché.

Mots clés : Réduction, Cuivre, Ascorbate, Bisulfite, Procédé Fenton hétérogène, Dégradation.

Abstract

In the present work, the reduction of cupric ions was investigated using sodium ascorbate and sodium bisulfite. The method enters into the framework of green methods where the reducing agent has the advantage of being green and inexpensive. The product obtained after reduction with sodium ascorbate is formed from cuprite Cu_2O and metallic copper Cu . Certain conditions such as pH strongly influence the proportion of one of the two components. Other conditions such as increasing the concentration of ascorbate prolongs the reduction time up to several hours. The obtained copper can in an acidic medium generate hydrogen peroxide via an oxidation-reduction reaction in aqueous medium during which copper reduces the dissolved oxygen into H_2O_2 . The presence of the two components allows the implementation of the heterogeneous Fenton-like process generating the hydroxyl radicals. Copper was applied in the degradation of methylene blue and malachite green. High degradation yields were obtained. The combination of copper with ultrasound and the use of additional H_2O_2 resulted in a significant diminution in the degradation time which reached 4 minutes with both dyes. The use of sodium bisulfite also reduced copper ions, but its reduction efficiency appears to be less than that obtained with ascorbate. Other more severe conditions seem necessary to obtain the desired CuS .

Key Words: Reduction, Copper, Ascorbate, Bisulfite, Heterogeneous Fenton-Like Process, Degradation.

في العمل الحالي ، تم دراسة ارجاع شوارد النحاسي باستخدام أسكوربات الصوديوم وثنائي كبريتات الصوديوم. تقع الطريقة في نطاق استخدام الأساليب الخضراء حيث يتمتع المرجع بميزة كونه متوافقاً مع البيئة وغير مكلف. المنتج الذي تم الحصول عليه بعد الارجاع بأسكوربات الصوديوم يتكون من اكسيد النحاس Cu_2O والنحاس المعدني Cu . تؤثر ظروف معينة مثل درجة الحموضة بشدة على نسبة أحد المكونين. تؤدي الظروف الأخرى مثل زيادة تركيز الأسكوربات إلى إطالة وقت الارجاع حتى عدة ساعات. يمكن للنحاس الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة أن يولد بيروكسيد الهيدروجين في وسط حمضي بفضل تفاعل الأكسدة والارجاع في وسط مائي يقلل خلاله النحاس من الأكسجين المذاب عن طريق تحويله إلى بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 . يسمح وجود العنصرين بتنفيذ عملية فنتون غير المتجانسة التي ستولد جذور الهيدروكسيل. تم تطبيق النحاس في تحلل الميثيلين الأزرق والأخضر الملكيت. تم الحصول على مردود جيد في التحلل. أدى الجمع بين النحاس بالموجات فوق الصوتية وإضافة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى انخفاض كبير في وقت التحلل الذي وصل إلى 4 دقائق مع كلا الصباغين. أدى استخدام ثنائي كبريتات الصوديوم أيضاً إلى تقليل شوارد النحاس ، ولكن يبدو أن كفاءة الارجاع أقل من تلك التي تم الحصول عليها باستخدام الأسكوربات. يبدو أن هناك شروطاً أكثر شدة أخرى ضرورية للحصول على كبريتيد النحاس CuS المطلوب.

كلمات مفتاحية: ارجاع، النحاس، الأسكوربات، ثنائي كبريتات، عملية فنتون غير المتجانسة، التحلل.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.1. Introduction.....	4
I.2. Le cuivre.....	4
I.2.1. Forme oxydée.....	5
I.2.2. Forme sulfurée	5
I.2.3. Les propriétés générales du cuivre.....	6
I.2.3.1. Propriétés chimiques	6
I.2.3.2. Propriétés mécaniques.....	7
I.2.3.3. Propriétés physiques.....	7
I.2.4. Comportement du cuivre dans l'eau.....	7
I.2.5. Mécanismes de toxicité.....	8
I.2.6. Impacts sur la santé.....	8
I.2.7. Impact sur l'environnement.....	9
I.2.8. Traitement du cuivre.....	9
I.2.8.1. L'osmose inverse.....	9
I.2.8.2. La précipitation par augmentation du pH.....	10
I.2.8.3. L'électrolyse.....	10
I.2.8.4. La cristallisation à froid.....	10
I.2.8.5. L'Echange ionique sur résine.....	10
I.2.8.6. La réduction chimique.....	11
I.3. Les colorants.....	15
I.3.1. Définition.....	15
I.3.2. Classification des colorants.....	16
I.3.2.1. Classification technique.....	16
I.3.2.2. Classification chimique.....	16
I.3.2.3. Classification tinctoriale.....	17
I.3.3. Le Bleu de méthylène.....	17
I.3.4. Le vert de malachite.....	19
I.3.5. Pollution par les colorants.....	20
I.3.5.1. Impacts sur l'environnement.....	20
I.3.5.2. Impacts sur la santé.....	20
I.3.6. Procédés de traitement des colorants.....	21
I.3.6.1. Procédés physicochimiques.....	21
I.3.6.2. Procédés chimiques.....	22
I.4. Procédés d'oxydation avancés (POA).....	23
I.4.1. Classification des procédés d'oxydation avancés.....	25
I.4.1.1. Procédé Fenton.....	26
I.4.1.2. Procédé Fenton Hétérogène.....	27
I.5. Revue bibliographique succincte sur l'utilisation de cuivre et ses composés.....	28
I.6. Conclusion.....	32

I.7. Références.....	33
----------------------	----

Chapitre II: Réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium

II.1. Introduction.....	38
II.2. Matériels et méthodes.....	38
II.3. Etude expérimentale.....	39
II.3.1. Effet de la concentration de l'ascorbate sur la réduction des ions cuivriques.....	39
II.3.2. Analyse par voltamétrie cyclique.....	41
II.3.3. Mesure du pH.....	43
II.3.4. Analyse par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.....	44
II.3.5. Effet de la température.....	45
II.3.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	47
II.3.7. Effet du pH.....	48
II.4. Commentaire et Discussion.....	50
II.5. Conclusion.....	55
II.6. Références.....	56

Chapitre III: Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre

III.1. Introduction.....	59
III.2. Etude expérimentale.....	59
III.2.1. Réactifs et matériels utilisés.....	59
III.2.2. Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre obtenu.....	61
III.2.2.1. Mode opératoire.....	61
III.2.2.2. Effet de la masse du cuivre.....	61
III.2.2.3. Effet de la température.....	62
III.2.2.4. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène.....	62
III.2.3. Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre commercial ...	63
III.3. Conclusion.....	73
III.4. Références.....	74

Chapitre IV: Étude de la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène en présence du cuivre

IV.1. Introduction.....	75
IV.2. Préparation et caractérisation du cuivre.....	75
IV.3. Etude expérimentale.....	77
IV.3.1. Etude de la dégradation du vert de malachite en présence du cuivre.....	77
IV.3.1.1. Mode Opératoire	77
IV.3.1.2. Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du Vert de Malachite.....	77
IV.3.1.3. Ajout de H ₂ O ₂ et application des ultrasons.....	79
IV.3.1.4. Etude cinétique.....	84
IV.3.2. Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre.....	86
IV.3.2.1. Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par le cuivre.....	87
IV.3.2.2. Ajout de H ₂ O ₂ et application des ultrasons.....	89
IV.5. Conclusion.....	95
IV.6. Références.....	96

Chapitre V: Etude de la réduction du ions cuivrique par le bisulfite de sodium

V.1. Introduction.....	99
V.2. Etude expérimentales.....	99
V.2.1. Mode Opérateur.....	99
V.2.2. Effet de la concentration de NaHSO ₃	100
V.2.3. Effet de la température.....	101
V.2.4. Effet de la concentration des ions cuivriques.....	101
V.2.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	105
V.2.6. Effet du volume de la solution.....	106
V.3. Conclusion.....	106
V.4. Références.....	107
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	108

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Diagramme de pourbaix du système Cu-H ₂ O à 25 °C.	8
I.2	Structure de l'acide ascorbique.	12
I.3	Structure de l'ascorbate de sodium.	14
I.4	Structure chimique du bleu de méthylène.	17
I.5	Structure chimique du vert de malachite.	19
II.1	Étapes de la réduction des ions cuivriques (à 5.10 ⁻³ M) par l'ascorbate à différentes concentrations. Conditions opératoires: 30 °C, 250 tr/min.	39
II.2	Pourcentages du cuivre réduit (5.10 ⁻³ M) analysé à la fin des expériences menées avec l'ascorbate à 5.10 ⁻³ M (vert), 10 ⁻² M (bleu) et 5.10 ⁻² M (rouge).	41
II.3	Voltammogramme de la réduction des ions cuivriques à 5.10 ⁻³ M par l'ascorbate à 5.10 ⁻³ M, 7.10 ⁻³ M et 10 ⁻² M. Conditions opératoires : 30 °C, 250 tr/min, V _{Cu} =V _{As} =50 mL.	42
II.4	Voltammogramme de la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate à 2.10 ⁻² M, 3.10 ⁻² M et 5.10 ⁻² M. Conditions opératoires : 30 °C, 250 tr/min, V _{Cu} =V _{As} =50 mL.	42
II.5	Variation du pH au cours de la réduction des ions cuivriques à 5.10 ⁻³ M par l'ascorbate à 5.10 ⁻³ et 5.10 ⁻² M. Conditions opératoires : 30 °C, 250 tr/min, V _{Cu} =V _{As} =50 mL.	43
II.6	Analyses DRX et images MEB des échantillons obtenus après la réduction des ions cuivriques à 5.10 ⁻³ M par l'ascorbate à 5.10 ⁻³ M (a,b) et 5.10 ⁻² M (c,d). Conditions opératoires : 30 °C, 250 tr/min, V _{Cu} =V _{As} =50 mL.	44
II.7	Effet de la température sur la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate Conditions opératoires : 250 tr/min, C _{Cu} =C _{As} =5.10 ⁻³ M, V _{Cu} =V _{As} =50 mL, t=60 min.	45
II.8	DRX et MEB des échantillons de cuivre obtenus à 30 et 60 °C. Conditions opératoires : 250 tr/min, C _{Cu} =C _{As} =5.10 ⁻³ M, V _{Cu} =V _{As} =50 mL, t=60 min.	46
II.9	Effet de l'agitation sur la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate. Conditions opératoires : T°=60 °C, C _{Cu} =C _{As} =5.10 ⁻³ M, V _{Cu} =V _{As} =50 mL, t=60 min.	47
II.10	Image MEB des particules de cuivres obtenues en l'absence d'agitation.	47

II.11	Des particules obtenues à pH=3, 5,3 et 12. Conditions opératoires : $C_{\text{CuSO}_4}=C_{\text{ascorbate}}=5.10^{-3}$ M, $V_{\text{CuSO}_4}=V_{\text{ascorbate}}=50$ mL, 250 tr/min.	48
II.12	MEB des particules obtenues à pH=3 (a), pH=5,3 (b) et pH=12 (c). Conditions opératoires : 60 °C, 250 tr/min, $C_{\text{CuSO}_4}=C_{\text{ascorbate}}=5.10^{-3}$ M, $V_{\text{CuSO}_4}=V_{\text{ascorbate}}=50$ mL.	49
II.13	Processus d'oxydation de l'acide ascorbique.	53
III.1	Analyses DRX et MEB du cuivre obtenu in situ (a) et le cuivre commercial (b).	59
III.2	Effet de la masse du cuivre obtenu sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène.	61
III.3	Effet de la température sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène.	61
III.4	Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur sa réaction de dégradation.	62
III.5	Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par le cuivre commercial.	63
III.6	Spectres de BM pendant la dégradation avec Cu (a) et CuF (b). Conditions opératoires : $C_{\text{BM}}=3.10^{-5}$ M, masse de Cu=0,05 g, 60 °C, 100 tr/min.	65
III.7	BM (a), BM+Cuivre obtenu (b), BM+Cuivre commercial (c) après 10 min de réaction. Conditions opératoires: $C_{\text{BM}}=3.10^{-5}$ M, Cu=0,05 g, 60 °C, 100 tr/min.	65
III.8	Spectres de BM pendant la dégradation avec Cu_2O . Conditions opératoires: $C_{\text{BM}}=3.10^{-5}$ M, $m_{\text{Cu}}=0,05$ g, 60 °C, 100 tr/m.	66
III.9	Spectres UV-Vis d'une solution de $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$.	70
III.10	Spectre XRD de Cu (a) et CuF (b) après utilisation dans la dégradation du BM.	70
III.11	Spectres de dégradation du BM avec Cu (a) et CuF (b) au cours du 2 ^{ème} cycle de réaction. Conditions opératoires : $C_{\text{BM}}=3.10^{-5}$ M, $m_{\text{Cu}}=0,05$ g, 60 °C, 100 tr/min.	71
III.12	Comparaison entre les résultats de la dégradation du BM après la première et le deuxième cycle de réaction. Conditions opératoires : $C_{\text{BM}}=3.10^{-5}$ M, $m_{\text{Cu}}=0,05$ g, 60 °C, 100 tr/min.	72

IV.1	Analyses par XRD (a) et MEB (b) et EDS (c) du cuivre obtenu.	76
IV.2	Effet de la masse du cuivre (a), de la température (b) et du pH de la solution (c) sur la dégradation du vert de malachite.	78
IV.3	Effet de l'ajout de H ₂ O ₂ sur la dégradation du vert de malachite Conditions Opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, pH=3, 60 °C, 100 tr/min.	79
IV.4	Effet de la température sur la dégradation du VM en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, US à 40 kHz, pH=3, 0 tr/min.	81
IV.5	Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dégradation du VM en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, US à 40 kHz, 60 °C, pH=3, 0 tr/min.	82
IV.6	Spectres UV-Vis du VM au cours de sa dégradation avec le système (Cu) (a) et Cu/US/H ₂ O ₂ (b). Conditions Opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, C _{H2O2} =0,001 M, US à 40 kHz, 60 °C, pH=3.	83
IV.7	Comparaison entre les résultats obtenus en milieu acide avec le cuivre seul (0,03 g), cuivre (0,03 g) en présence des ultrasons à 40 kHz, cuivre (0,03 g) avec H ₂ O ₂ à 0,001 M et les trois paramètres ensemble.	84
IV.8	Pseudo-premier ordre de la dégradation du VM en présence du cuivre à différentes températures. Conditions Opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, pH=3, 100 tr/min.	85
IV.9	Pseudo-premier ordre de la dégradation du VM en présence du cuivre et des ultrasons à différentes températures. Conditions Opératoires: C _{VM} =10 ⁻⁵ M, m _{Cu} =0,03 g, pH=3, 40 kHz, 0 tr/min.	86
IV.10	Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du BM par le cuivre : effet de la masse (a), de la température (b), de la concentration initiale du colorant (c) et du pH de la solution du BM (d).	88
IV.11	Pseudo-premier ordre de la réaction de dégradation du BM en présence du cuivre à différentes températures.	89
IV.12	Effet de l'ajout de H ₂ O ₂ sur la dégradation du BM en présence du cuivre. Conditions opératoires : m _{Cu} =0,03 g, C _{BM} =3.10 ⁻⁵ M, 60 °C, pH=3, 100 tr/min.	90

IV.13	Spectres du BM lors de sa dégradation par le cuivre seul (a) et en présence de H ₂ O ₂ à 0,001 M (b). Conditions opératoires : m _{Cu} =0,03 g, C _{BM} =3.10 ⁻⁵ M, 60 °C, pH=3, 100 tr/min.	90
IV.14	Effet de l'ajout de H ₂ O ₂ sur la dégradation du BM en présence du cuivre à différentes températures en milieu neutre. Conditions opératoires : m _{Cu} =0,03 g, C _{BM} =3.10 ⁻⁵ M, 60 °C, 100 tr/min.	91
IV.15	Effet de l'ajout de H ₂ O ₂ en milieu acide (a) et neutre (b) sur la dégradation du BM en présence et absence du cuivre.	93
IV.16	Spectres de BM lors de sa dégradation en présence du cuivre, H ₂ O ₂ et des ultrasons. Conditions opératoires : m _{Cu} =0,03 g, C _{BM} =3.10 ⁻⁵ M, 60 °C, pH=3, 100 tr/min, 0,001 M H ₂ O ₂ , 40 kHz.	94
IV.17	Comparaison entre les résultats obtenus en milieu acide avec le cuivre seul (0,03 g), cuivre (0,03 g) avec ultrasons à 40 kHz, cuivre (0,03 g) avec H ₂ O ₂ à 0,001 M, et les trois conditions ensemble.	95
V.1	Effet de la concentration de NaHSO ₃ sur la réduction des ions cuivriques. Conditions opératoires : C _{Cu2+} =0,005 M, 60 °C, 250 tr/min.	101
V.2	Effet de la température sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO ₃ . Conditions opératoires : C _{Cu2+} = 5.10 ⁻³ M, C _{NaHSO3} = 1 M, 250 tr/min.	101
V.3	Réduction des ions cuivriques à 0,005 M and 0,5 M par le NaHSO ₃ . Conditions opératoires : C _{NaHSO3} = 1 M, 60 °C, 250 tr/min.	102
V.4	Particules obtenues après réduction des ions cuivriques à 0,005 M (gauche) et 0,5 M (droite) par NaHSO ₃ . Conditions opératoires : C _{NaHSO3} = 1 M, 60 °C, 250 tr/min.	103
V.5	DRX des échantillons obtenus avec CuSO ₄ .5H ₂ O à 0,005 M (a) et 0,5 M (b). Conditions opératoires : NaHSO ₃ =1 M, 60 °C, 250 tr/min.	103
V.6	DRX des échantillons obtenus avec CuSO ₄ .5H ₂ O à 5.10 ⁻³ M calcinés à 300 °C (a) et 500°C (b).	105
V.7	Photos de l'échantillon préparé avec CuSO ₄ .5H ₂ O à 5.10 ⁻³ M et calciné à 300 °C (a) et 500°C (b).	105
V.8	Effet de la vitesse d'agitation sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO ₃ .	106
V.9	Effet du volume de la solution sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO ₃ .	107

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
I.1	Les propriétés physico-chimiques du cuivre.	5
I.2	Les propriétés chimiques de l'acide ascorbique.	13
I.3	Les propriétés physico-chimiques de l'ascorbate de sodium.	14
I.4	Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par ordre d'intensité croissante.	16
I.5	Principales caractéristiques physico-chimique du bleu de méthylène.	18
I.6	Potentiels standards des couples oxydoréduction.	23
I.7	Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux.	24
I.8	Potentiels standards.	28
II.1	Données obtenues du voltamogramme en fonction de la concentration de l'ascorbate.	43
II.2	Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie des produits obtenus.	48
III.1	Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie du cuivre obtenu et commercial.	66
IV.1	Calcul de l'énergie d'activation pour le système (Cu/VM)	85
IV.2	Calcul de l'énergie d'activation pour le système (Cu/US/VM)	86

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux ont toujours été naturellement présents dans les milieux aquatiques à des concentrations ne dépassant pas quelques microgrammes. Cependant, les eaux des mers, fleuves et océans sont devenues de plus en plus chargées d'éléments métalliques dangereux à cause de leurs rejets par les activités anthropique dans la nature sans traitement. Cette pollution aquatique par les métaux est due surtout à une industrialisation croissante consommatrice de métaux de base comme le cuivre. En effet, ce métal a connu une accélération dans son utilisation depuis la révolution industrielle mais surtout depuis une quelques dizaines avec la croissance technologique des pays asiatiques. La hausse des prix de cette matière première a emmené à l'exploitation des gisements contenant de faibles concentrations en cuivre et larguant dans l'environnement les autres minéraux associés au métal principal.

De nos jours, la recherche de nouvelles ressources de minéraux autres que les gisements classiques est devenue un sujet de recherche largement étudié par le monde scientifique. En effet, tout comme pour les déchets solides qui sont considérés comme une source illimitée de matières valorisables, les effluents liquides issus des industries métallurgiques peuvent être considérés comme une source de métaux qu'il est possible de récupérer par des méthodes plus ou moins efficaces.

Cette récupération revêt une importance primordiale car l'eau propre est un élément utile à la vie sur terre. Sa surveillance en raison des risques qu'elle peut faire encourir en cas de pollution incite à la recherche de nouveaux traitements afin de l'épurer et de réutiliser les éléments récupérés lorsque ceux-ci présentent un intérêt comme les métaux.

Différentes techniques de traitements des eaux polluées ont fait leurs preuves. Cependant, souvent ces méthodes génèrent des boues qu'elles sont enfouies généralement dans les décharges alors qu'elles peuvent contenir des éléments valorisables. Les effluents aqueux riches en éléments métalliques peuvent être traités par ajout de solutions alcalines afin de précipiter les métaux, ces métaux sous forme hydroxyde doivent, par la suite, être traités pour les transformer sous forme d'oxydes métalliques stables. D'autres méthodes peuvent être appliquées pour récupérer ces métaux sous forme solide. Il s'agit notamment de la réduction dont le but est de transformer directement les ions métalliques solubles M^{n+} en métal M^0

facilement récupérable et directement utilisable tel quel ou dans de nouveaux procédés. C'est l'objet de cette thèse.

D'un autre côté, la recherche de réactifs réducteurs de faible coût et de nature éco-compatible rendrait le procédé plus attractif des points de vue environnemental et économique. En effet, ce travail entre dans le cadre de la recherche de procédés verts, avec le moins de répercussions environnementales néfastes. L'idée étant de récupérer le cuivre par réduction avec un réactif choisi pour son abondance dans la nature, à partir des effluents aqueux. Deux produits ont été testés : la vitamine C qui est présente dans les fruits et légumes et le bisulfite de sodium qui est un additif alimentaire largement utilisé dans les boissons pour les préserver de l'oxydation.

Ce cuivre récupéré sera par la suite utilisé dans un nouveau procédé. En effet il est envisagé le traitement d'une eau polluée par les colorants avec le cuivre, puisque celui-ci pourrait certaines conditions opératoires produire le peroxyde d'hydrogène in-situ. De cette manière les ions cuivriques qui étaient initialement présents en solution serviront à traiter une eau polluée par les colorants et de fait, on aura traité deux types de polluants organiques.

Cette thèse est organisée ainsi:

Dans le premier chapitre des généralités sur les propriétés du cuivre, ses utilisations et les différentes méthodes de sa récupération à partir des effluents aqueux sont présentées. D'un autre côté, les colorants et la pollution générée par leurs utilisations ainsi que les traitements actuellement appliqués sont brièvement décrits. Parmi les méthodes décrites figure le procédé Fenton qui est très largement utilisé dans les réactions d'oxydation des polluants organiques. En revanche le procédé utilisé dans ce travail est un procédé Fenton hétérogène dans lequel l'ajout du peroxyde d'hydrogène n'a pas été nécessaire puisqu'il est produit in-situ par le cuivre lui-même dès le contact du métal avec le milieu aqueux. La présence de H_2O_2 et des ions Cu^{2+} en solution génère la formation des radicaux hydroxyles qui sont responsables de la dégradation des molécules organiques.

Dans le deuxième chapitre, la méthode de réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium a été étudiée. Cette étude a été menée en faisant varier la concentration du réducteur, la température et l'agitation.

Le troisième chapitre a été consacré à l'application du cuivre réduit dans une réaction de décoloration du bleu de méthylène par le procédé Fenton hétérogène. Différentes

conditions opératoires ont été étudiées telles que l'effet de la masse du cuivre, de la température et de la concentration initiale du colorant. Son efficacité a été comparée à celle d'un cuivre métallique commercial utilisé dans les mêmes conditions opératoires.

Dans le quatrième chapitre, dégradation des colorants, bleu de méthylène et le vert de malachite a été étudiée en utilisant le procédé fenton hétérogène en ajoutant H_2O_2 et l'application des ultrasons en même temps.

Le cinquième chapitre a été consacré à la réduction des ions cuivriques par le bisulfite de sodium. Différentes conditions opératoires ont été testées pour améliorer les rendements de réduction. Ce chapitre fera l'objet d'une suite dans les travaux qui seront réalisés ultérieurement.

Une conclusion générale regroupera les principaux résultats obtenus et les perspectives à venir.

I.1. Introduction

Le cuivre est un métal aux multiples usages. On le retrouve dans les pièces de monnaies, les fils électriques, les toitures, et les fongicides, etc. Si à très faible dose, le cuivre est un oligo-élément indispensable à la vie, à des doses plus élevées il présente une action toxique importante car il n'est pas biodégradable et est accumulable dans les tissus vivants. L'origine du cuivre dans les eaux est très diverse, en plus des teneurs naturelles provenant principalement des roches mères, son usage par l'homme provoque des rejets dans l'environnement qui peuvent être ponctuels ou diffus. Son élimination s'impose donc comme pour tout autre polluant présent dans l'eau.

Les colorants sont une autre source de pollution des eaux qui ne cesse de s'accroître au fil du temps. Les dommages qu'ils causent à l'environnement ne sont plus à démontrer. Si dans une démarche de développement durable, on arrive à enlever le cuivre de l'eau par une méthode qui permettrait de le réutiliser dans le traitement des colorants, cela pourrait être bénéfique sur tous les plans. C'est le sujet de cette thèse.

Dans ce chapitre, seront présentées de manière succincte les principales caractéristiques du cuivre et des colorants, leurs utilisations, les problèmes qu'ils causent à la santé et à l'environnement et les différentes méthodes d'élimination. Il sera présenté aussi quelques résultats publiés sur la réduction des ions cuivriques.

I.2. Le cuivre

Le cuivre est un métal de la première série de transition. Il fait partie du groupe 11 (IB) dans le tableau périodique des éléments. Il est malléable, ductile, et résiste à la corrosion de l'air et de l'eau mais est attaqué par les acides. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de $63,57 \text{ g.mol}^{-1}$ [1].

A l'état métallique (Cu^0), le cuivre a une couleur rouge orangée, sa masse volumique est de $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ($>5 \text{ g.cm}^{-3}$) ce qui le classe dans la famille des métaux lourds [2]. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du cuivre [3].

Caractéristiques			
Symbole	Cu	Point d'ébullition	2562 °C
Numéro atomique	29	Point de fusion	1084,62 °C
Masse atomique	63,57 g/mol	Configuration électronique	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Masse volumique	8,96 g.cm ⁻³	Électrons par niveau d'énergie	2 8 18 1
Dureté	3 kgf/mm ²	Rayon atomique	135 pm
Oxyde	Faiblement basique	État ordinaire	Solide

Le cuivre peut se trouver à l'état naturel sous forme oxydée ou sulfurée.

I.2.1. Forme oxydée

Les minerais oxydés du cuivre sont des carbonates complexes ayant subi une oxydation par l'eau et l'air au cours du temps. Les principales formes sont [4] :

- Malachite Cu₂CO₃ (OH)₂
- Azurite Cu₃(CO₃)₂(OH)₂
- Cuprite Cu₂O (rouge)
- Mélaconite CuO (noir)
- Dioptase CuO₃ H₂O

I.2.2. Forme sulfurée

Les minerais sulfurés proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux. Les minerais sulfurés sont les plus répandus et représentent plus de 80 % de la production mondiale. Les formes minéralogiques les plus rencontrées sont [5].

- La chalcopyrite CuFeS₂
- La chalcosine Cu₂S
- La covelline CuS
- La bornite Cu₅FeS₄
- L'énargite Cu₃AsS₄

Ces différents minerais se trouvent assez souvent mélangés et leurs teneurs moyennes en cuivre varient généralement de 0,7 à 2 % [6].

I.2.3. Les propriétés générales du cuivre

Le cuivre avec l'or, est le seul métal naturellement coloré et le meilleur conducteur d'électricité et de chaleur après l'argent. Sa concentration dans l'écorce terrestre est de 55 g par tonne. Sa présence dans les organismes vivants est de 1 à 10 milligrammes par kg [7]. C'est un métal important qui est utilisé dans de nombreux domaines à cause de ses propriétés remarquables.

I.2.3.1. Propriétés chimiques [8]

A. Formation d'alliages

Le cuivre peut constituer des alliages avec bon nombre de métaux tels que le nickel, le zinc, le l'étain et l'aluminium. Ces alliages possèdent des champs d'applications assez larges.

B. Résistance à la corrosion

Le cuivre et ses alliages sont stables en milieu corrosif. Cette propriété est mise à profit pour fabriquer des canalisations en cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries. La robinetterie est en laiton ou en bronze. En milieu marin, on l'allie généralement à de l'aluminium ou du nickel pour lui donner une bonne résistance à l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m³ par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages de cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

C. Propriétés biologiques

Le cuivre est un oligoélément utile à l'homme et aux animaux car il est indispensable pour assurer la formation de l'hémoglobine. Le cuivre élimine naturellement les micro-organismes et les bactéries et assainit les canalisations de l'eau. Il est également utilisé dans la fabrication de confitures (ustensiles en cuivre) et pour la distillation des alcools (alambic).

I.2.3.2. Propriétés mécaniques

Le cuivre possède une faible aptitude à l'usinage. Cependant, certains de ses alliages, comme le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité et se prêtent très bien à la plupart des traitements de surface.

Le cuivre est un métal très ductile. Il peut être travaillé à froid lorsqu'il n'est pas allié. Le cuivre et ses alliages se laminent facilement en tôles, s'étirent en fils fins et se martèlent en feuilles très minces. A chaud, ils se prêtent bien à la déformation [8].

I.2.3.3. Propriétés physiques

Le cuivre est un bon conducteur électrique. C'est pourquoi il est utilisé dans la distribution de l'énergie électrique, et dans la fabrication des composants électroniques. Il est aussi un très bon conducteur de chaleur. On le retrouve dans les chaudières, radiateurs, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques et nucléaires [9].

I.2.4. Comportement du cuivre dans l'eau

L'oxyde cuivreux ou cuprite (Cu_2O) est insoluble dans l'eau alors que le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et faiblement soluble dans l'eau ammoniacale. Les formes CuSO_4 et CuCl_2 sont solubles dans l'eau.

L'ion Cu^+ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand comme les cyanures, les sulfures, et les fluorures. L'ion Cu^{2+} forme des complexes stables avec des ligands organiques et des ligands minéraux comme les chlorures ou l'ammonium. Le diagramme Cu- H_2O (figure. I.1) montre que l'obtention des ions Cu^{2+} en milieu aqueux se fait à un pH 4 et ces ions sont stables en milieu acide [10].

En milieu aqueux, le cuivre peut réagir en fonction de la composition et des caractéristiques du milieu : complexation avec des ligands, adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires, bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...), présence de sels (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...), échange entre les sédiments et l'eau...etc [11].

Le cuivre est souvent rejeté dans l'eau sous forme particulière qui tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber sur la matière organique, sur le fer hydraté, ou sur les oxydes de

manganèse et les argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représente de 40 à 90 % du cuivre total.

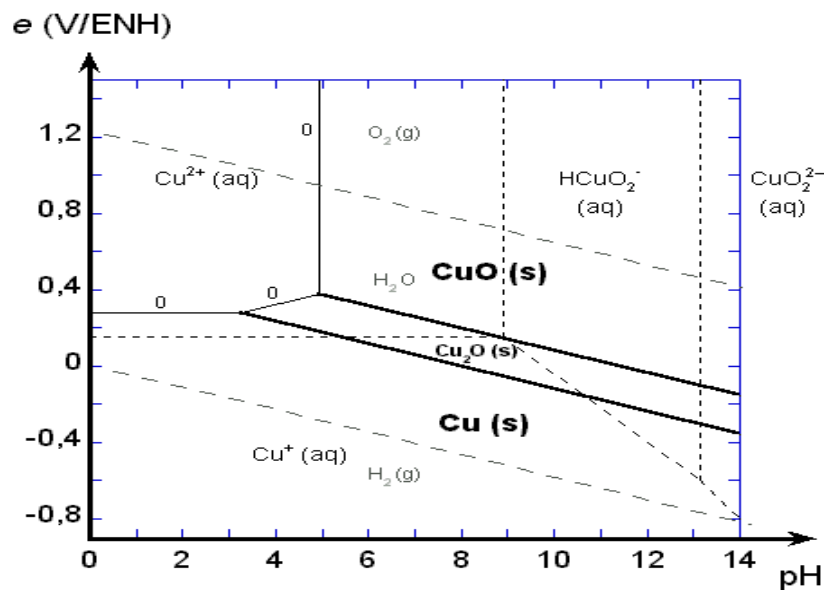


Figure I.1: Diagramme de POURBAIX du système Cu-H₂O à 25 °C.

I.2.5. Mécanismes de toxicité

Lorsque la concentration du cuivre dans les organismes vivants est importante, il interfère alors avec de nombreux processus physiologiques. Cette toxicité biochimique provient de la nature réactive de ce métal. Ainsi, il est capable de se lier facilement aux molécules à cause de ses propriétés oxydo-réductrices. Cette réactivité peut faciliter sa fixation sur des sites actifs de l'ADN contenant des thiols (-SH), des carboxyles (-COO-), ou des noyaux imidazoles (C₃H₄N₂) [12] provoquant des troubles physiologiques. La production de radicaux libres a été aussi observée selon la réaction suivante [13]:



Ces radicaux libres peuvent entraîner des réactions d'oxydoréduction en chaîne (stress oxydant) qui aboutissent à la perte de l'intégrité cellulaire.

I.2.6. Impacts sur la santé

Le cuivre a de tout temps été utilisé. De ce fait, il se retrouve dispersé dans l'environnement. On le retrouve alors dans l'air, l'eau et les aliments.

Dans un milieu professionnel, l'exposition au cuivre est courante. Une contamination au cuivre provoque un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur.

A long terme, l'exposition au cuivre provoque une irritation du nez, des yeux et de la bouche. On peut avoir aussi des vertiges, des vomissements et des diarrhées ainsi que des maux de tête et d'estomac. La prise intentionnelle d'une forte dose de cuivre peut provoquer des dommages irréversibles aux reins et au foie et peut entraîner la mort.

La littérature scientifique rapporte aussi que l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre diminue l'intelligence chez les personnes jeunes [14].

I.2.7. Impact sur l'environnement

Le cuivre se retrouve dans l'environnement à cause d'une production et utilisation mondiale sans cesse croissante. L'exploitation minière, la production des métaux, du bois, des fertilisants et des fongicides disséminent le métal dans l'environnement. Cela génère des dépôts sur les rives des fleuves et des mers sous forme de boues contaminées par le cuivre.

Dans le sol, le cuivre se lie fortement aux matières minérales et organiques. Il peut parcourir alors de grandes distances grâce aux eaux de surfaces en étant suspendu aux fines particules ou comme ion libre [15]. Etant bioaccumulable, le cuivre peut se concentrer dans les plantes cultivées sur des sols riches en cuivre ou subissant des traitements à la bouillie bordelaise (mélange de chaux et de sulfate de cuivre utilisé comme antifongique). Il peut alors affecter de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre qui vont décomposer plus lentement la matière organique et donc ralentir la régénération du sol. La norme internationale de la concentration du cuivre dans les rejets liquides est de 2 mg/L.

I.2.8. Traitement du cuivre

Différentes techniques permettent le traitement et la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels. Selon sa teneur dans l'eau, il convient de le concentrer avant de procéder à sa récupération [16]. Parmi ces traitements on trouve :

I.2.8.1. L'osmose inverse

Il s'agit de la filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée. L'osmose inverse permet la récupération de cuivre issu des bains de cuivrage

acide et cyanuré. Cette technique fonctionne sous des pressions élevées entraînant une demande énergétique importante. Par la suite, des techniques de récupération du cuivre telles que la précipitation, la cristallisation à froid, l'échange ionique sur résine, l'échange ionique liquide-liquide et l'électrolyse, sont nécessaires [17].

I.2.8.2. La précipitation par augmentation du pH

Plusieurs procédés utilisent cette technique de précipitation :

- Le chlorure de cuivre peut être précipité sous la forme d'hydroxyde de cuivre dans une solution alcaline, puis séparé mécaniquement (par filtration ou centrifugation) et évacué en tant que déchet. Cette technique est notamment appliquée dans le secteur des traitements de surface.

- La précipitation du cuivre par ajout d'eau de chaux est suivie d'une floculation et d'une filtration sur sable. Les résidus solides sont ensuite envoyés dans un four à 400 °C pour former l'oxyde de cuivre CuO. Cette technique est applicable pour le traitement des effluents industriels.

I.2.8.3. L'électrolyse

Le chlorure et le sulfate de cuivre peuvent être recyclés par électrolyse. Le cuivre en solution migre vers la cathode. Le cuivre métallique est ainsi récupéré. L'électrolyse engendre des coûts d'investissement et en personnel ainsi que des dépenses d'énergie étant donné le faible rendement du procédé. Cet inconvénient peut être compensé par la revente ou la réutilisation du cuivre.

I.2.8.4. La cristallisation à froid

Les solutions cuivrées d'acide sulfurique-peroxyde peuvent être cristallisées par refroidissement. En effet, l'abaissement de la température de la solution diminue la solubilité des sels métalliques.

I.2.8.5. L'Echange ionique sur résine

Cette technique concentre le métal dans la résine. Le métal est ensuite récupéré par libération du métal sous forme dissoute ou par incinération de la résine (le cuivre est alors contenu dans les cendres résiduelles). Cette technique permet de réaliser des solutions

concentrées en cuivre avec un rendement de plus de 95 % et est particulièrement rentable pour les métaux à forte valeur ajoutée dont les coûts de traitement sont élevés.

I.2.8.6. La réduction chimique

Différents réducteurs peuvent être utilisés comme le borohydrure de sodium, le sulfite de sodium, l'hydrazine, l'acide ascorbique et l'hypophosphite [18]. L'agent réducteur apporte les électrons nécessaires à la transformation chimique du cuivre ionique en cuivre métallique Cu^0 qui sera récupéré sous forme solide.

La précipitation par ajout de dithionite de sodium (dans le cas de cuivre présent sous la forme d'un complexe, parfois utilisé dans les traitements de surface). Cette méthode permet la réduction du cuivre. S'il y a présence simultanée de cuivre libre et de cuivre sous la forme de complexe, il est préférable de retirer le cuivre libre préalablement pour précipiter efficacement le cuivre complexé. Le cuivre libre peut être retiré par le procédé électrolytique.

❖ C'est cette méthode qu'on a utilisé dans ce travail pour la récupération du cuivre.

A. Réducteurs chimiques

En chimie, un réducteur est un corps simple, un composé ou union qui cède au moins un électron à une autre espèce chimique lors d'une réaction d'oxydoréduction. Le réducteur ayant perdu au moins un électron au cours de cette réaction est oxydé, tandis que l'espèce chimique qui a reçu au moins un électron est réduite. Les substances suivantes sont des exemples de réducteurs [19]:

- Les non-métaux tels que l'hydrogène et le carbone.
- Les métaux tels que les métaux alcalins (lithium, le sodium ou le potassium), le magnésium, l'aluminium ou le zinc.
- Les hydrures tels que le borohydrure de lithium LiBH_4 , le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 , l'hydrure de sodium NaH ou l'hydrure de calcium CaH_2 .
- Les aldéhydes.
- Les sels et les composés moléculaires tels que le dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou l'hydrazine N_2H_4 , l'acide ascorbique et le sulfite de sodium Na_2SO_3 .

En chimie minérale, la réduction désigne plus spécifiquement l'addition d'hydrogène à une molécule; ainsi, le benzène peut être réduit en cyclohexane en présence d'un catalyseur de platine :



En chimie organique, un bon réducteur est un réactif qui fournit de l'hydrogène. Les oses qui possèdent une fonction aldéhyde $-\text{CHO}$, sont appelés aldoses et sont des oses réducteurs, de même que certains diholosides et polyholosides qui en contiennent; le ribose, le glucose, le maltose sont ainsi des composés réducteurs, contrairement par exemple au saccharose ou au tréhalose.

En biochimie, les biosynthèses utilisent comme cofacteurs des réducteurs tels que le NADH, le NADPH, le FADH₂ ou encore la coenzyme QH₂. Les antioxydants sont souvent des réducteurs qui neutralisent les effets des substances les plus oxydantes susceptibles d'endommager les cellules, par exemple au cours du stress oxydant ; les thiols tels que le glutathion, ou encore l'acide ascorbique (vitamine C), la vitamine A et les vitamines E sont des exemples d'antioxydants agissant comme réducteurs au sein des cellules vivantes.

- ❖ Dans ce travail nous avons utilisé deux réducteurs pour la réduction du cuivre. Ces réducteurs sont l'ascorbate de sodium et le bisulfite de sodium.

1. L'acide ascorbique

C'est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes, présent sous la forme acide L-ascorbique (vitamine C) et ascorbates dans les citrons, les jus de fruits (agrumes surtout) et les légumes frais [20].

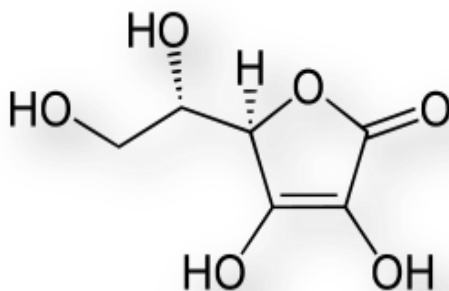


Figure I.2 : Structure de l'acide ascorbique.

Tableau I.2 : Les propriétés chimiques de l'acide ascorbique.

Identification	
Nom UICPA	5-(1,2-dihydroxyéthyl)-3,4-dihydroxyfuran-2-one
Synonymes	acide DL-ascorbique
Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₈ O ₆
Masse molaire	176,12 g/mol
pKa	4,1 et 11,8

La vitamine C, ou acide ascorbique, peut être considérée comme un dérivé cyclique des hexoses. Sa caractéristique essentielle est d'exister sous trois degrés d'oxydoréduction différents : la forme réduite ou acide ascorbique, la forme semi-réduite ou mono-oxydée, appelée acide mono-déhydro-ascorbique et la forme oxydée ou acide déhydro-ascorbique. L'acide mono-déhydro-ascorbique est un radical anion relativement inerte, ne réagissant pas avec l'oxygène car il est stabilisé par résonance (effet mésomère) et formation d'une liaison hydrogène intra-moléculaire. L'agent oxydant habituel est l'oxygène dont l'activité est catalysée par des traces de métaux comme le cuivre et le fer.

- **L'oxydation de l'acide ascorbique par les ions cuivriques**

L'acide ascorbique réagit facilement avec le Cu⁺² en produisant une réaction d'oxydoréduction, qui met en jeu un transfert de deux électrons. L'acide ascorbique fonctionne comme le réducteur dans cette réaction et cède alors deux électrons au Cu⁺², qui fonctionne comme l'oxydant dans la réaction. En donnant deux électrons l'acide ascorbique perd aussi deux atomes d'hydrogène. L'acide ascorbique et le cuivre (II) forment alors un couple oxydant/réducteur et peuvent ensemble mettre en place la réaction suivante:



On utilise l'acide ascorbique dans les jus car il fixe l'oxygène dissous en se transformant en acide déhydro-ascorbique, un ion neutre, ce qui empêche les jus de s'oxyder et les bactéries de proliférer [21].

2. L'ascorbate de sodium

L'ascorbate de sodium (E301) est le sel de l'acide ascorbique (vitamine C (E300)). Les deux produits sont préparés synthétiquement et sont employés comme additifs alimentaires jouant le rôle d'antioxydants, préservateurs de couleur ou suppléments vitaminique. On peut les trouver dans des pâtés des viandes, des poissons surgelés, des saucisses, et des aliments pour bébé à base de céréales [22].

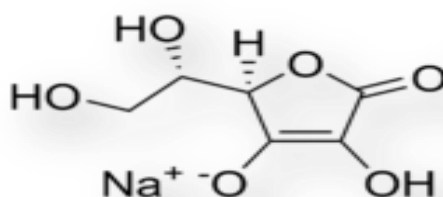


Figure I.3 : Structure du L-ascorbate de sodium.

Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimiques de l'ascorbate de sodium.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_6H_7NaO_6$
Masse molaire	$198,1059 \pm 0,0071$ g/mol
Propriétés physiques	
T° fusion	218 °C (décomposition)
Solubilité	620 g·L ⁻¹ (eau, 25 °C), 780 g·L ⁻¹ (eau, 75 °C), peu soluble dans l'éthanol

3. Le bisulfite de sodium

Le bisulfite de sodium appartient à la famille des sulfites. Ces derniers protègent les aliments de l'altération en inhibant la croissance des microorganismes comme les moisissures et les bactéries. Ce sont également des antioxydants et des stabilisateurs de couleur. Une exposition prolongée donne des allergies avec formation des plaques cutanées, des symptômes respiratoires, des dermatites, des urticaires, etc. Dans l'union européenne, lorsque

la concentration en SO_3^{2-} dépasse 10 mg/kg ou 10 mg/L dans un aliment, il est obligatoire de mettre la mention « contient des sulfites » sur l'étiquetage.

En industrie, il est utilisé comme agent réducteur dans les effaceurs d'encre, et comme agent réducteur dans la synthèse organique, il est notamment comme préservateur dans le processus de développement de la photo et dans la désulfuration des gaz de combustion [23].

I.3. Les colorants

Les colorants sont des substances largement utilisées dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Ils sont aussi très utilisés dans les industries textiles à cause de leur stabilité chimique, de la facilité de synthèse et la variété de couleurs qui peuvent être déclinées à l'infini. Cependant, ces colorants sont à l'origine d'une pollution persistante de l'environnement qui est difficile à traiter.

Les traitements physique-chimiques comme l'adsorption, la coagulation/floculation ou la précipitation sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Ces méthodes restent cependant peu efficaces pour le traitement des colorants. Ainsi, d'autres stratégies de traitement efficaces et écologiques sont proposées par les chercheurs afin de pallier à ce problème. Dans ce travail, nous avons proposé une méthode simple basée sur l'application du cuivre comme unique produit pouvant être utilisé dans la dégradation des substances colorées comme on le verra dans le prochain chapitre (partie expérimentale). Mais tout d'abord, une description générale des colorants, de leur classification, utilisation, toxicité et traitement seront revus ci-après.

I.3.1. Définition

Un colorant est un produit chimique capable de se fixer sur un support solide. Sa couleur ainsi que son intensité sont liés à sa composition chimique. Les premiers colorants étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) et animale (cochenille). De nos jours, la majorité des colorants sont synthétisés à partir de dérivées des hydrocarbures. Ces colorants synthétiques possèdent une affinité pour la fibre textile et sont particulièrement stables [24].

Les colorants sont des molécules très importantes. Il suffit pour cela d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui ont été soumis à une opération de coloration dans un but purement commercial comme par exemple dans le textiles, le papier, le plastique et polymère, le cuir, les produits alimentaires, pharmaceutiques, le bois, la photographie, la peinture ...etc.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.4 donne les groupements chromophores classés par ordre d'intensité croissante.

Tableau I.4 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par ordre d'intensité croissante.

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (C=S)	Groupement donneur d'électron

I.3.2. Classification des colorants

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application, permet de classer les colorants comme suit [25].

I.3.2.1. Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est la présence du groupe acide sulfonique qui permet à la molécule du colorant de se lier aux sites chargés du tissu. Suivant leur synthèse on peut les classer selon deux catégories [26,27]: Colorants naturels et colorants synthétiques.

I.3.2.2. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore et peut se classer comme suit [28]: Colorants anthraquinoniques, colorants indigoïdes, colorants xanthines, les phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

I.3.2.3. Classification tinctoriale

Il existe différentes catégories tinctoriales définies par la nature des auxochromes [29] : Les colorants acides ou anioniques, colorants basiques ou cationiques, colorants de cuve, colorants directs, colorants à mordants, colorants réactifs, colorants développés ou azoïques insolubles, colorants dispersés.

- ❖ Dans ce travail deux produits ont été utilisés comme molécules organiques représentatives de la pollution par les colorants. Ces molécules sont le bleu de méthylène et le vert de malachite qui tous les deux se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel.

I.3.3. Le Bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène (BM) est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique. Il existe sous forme de poudre vert foncé et sous plusieurs formes hydratées : monohydratée, dihydratée, trihydratée et pentahydratée [30]. Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2 (HCl), et la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$.

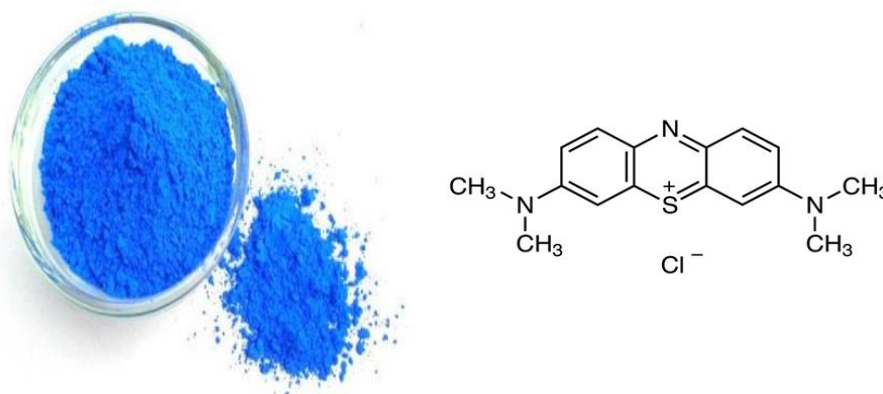


Figure I.4 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Le tableau I.5: Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille Colorant	basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l)	à 20 °C 40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	662 - 665

A. Utilisation

Le bleu de Méthylène est utilisé dans différents domaines tel que:

- Colorant de structures histologiques.
- La réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique, un antirhumatisme.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Protection des yeux contre les lasers.
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.

B. Toxicité

Les données toxicologiques indiquent jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, mais il faudrait que la dose totale administrée ne dépasse 7 mg/kg. Au-delà de cette valeur, il peut provoquer des douleurs thoraciques, des dyspnées, de l'anxiété, des tremblements, de l'hypertension, et même la coloration de la peau. Sa présence dans l'eau provoque l'apparition d'une couleur bleu qui peut empêcher la pénétration de la lumière solaire et perturber la vie sous-marine.

I.3.4. Le vert de malachite

Le vert de malachite (VM), est un colorant de la famille des triphénylméthanés. Il a été largement utilisé pour la coloration des textiles et comme fongicide, parasiticide et agent anti protozoaire en aquaculture. En effet, son efficacité en pisciculture a été reportée dès 1933 par Foster et Woodbury [31, 32] qui ont démontré que le vert de malachite prévient efficacement la prolifération de champignons sur les poissons et leurs œufs. Cependant, il s'est avéré posséder un caractère dangereux. Il peut induire une toxicité fœtale après une exposition par voie orale de lapines gestantes avec une diminution du nombre de fœtus vivants et une augmentation des anomalies squelettiques observées à toutes les doses [33].

La DL50 la plus basse du VM a été fixée à 275 mg/kg sur la base d'une étude chez le rat Wistar après une exposition unique par gavage [31,34], ce qui conduit à le classer comme toxique en cas d'ingestion.

C'est pourquoi, ses utilisations en aquaculture et comme additif alimentaires ont été interdites depuis 1981 aux États-Unis, 2000 dans l'Union européenne et 2003 au Japon [35,36].

Le vert de malachite est classé dangereux pour la santé en raison de sa cancérogénicité et de sa génotoxicité potentielles chez les humains, les animaux et les micro-organismes. Malgré cela, il est toujours détecté dans le poisson et les produits de la pêche jusqu'à 24 g/kg chez la truite et 7 g/kg chez le poisson-chat asiatique [37,38].

Le vert de malachite est un colorant cationique et est constitué de cristaux verts à éclat métallique. Il est disponible sous différentes formes, principalement sous la forme d'oxalate ou de chlorhydrate et sa couleur verte est indépendante de sa combinaison anionique avec le chlore ou l'oxalate.

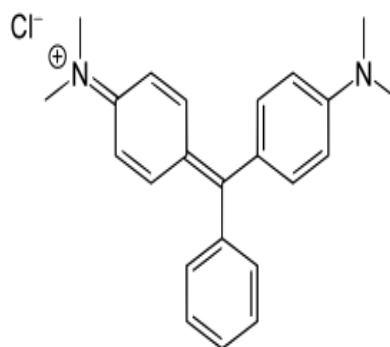


Figure I.5 : Structure chimique du vert de malachite

I.3.5. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau est altérée par la présence de substances organiques et minérales toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 15 % des colorants se retrouvent dans les effluents lors des procédés de coloration. La plupart des colorants provoquent de sérieux problèmes de l'environnement à cause de leur stabilité et faible biodégradabilité [25].

I.3.5.1. Impacts sur l'environnement

Les colorants sont d'une composition chimique très hétérogène, et constituent un danger évident une fois évacués dans l'environnement. Les dangers rencontrés sont entre autre :

-**L'eutrophisation**, liée à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les molécules.

-**La bioaccumulation**, qui traduit l'absorption des substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.

-**La sous-oxygénation**, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

I.3.6.2. Impacts sur la santé

Ces impacts sont dus à certaines caractéristiques de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.

- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.3.6. Procédés de traitement des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants se sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques il existe les procédés physico-chimiques et chimiques [39]:

I.3.6.1. Procédés physicochimiques

A. La coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [40].

B. Filtration membranaire

Il existe différents types de filtration qui peut être utilisés : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [41], mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

C. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Il s'agit

généralement de résines cationiques ou anioniques qui peuvent avoir de fortes capacités d'échanges en fonction des conditions de traitement comme le pH du milieu, la taille de l'ion échangé, la nature du solvant... [42, 43].

D. L'adsorption

Les matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des résidus solides [44].

I.3.6.2. Procédés chimiques

A. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. L'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est un procédé utilisé en complément à l'adsorption sur charbons actifs ou à la nanofiltration [45].

i. L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants et accélère la destruction de la fonction azoïque. Cependant, ce produit est de moins en moins utilisé dans les traitements des eaux usées, à cause des sous-produits qu'il forme tels que les amines aromatiques et les produits organochlorés qui sont considérés comme cancérigènes. Ce produit est progressivement remplacé par l'ozone et d'autres oxydants [46].

ii. L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant en raison de sa grande réactivité. L'ozonation est adaptée à la dégradation des colorants contenant des doubles liaisons, dont la destruction conduit à la formation de sous-produits de plus petites tailles et donc facilement sujets à la biodégradation [47].

iii. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, pour obtenir de meilleurs rendements de traitements, il est nécessaire de l'activer. Les rendements varient en fonction de l'agent d'activation et des conditions opératoires utilisées. Les agents d'activation les plus utilisés sont l'ozone, les rayons UV et les ions ferreux [48].

I.4. Les procédés d'oxydation avancés (POA)

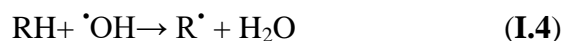
Les procédés d'oxydation avancés sont des techniques qui sont en plein essor depuis les 30 dernières années. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) produits par des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le radical hydroxyle ($\cdot OH$) est le deuxième oxydant le plus fort après le fluor possédant un potentiel standard de 2,8 V (Tableau I.6).

Tableau I.6: Potentiels standards des couples rédox.

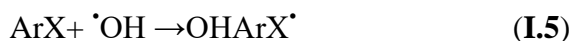
Oxydant/Réducteur	E^0 (V à 25 °C)
F_2 / F^-	2,87
$\cdot OH / H_2O_2$	2,80
O / H_2O	2,42
O_3 / O_2	2,07
H_2O_2 / H_2O	1,78
Au^+ / Au	1,70
MnO_4^- / Mn^{2+}	1,68
Cl_2 / Cl^-	1,36
Br_2 / Br^-	1,08
I_2 / I^-	0,54

Ce radical réagit fortement avec tous les composés organiques, organométalliques et minéraux, via trois types de réactions [49]:

1. Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



2. Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).



3. Transfert électronique. Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule. Ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



De plus, l'oxydation se déroule suivant un processus radicalaire assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I.7) :

4. Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $R\cdot$,
5. Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $R\cdot$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution,
6. Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau I.7 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux.

Réactions	
Initiation:	
$RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$	(I.7)
Propagation :	
$R\cdot + R'H \rightarrow RH + R'\cdot$	(I.8)
$R\cdot + O \rightarrow ROO\cdot$	(I.9)
Terminaison :	
$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$	(I.10)
$R\cdot + OH\cdot \rightarrow R-O$	(I.11)
$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2$	(I.12)

Ces procédés sont généralement couplés avec d'autres procédés physico-chimiques et/ou biologiques. Ils peuvent par exemple être utilisés comme étape de prétraitement pour transformer les composés initialement bio-récalcitrants en des produits plus facilement

biodégradables suivis par un traitement biologique. Où, dans le cas des effluents contenant des fractions biodégradables, faire le processus inverse, c'est-à-dire, appliquer un prétraitement biologique suivi par un post-traitement d'oxydation. Dans les deux cas, le coût total du traitement sera réduit. Cependant, si l'application de ces méthodes n'est pas optimisée, les composés récalcitrants peuvent se transformer en sous-produits plus dangereux que les molécules mères pouvant conduire à des problèmes de pollution encore plus importants.

I.4.1. Classification des procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être classés en fonction du mode de production des radicaux. Il existe trois modes de production [50]:

1. La production directe des radicaux :
 - a. Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
 - b. Oxydation anodique ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$),
 - c. Ozonolyse (O_3/UV),
 2. La production de radicaux par l'ajout d'oxydants :
 - a. Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$),
 - b. Photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$),
 - c. Photocatalyse homogène (Fe^{3+}/UV),
 3. La génération de radicaux par l'utilisation de catalyseurs solides :
 - a. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV),
 - b. Fenton hétérogène (Fe ou ses oxydes),
 - c. Photo-Fenton hétérogène (Fe métallique ou ses oxydes/UV),
- ❖ L'application de l'un de ces procédés ne peut se faire à l'échelle industrielle sans passer par une étude de faisabilité en laboratoire. C'est pourquoi dans ce travail, on a testé un solide qu'on a utilisé seul dans le traitement de deux colorants et qui s'est avéré très efficace. Ce solide à base de cuivre génère par lui-même les molécules de peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles jouant ainsi simultanément le rôle d'oxydant et de catalyseur d'oxydation.

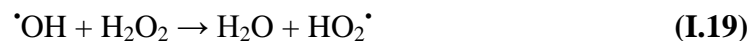
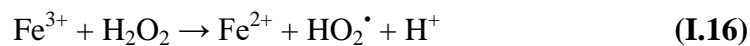
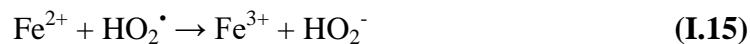
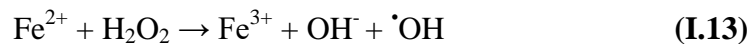
I.4.1.1. Procédé Fenton

En 1894, Fenton a découvert que le mélange de H₂O₂ et de sel ferreux (Fe²⁺) pouvait efficacement oxyder une large variété de matières organiques. Cependant il n'a pas pu établir le mécanisme de la réaction car ses observations étaient antérieures à la découverte des électrons. Plus tard les expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à pH < 3 était le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ qui était produit par l'intermédiaire de réactions en chaîne où le fer ferreux agissait comme catalyseur [51].

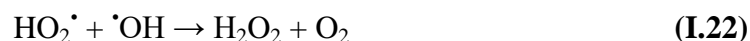
Le mélange Fe²⁺/H₂O₂ est appelé réactif de Fenton. Si le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique (Fe³⁺), on parle alors de réactif type Fenton ou « Fenton-like » en anglais.

De nos jours, le procédé Fenton est considéré comme une méthode simple et peu coûteuse qui peut être utilisée comme une étape de prétraitement pour transformer les polluants en sous-produits facilement biodégradables facilitant les traitements biologiques ultérieurs.

Les principales réactions susceptibles de se produire en milieu aqueux en présence de réactif de Fenton et en l'absence de tout substrat organique sont montrées ci-dessous :



De plus, les différents radicaux se recombinaient selon les équations suivantes :



I.4.1.2. Procédé Fenton Hétérogène

La réaction de Fenton nécessite l'utilisation du Fe^{2+} avec une concentration de plusieurs dizaines de mg/L pour avoir de bons rendements. Cette concentration est au-dessus des normes de rejets des eaux qui ne devraient pas dépasser 2 mg/L. En fin de traitement, le fer restant doit être récupéré par précipitation. Afin d'éviter cela, le fer peut être utilisé sous forme d'oxyde immobilisé ou non sur des surfaces solides, ce qui permettra d'une part de le réutiliser et d'autre part d'éviter les coûts supplémentaires de traitement.

Le procédé Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. Le mécanisme de décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton hétérogène est moins connu qu'en système homogène.

Dans le système hétérogène comme dans l'homogène, d'autres métaux peuvent être utilisés pour activer le peroxyde d'hydrogène. Avec certains métaux et sous certaines conditions opératoires, le peroxyde d'hydrogène est produit in situ à l'intérieur de la solution sans avoir recours à l'ajouter extérieurement. Cela se produit lorsqu'un métal en milieu aqueux et aéré est oxydé par l'oxygène dissout dans l'eau. Il se met en place alors une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle, les électrons sont échangés entre le métal et l'oxygène provoquant la réduction de ce dernier et sa transformation en H_2O_2 . Cela se produit lorsque le couple (M^0/M^{n+}) possède un potentiel inférieur à celui du couple ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) qui est égal à 0,7 V.

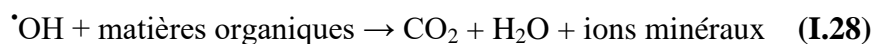
Dans la littérature, le cuivre a été moins utilisé car son couple redox (Cu^{2+}/Cu) possède un potentiel élevé (+0,34 V) et donc une faible force motrice pour l'échange d'électron par rapport au fer dont le couple (Fe/Fe^{2+}) possède un potentiel de (-0,44 V) ou l'aluminium (-1,67 V, Al^{3+}/Al). Cependant, la réaction de réduction de l'oxygène par le cuivre et qui génère le peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) reste thermodynamiquement faisable (+0,7 V). La génération des radicaux hydroxyles dans ce cas se produit comme suit [51]:



La formation de H_2O_2 et la présence des ions Cu^+ et Cu^{2+} en solution permettent la mise en place du procédé Fenton générant les radicaux hydroxyles :



Ces radicaux entrent alors en contact avec les polluants se trouvant dans l'effluent liquide et les dégradent en des matières facilement décomposable ou sinon, dans le cas d'une minéralisation totale en CO_2 et H_2O :



Cette méthode a été utilisée dans ce travail pour traiter deux solutions de colorants ; le bleu de méthylène et le vert de malachite.

Tableau I.8: Potentiels standards.

$\text{Cu}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$	$E^\circ = 0,34 \text{ V}$	(I.29)
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	$E^\circ = 0,17 \text{ V}$	(I.30)
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$	$E^\circ = 0,52 \text{ V}$	(I.31)
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$	$E^\circ = 0,34 \text{ V}$	(I.32)
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}^-$	$E^\circ = -0,36 \text{ V}$	(I.33)
$\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1,6 \text{ V}$	(I.34)
$\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{CuO}_{(s)} + 2\text{OH}^-$	$E^\circ = 0,74 \text{ V}$	(I.35)
$2 \text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 0,64 \text{ V}$	(I.36)

I.5. Revue bibliographique succincte sur l'utilisation de cuivre et ses composés

Dans ce qui suit, sont présentés quelques travaux sur la réduction du cuivre rapportés dans la littérature.

1. Nanoparticules de cuivre supportées sur des argiles de montmorillonite comme catalyseur efficace pour la dégradation du bleu de méthylène [52]:

Dans ce travail, le cuivre a été synthétisé ensuite déposé sur de l'argile. La méthode consiste à faire dissoudre dans une première fiole 0,0268 g de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 10 mL d'eau distillée puis dissoudre 0,0286 g de CTAB dans 10 mL d'eau dans une autre fiole. Après avoir mélangé les deux solutions, une solution

d'ammoniaque est doucement ajoutée goutte à goutte jusqu'à pH 10. A ce moment, la couleur de la solution passe du bleu clair au bleu foncé sans formation de précipité.

A la solution préparée de l'hydrate d'hydrazine à 0,05 mM est ajoutée et le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C sous agitation. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la couleur de la solution passe de l'incolore au jaune clair à l'orange au brun et enfin au rouge, ce qui confirme la formation d'une suspension colloïdale métallique.

Enfin, 1 g d'argile modifiée est mélangé avec la solution métallique à 80 °C, la suspension résultante de nanocomposite métal/argile est finalement séchée à 70 °C pendant 18 h. Le produit obtenu est utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du bleu de méthylène en présence de H₂O₂.

2. Synthèse et activité antimicrobienne des nanoparticules de cuivre [53]:

Dans cette étude, les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées en ajoutant 2,3 g d'acétate de cuivre hydraté à un mélange de 150 mL d'éthylène glycol et 3 mL de Tween 80 à 75 mM. Le mélange a été chauffé sous reflux à 190 °C pendant 2 h sous agitation jusqu'à la réduction complète. Ensuite, la solution a été laissée refroidir à température ambiante. Les nanoparticules de cuivre ont par la suite été séparées par centrifugation, lavées successivement avec de l'eau distillée, de l'éthanol absolu et de l'acétone, puis séchées à température ambiante. Les nanoparticules de cuivre obtenues possèdent une activité antimicrobienne mise en évidence en utilisant différentes souches telles que *Aspergillus Flavus*, *Escherichia Coli*, *Klebsiella pneumoniae*, et *Pseudomonas aeruginosa*.

3. Synthèse hydrothermale de micro-/nanostructures CuO et leur application dans la dégradation oxydative du bleu de méthylène et la détection non enzymatique du glucose/H₂O₂ [54]:

Dans cette étude, l'oxyde de cuivre CuO avec différentes formes a été synthétisé comme suit ; 4 mmol de CuSO₄.5H₂O ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée, ensuite 1,33 mmol d'alanine, de phénylalanine, de valine, de tyrosine, d'acide citrique et d'acide tartrique ont été ajoutés comme agent de structure agissant sur la forme finale des particules. Le mélange réactionnel a été agité pendant 15 minutes, suivi par l'addition goutte à goutte de 6 mL de NH₄OH aqueux (30 %) sous agitation continue, suivi d'une autre addition goutte à goutte de 15 mL de NaOH aqueux (1 M) résultant en un précipité bleu. Le mélange

réactionnel a été transféré dans un autoclave, scellé et maintenu à 130 °C pendant 4 h. Après refroidissement à température ambiante, le précipité noir résultant a été filtré et lavé avec de l'eau distillée et séché à l'air libre pendant 24 h. Les matériaux synthétisés à l'aide d'alanine, de phénylalanine, de valine, de tyrosine, d'acide citrique et d'acide tartrique possèdent des formes et des dimensions différentes.

4. Synthèse et propriétés optiques des nanoparticules de cuivre préparées par une méthode de réduction chimique [55]:

Dans cette étude, la préparation du cuivre est réalisée en quatre étapes. D'abord le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,01 M) est dissout dans de l'eau distillée pour obtenir une solution bleue. Ensuite, du polyéthylène glycol PEG 6000 (0,02 M) est dissous dans de l'eau et ajouté à la solution aqueuse contenant le sel de cuivre tout en agitant vigoureusement. Dans cette étape, la solution passe du bleu au blanc. Dans la troisième étape, de l'acide ascorbique (0,02 M) et de l'hydroxyde de sodium (0,1 M) sont dissous dans de l'eau et ajoutés à la solution de synthèse. Le changement de couleur se produit dans la phase aqueuse du blanc au jaune.

Enfin, une solution de NaBH_4 (0,1 M) est préparée et ajoutée à la solution sous agitation rapide. Un changement de couleur instantané se produit du jaune au noir/rouge. L'apparition de cette couleur sombre indique que la réaction de réduction a commencé. Le mélange est agité rapidement pendant environ 10 min supplémentaire sous température ambiante, pour permettre à la réaction de se terminer. Des nanoparticules de cuivre métallique de 10nm ont été produites.

5. Préparation de nanoparticules de Cu avec de l'acide ascorbique par méthode de réduction de solution aqueuse [56]:

La méthode de préparation du cuivre s'effectue comme suit ; 100 mL de solution de CuSO_4 à 0,2 mol/L et 40 mL d'acide ascorbique à 1,0 mol/L sont préparés séparément ensuite mélangés sous gaz Ar pendant 30 min. Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est ajouté à la solution de CuSO_4 . L'utilisation de l'argon empêche l'oxydation des particules de cuivre. La couleur du mélange passe du bleu au brun, indiquant la précipitation des particules de Cu. En fonction des conditions opératoires, la taille des particules varie de 126 nm à 5 μm .

6. Préparation de Mésocages de sulfure de cuivre non sphériques avec coquilles monocristallines [57]:

Dans cette étude, des particules octaédriques de Cu_2O ont été préparées ensuite transformées en Cu_xS comme suit. Dans une première préparation, du CuSO_4 à 0,02 M, citrate de sodium à 0,02 M et glucose à 0,02 M ainsi que du poly(vinylpyrrolidone) (PVP) à $2,0 \times 10^{-6}$ M ont été mélangés à 80 °C pendant 3h. Ensuite, la formation de particules composées de (noyau/enveloppe) de ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_x\text{S}$) a été réalisée en mélangeant une solution composée de 0,01 M de Na_2S et 0,001 M de NaOH qui a été ajoutée à la dispersion aqueuse de particules de Cu_2O à 0 °C dans du gaz N_2 pendant 10 à 30 min sous agitation magnétique. Ces particules de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_x\text{S}$ ont ensuite été immergées dans une solution d'ammoniac (12 %) pendant 12 h pour éliminer le noyau interne de Cu_2O . Les précipités ont été séparés par centrifugation, lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol et séchés sous vide pendant une nuit. Des particules avec une forme étoilée et une dimension allant de 400 à 550 nm ont été obtenues, leur formulation allant de Cu_2S à $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$.

7. Étude des propriétés des couches minces de sulfure de cuivre préparées à partir de différents sels de cuivre [58]:

Le but de cette étude est la préparation de couches minces de CuS en utilisant différents précurseurs de cuivre : sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Pour produire chaque film mince de CuS , une solution liquide de 20 mL a été préparée. La synthèse se fait comme suit ; tout d'abord, 1mL de sel de cuivre à 0,5 M et 1,2 mL de triéthanolamine [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$] à 3,75 M ont été mélangés sous agitation magnétique pendant 3 min. Ensuite 0,84 mL d'une solution tampon ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) ayant un $\text{pH} = 10,4$ a été ajouté et mélangé pendant 1 min. Enfin, 0,4 mL de thio-urée [H_2NCSNH_2] à 0,5 M et 16,6 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés et mélangés pendant 1 min. Des supports propres en verre ont été placés dans la solution à 50 °C pendant sept heures sans agitation pour permettre le dépôt des films de CuS avec différentes épaisseurs. L'épaisseur du dépôt semble dépendre de la nature du précurseur. Ainsi, le film le plus épais (146,32 nm) a été obtenu avec le sulfate de cuivre et le plus fin est celui obtenu avec le nitrate de cuivre avec une épaisseur de 73, 83 nm.

8. Synthèse facile de nanofibres de sulfite de cuivre [59]:

Une solution de 0,02 M a été préparée en dissolvant 3,2 mg de poudre de soufre à 0,1 mmol dans 5 ml d'éthanol à 60 °C dans un bécher. Par la suite 22,34 mg de bromure de cuivre CuBr_2 et 60 mg de BPEI (MW=750 000) ont été dissous dans 2 mL d'eau. Après cela, 3 mL d'une solution d'acide L-ascorbique à 0,6 M ont été ajoutés à la solution de CuBr_2 et le mélange a ensuite été chauffé à 60 °C. Après 5 min, 5 mL de la solution d'éthanol-Soufre ont été injectés à l'aide d'une pipette et la suspension finale a été obtenue et laissée à la même température pendant 30 min sous agitation. Après la réaction, la suspension a été centrifugée à 3000 tr/min pendant 5 min pour éliminer le BPEI libre et est le reste des réactifs qui n'ont pas réagi. Le précipité a été redispersé dans l'eau. Des nanofibres de CuS ont été produits ayant une longueur de 300 nm et un diamètre de 40 nm.

I.6. Conclusion

Les eaux polluées par les métaux peuvent être considérées comme des ressources à partir desquelles les métaux peuvent être récupérés et réutilisés. La recherche de méthodes simples de récupération reste à ce jour le thème majeur des procédés de traitement des effluents riches en éléments métalliques. Jusqu'à aujourd'hui, la plupart des traitements des eaux polluées ne font que transférer la pollution de l'eau vers d'autres compartiments de l'environnement, le plus souvent vers des décharges provoquant la pollution des sols. La réduction peut être une méthode simple et efficace pour pallier à ce problème. L'utilisation de produits éco-compatibles et naturels comme réducteurs peut être la solution aux problèmes de coûts générés par ce type de traitements. Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser la vitamine C, un produit naturel et peu coûteux pour réduire le cuivre qui sera par la suite réutilisé dans une réaction de décoloration des eaux. Ainsi, le cuivre qui était au départ un polluant sera utilisé après récupération par réduction dans le traitement d'un autre type de pollution qui est celle des colorants.

I.7. Références

- [1] J. Isabey. Traité de chimie minérale Tome VIII Eléments des terres rares Cuivre -Argent-Or-Mercure. (1933).
- [2] C. Flemming, A, J. T. Trevors. "Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. "Water, Air, & Soil Pollution. (1989) 143-158.
- [3] F. Cotton. G. Wilkinson, A. C. Murillo. M. Bochmann, A. Advanced inorganic chemistry. (1999).
- [4] CCME. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine. Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement. Conseil canadien des ministres de l'environnement. (1999).
- [5] Fouad G. Science des matériaux de construction. (2010) 2-5.
- [6] L. Daniel. Natural Resources, Neither Curse nor Destiny. 190.
- [7] L. Vignes, J. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Cuivre, alliages de cuivre, Société chimique de France. (2013).
- [8] I. Gady. Toxicologie du cuivre : application à l'eau de boisson. (2000) 15-17.
- [9] P. Jean-Pierre. Les métaux non ferreux-Alliage cuivre-béryllium et titane. (2011).
- [10] ATSDR. Toxicological Profiles for copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1990).
- [11] C. Dameron. D. Howe,P. Copper Environmental Health criteria n°200, World Health Organization. (1998).
- [12] O. Nriagu, J. Copper in the environment: Part 1 Ecological cycling, John Wiley & Sons Ltd. (1979).
- [13] S. Goldstein. G Czapski. "The role and mechanism of metal ions and their complexes in enhancing damage in biological systems or in protecting these systems from the toxicity of O₂-" Journal of Free Radicals in Biology Medicine. (1986) 3-11.
- [14] M. Komarek. E. Cadkova.V. Chrastny, V. "Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects." Environment International. (2010) 138-151.
- [15] H. Yamamoto. K. Tatsuyama.T. Uchiwa. "Fungal flora of soil polluted witcopper." Soil Biology and Biochemistry. (1985) 785-790.
- [16] INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. (2013).

- [17] Techniques de l'ingénieur. Récupération, recyclage et valorisation des déchets de métaux autres que le fer : Cuivre. (1995).
- [18] A.L. Amandine. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. (2013). 13-15.
- [19] P. Alain. C. Severine, M. Les réactions d'oxydo-réduction. (2002).
- [20] K. Volker. Encyclopedia of chemical technology: Ascorbic acid. (1991).
- [21] W. Sari Mohammed. Comparaison entre deux méthodes de dosage de la vitamine C. (2017) 5-7.
- [22] F. Aguilar, B. Dusemund. Scientific Opinion on the use of sodium ascorbate as a food additive in vitamin D preparations intended. (2010). 5.
- [23] Su. Chunming, D. Ralph-Ludwig, Treatment of Hexavalent Chromium in Chromite Ore Processing Solid Waste Using a Mixed Reductant Solution of Ferrous Sulfate and Sodium Dithionite, Environ. Sci. Technol. (2005), 39, 6208-6216
- [24] E. Forgacs, T. Cserhati, E. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. (2004) 953-971.
- [25] V.K. Gupt. Application of low-cost adsorbents for dye removal a review. Journal of Environmental Management. (2009).
- [26] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. (1998).
- [27] G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile. (1982)
- [28] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J.Singh. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. (2005) 219-238.
- [29] K. Hunger. Industrial Dyes. Chemistry, properties, applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2003).
- [30] N. Kannan, MM. Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons -a comparative study. Dyes and Pigments. (2001) 25-40.
- [31] D. Estelle, Résidus marqueurs de colorants dans les poissons d'aquaculture: étude du métabolisme des colorants chez le poisson par des modèles in vitro et in vivo, thèse de Doctorat, Université Rennes 1, 2020.
- [32] F.J. Foster, L.Woodbury. The use of malachite green as a fish fungicide and antiseptic. Progressive Fish-Culturist 3. (1936) 7-9.

- [33] F.P. Meyer, T.A. Jorgenson,. Teratological and other effects of malachite green on development of rainbow trout and rabbits. *Transactions of the American Fisheries Society* 112. (1983) 818-824.
- [34] S. Cleinmensen, J.C. Jensen, N.J.Jensen, O. Meyer, P.Olsen, G. Würtzen. Toxicological studies on malachite green: A triphenylmethane dye. *Archives of Toxicology* 56. (1984) 43-45.
- [35] E. Sudova, J. Machova, Z. Svobodova, T. Vesely, Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: a review, *Med. Vet.* 52 (12) (2007) 527–539.
- [36] A. Schuetze, T. Heberer, S. Juergensen, Occurrence of residues of the veterinary drug malachite green in eels caught downstream from municipal sewage treatment plants, *Chemosphere* 72. (2008) 1664–1670.
- [37] BfR, Collection and Pre-selection of Available Data to Be Used for the Risk Assessment of Malachite Green Residues by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Federal Institute for Risk Assessment. (2007). BfR Expert Opinion No.036/2007.
- [38] M.A. Pierrard, P. Kestemont, E. Delaive, M. Dieu, M. Raes, F. Silvestre, Malachite green toxicity assessed on Asian catfish primary cultures of peripheral blood mononuclear cells by a proteomic analysis, *Aquat. Toxicol.* 114–115 (2012) 142–152.
- [39] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology*, (1992) 635-660.
- [40] Naidja L. (2010) Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, (1992) 17
- [41] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* (1987) 375-377.
- [42] S.E. Samara, B.S Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Science* 180, (2001) 209-221.
- [43] S.V. Parasanna, P.V nad, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions *Industrial and Engineering Chemistry Research*. (2009) 6315-6320.
- [44] H.C.B Hansen, R.M Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Clin pyroaurite- type compounds. *Clay Minerals*, (1991) 311-327.
- [45] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. (1988) *Active Carbon*.

- [46] A. Muthanna, K.D. Samar. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, (2012) 9-14.
- [47] F Suárez-García, A Martínez-Alonso. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. (2001) 1103-1116.
- [48] M Berrios, M. Martin, A Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2012) 780-784.
- [49] S. Saaidia. Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, (2019) 20.
- [50] D. Chebli. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. (2012)13-15.
- [51] G. Wen, S.J. Wang, J. Ma, T.L. Huang, Z.Q. Liu, L. Zhao, J.L. Xu, Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 193–199.
- [52] M.A. Mekewi , A.S. Darwish , M.S. Amin , Gh. Eshaq , H.A. Bourazan, Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation, *Egyptian Journal of Petroleum* 25. (2016) 269-279.
- [53] R. Jeyaraman, J. Kadarkaraihangam, M. Arumugam, R Govindasamy, R. Abdul Abdul, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Materials Letters*, 71 (2012) 114-116.
- [54] M.U. Anu Prathap, K. Balwinder, S. Rajendra, Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂, *Journal of Colloid and Interface Science* 370 (2012) 144-154.
- [55] M.D.D Thi, T.T.L. Thi, Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang, Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 015009.
- [56] Q.M. LIU, Y. Takehiro, K. Kensuke, O. Masazumi, Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 2198–2203.

[57] J. By Shuhong , X. Lifen, J. Kai, and X. Dongsheng, Well-Defined Non-spherical Copper Sulfide Mesocages with Single Crystalline Shells by Shape-Controlled Cu₂O Crystal Templating, *Adv. Mater.* (2006) 18 1174–1177.

[58] O. Erken, M. Gunes, F. Kirmizigul, C. Gumus, Investigation of properties the copper sulfide thin films prepared from different copper salts, *Optik* 168 (2018) 884-891.

[59] T. Zengmin, H. Sang, W. SikKim, Y. Taekyung, Facile aqueous-phase synthesis of copper sulfide nanofibers, *Journal of Crystal Growth* 469 (2017) 172-175.

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium. La caractérisation des produits obtenus en fonctions des conditions opératoires sera effectuée. Dans cette étude, il est question de la formation des particules de cuivre à température ambiante (30 °C). Le choix de 30 °C au lieu de 25 °C a été dicté par le fait que pendant l'été la température de 25 °C est difficile à maintenir même avec le bain-marie.

II.2. Matériels et méthodes

La préparation des particules de cuivre a été réalisée en mélangeant deux solutions préparées séparément : le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma Aldrich) et l'ascorbate de sodium (100 % en poids, Riedel de Haën). Aucun autre additif n'a été ajouté à la préparation. Les expériences ont été réalisées sous air à 30 °C et 250 tr/min.

Le mode opératoire appliqué est le suivant : 50 mL de la solution du cuivre à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (0,25 mmol) ont été mélangés avec le même volume (50 mL) d'ascorbate de sodium à différentes concentrations. C'est notre propre mode opératoire. A la fin de l'opération, les particules sont filtrées, lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et sont ensuite séchées à l'air libre et stockées.

Des analyses par diffractométrie à rayon X pour identifier la constitution des phases ont été réalisées avec un diffractomètre à rayons X Rigaku-Ultima IV utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) entre 20 et 80°. La morphologie des particules a été examinée au microscope électronique à balayage FEI Quanta 250 FEG. Au cours de la réaction de réduction le pH du mélange a été suivi avec un pH-mètre modèle Boeco BT-600 et des mesures par voltamétrie cyclique (CV) ont été effectuées avec un potentiostat/galvanostat modèle SP-300 (Biologic Science). Les expériences ont été menées dans une cellule à trois électrodes d'une capacité de 100 mL. Le système est composé d'une électrode de travail en carbone vitreux, d'une contre-électrode à base de Platine et d'une électrode de référence à base de Ag/AgCl dans 3 M KCl. Dix (10) cycles avec une vitesse de balayage de 50 mV/s ont été appliqués pour chaque mesure CV.

D'un autre coté et à la fin des expériences, les ions cuivriques non réduits (Cu^{2+}) a été titré avec le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique (Triplex III) en utilisant le murexide comme indicateur. L'efficacité de la réduction a été calculée comme suit :

$$\% \text{ Réduit} = \left(1 - \frac{n}{n_0}\right) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec n est le nombre de moles de Cu^{2+} restant à la fin de l'expérience et n_0 le nombre de moles de Cu^{2+} présents au début de la réaction.

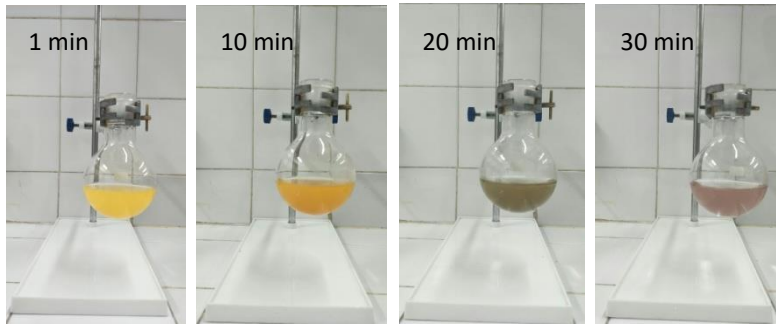
II.3. Étude expérimentales

II.3.1. Effet de la concentration de l'ascorbate sur la réduction des ions cuivriques

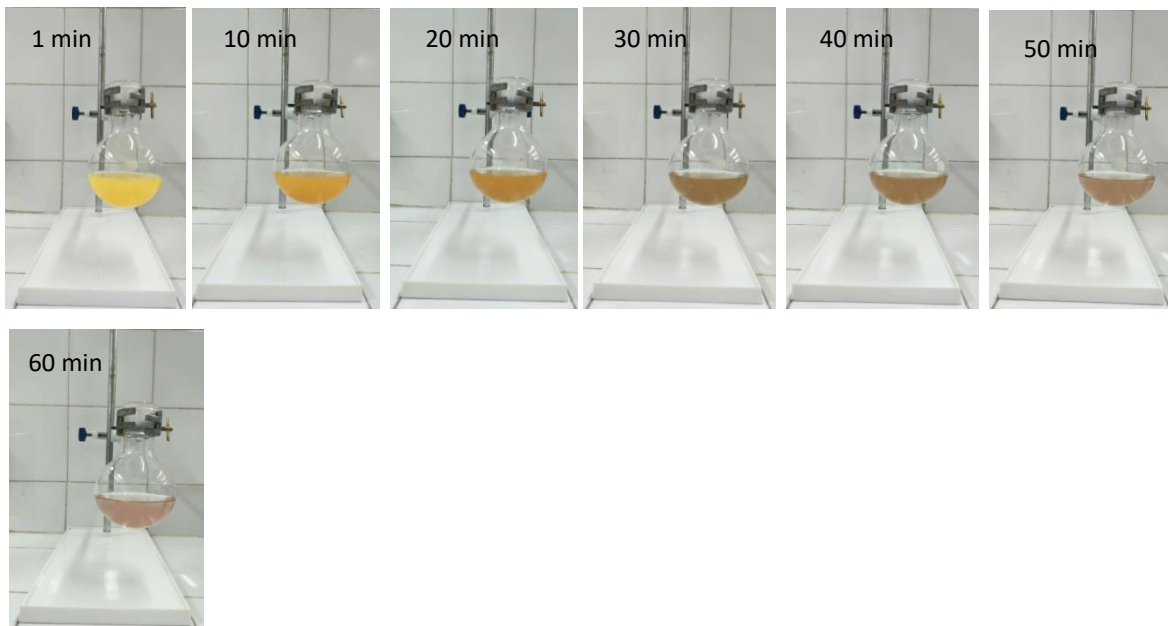
Les figures II.1a-c montrent des photos prises lors de la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium à $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ M respectivement à différents intervalles de temps à 30°C et 250 tr/min. Les images montrent que le temps nécessaire pour terminer les expériences était de 30 min pour $5 \cdot 10^{-3}$ M, 60 min pour 10^{-2} M et 300 min pour $5 \cdot 10^{-2}$ M.

La couleur jaune apparaît instantanément dès que les deux solutions sont mises en contact. La transformation de la suspension jaune en couleur orange indiquant la formation de la cuprite (Cu_2O) se produit après 10 min avec $5 \cdot 10^{-3}$ M et 20 min avec 10^{-2} M alors que la couleur orange était absente avec $5 \cdot 10^{-2}$ M.

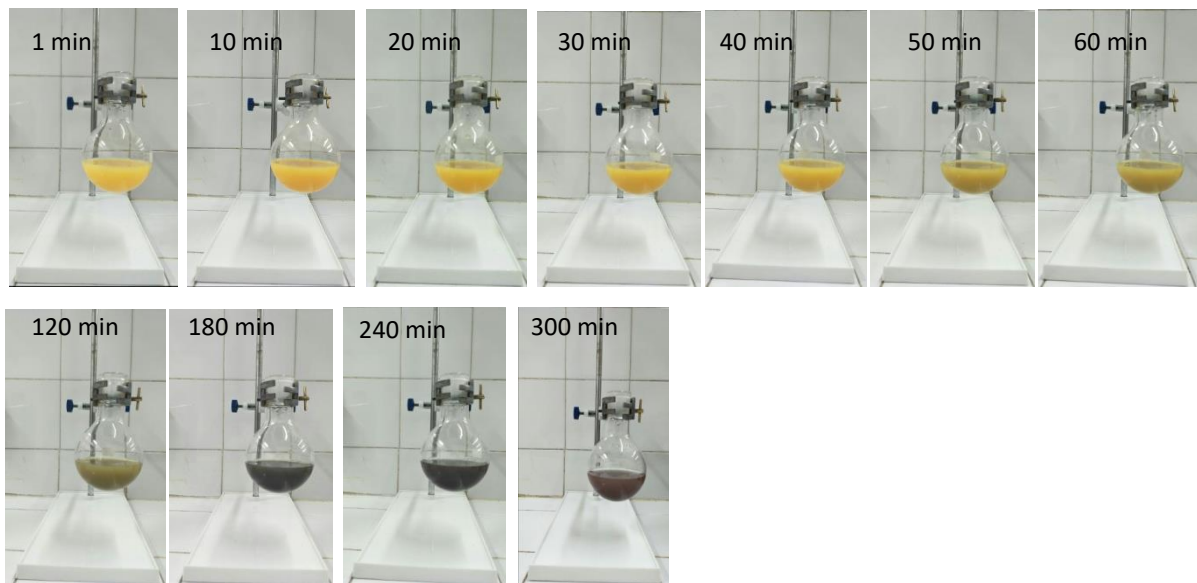
Dans ce cas, la suspension jaune a duré plus longtemps jusqu'à 60 min, après quoi elle s'est transformée lentement en une suspension de couleur vert-brun après 120 min et est devenue de plus en plus foncée avec l'avancement de la réaction, puis une suspension rouge-brun est apparue à 300 min et n'a pas changé après cela. Il est clair que la cinétique de la réduction des ions cuivriques a été ralentie avec l'augmentation de la concentration de l'ascorbate de sodium.



(a) Ascorbate à $5 \cdot 10^{-3}$ M



(b) Ascorbate à 10^{-2} M



(c) Ascorbate à $5 \cdot 10^{-2}$ M

Figure II. 1: Étapes de la réduction des ions cuivriques (à $5 \cdot 10^{-3}$ M) par l'ascorbate à différentes concentrations. Conditions opératoires: 30 °C, 250 tr/min.

A la fin des expériences, les particules ont été filtrées et les ions cuivriques (Cu^{2+}) non réduits ont été analysés. Les pourcentages calculés du cuivre réduit en fonction de la concentration de l'ascorbate sont montrés sur la figure II.2. Les valeurs obtenues sont 80,62 %, 93,87 % et 98,63 % du cuivre réduit avec l'ascorbate à 5.10^{-3} ; 10^{-2} et 5.10^{-2} M respectivement.

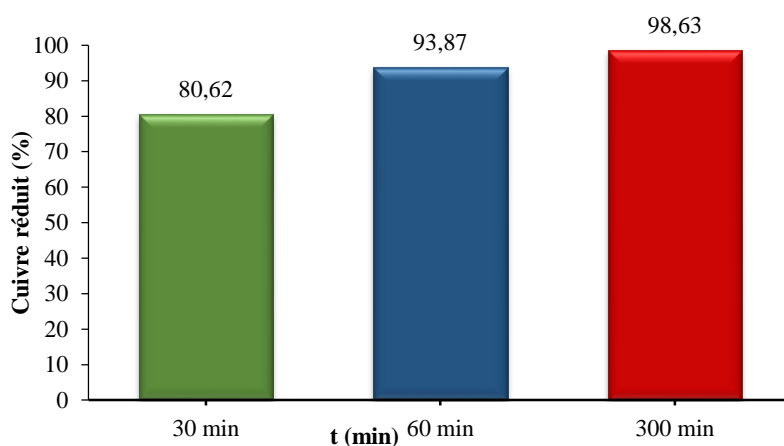


Figure II.2 : Pourcentages du cuivre réduit (5.10^{-3} M) analysé à la fin des expériences menées avec l'ascorbate à 5.10^{-3} M (vert), 10^{-2} M (bleu) et 5.10^{-2} M (rouge).

II.3.2. Analyse par voltamétrie cyclique

L'avantage de la voltamétrie cyclique est que les processus d'oxydation et de réduction peuvent être observés en un seul balayage. Le but des expériences est de suivre le procédé d'oxydo-réduction du cuivre lorsque la concentration de l'ascorbate augmente.

Les expériences ont été réalisées en mélangeant le sulfate de cuivre à 5.10^{-3} M avec l'ascorbate de sodium à 5.10^{-3} ; 7.10^{-3} ; 10^{-2} ; 2.10^{-2} ; 3.10^{-2} et 5.10^{-2} M. Les concentrations intermédiaires : 7.10^{-3} ; 2.10^{-2} et 3.10^{-2} M ont été ajoutées pour mieux visualiser la diminution de l'intensité et le décalage des pics lorsque la concentration de l'ascorbate augmente.

La figure II.3 montre le voltamogramme cyclique de la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate avec les concentrations 5.10^{-3} ; 7.10^{-3} ; 10^{-2} M. Les pics cathodiques observés à -0,315 V et -0,313 V avec une concentration en ascorbate de 5.10^{-3} et 7.10^{-3} M correspondent respectivement au couple redox (Cu^{2+}/Cu , $E=0,34$ V) (Tableau II.1).

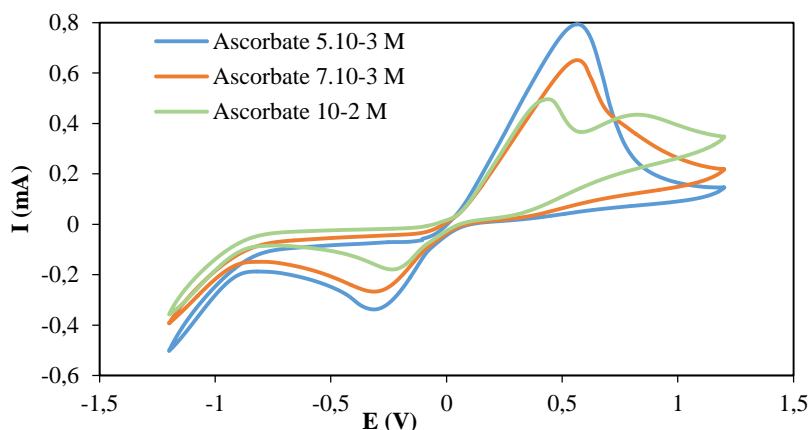


Figure II.3 : Voltammogramme de la réduction des ions cuivriques à $5 \cdot 10^{-3}$ M par l'ascorbate à $5 \cdot 10^{-3}$ M, $7 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-2} M. Conditions opératoires : 30°C , 250 tr/min, $V_{\text{Cu}}=V_{\text{as}}=50$ mL.

Cependant, la valeur du potentiel est passée à $-0,234$ V avec l'ascorbate à 10^{-2} M et le pic anodique de l'oxydation de l'ascorbate s'est élargi. Les intensités du courant des pics cathodiques et anodiques diminuent remarquablement à mesure que la concentration de l'ascorbate augmente. À des concentrations d'ascorbate plus élevées ($2 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M), le voltammogramme ne montre aucun pic d'oxydation détectable de l'ascorbate ou de réduction des ions cuivriques (Fig. II.4).

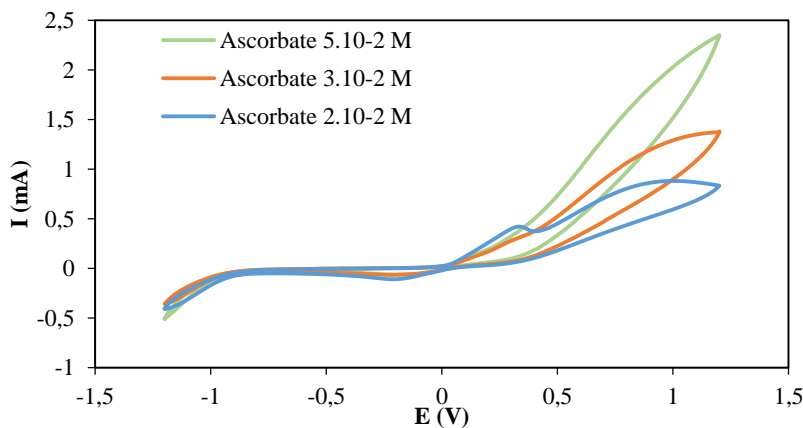


Fig. II.4. Voltammogramme de la réduction des ions cuivriques par ascorbate $2 \cdot 10^{-2}$ M, $3 \cdot 10^{-2}$ M et $5 \cdot 10^{-2}$ M. Conditions opératoires : 30°C , 250 tr/min, $V_{\text{Cu}}=V_{\text{as}}=50$ mL.

Ceci rend l'utilisation de la voltamétrie cyclique pour les solutions concentrées non fiable car cette méthode est applicable aux solutions très diluées. Ce problème est probablement dû à l'encrassement des électrodes par les produits d'oxydation. Néanmoins, le

décalage net des pics lorsqu'on compare les courbes avec les plus faibles concentrations d'ascorbate utilisées (7.10^{-3} M comparé à 5.10^{-3} M) confirme le retard d'avancement de la réaction observé visuellement.

Table II.1: Données obtenues du voltamogramme en fonction de la concentration de l'ascorbate.

	I_c	E_c	I_A	E_A
Ascorbate à 5.10^{-3} M	-0,337 mA	-0,315 V	0,793 mA	0,566 V
Ascorbate à 7.10^{-3} M	-0,267 mA	-0,313 V	0,651 mA	0,565 V
Ascorbate à 10^{-2} M	-0,179 mA	-0,234 V	0,496 mA	0,438 V
Ascorbate à 2.10^{-2} M	-0,100 mA	-0,208 V	0,420 mA	0,336 V

II.3.3. Mesure du pH

Le pH a été suivi au cours de la réduction des ions cuivriques (à 5.10^{-3} M) par l'ascorbate à 5.10^{-3} M et 5.10^{-2} M respectivement (rapport molaire 1:1 et 10:1). Le pH initial du sulfate de cuivre à 5.10^{-3} M est de 5,7 et ceux des solutions d'ascorbate sont de 7,11 pour 5.10^{-3} M et de 7,54 pour 5.10^{-2} M. Après le mélange, une diminution du pH à 3 et 4,78 respectivement a été observée. Dans les deux cas, la diminution de la valeur du pH a été très rapide ; 2 minutes avec l'ascorbate à 5.10^{-2} M et 5 minutes avec 5.10^{-3} M après quoi il se stabilise (Fig. II.5). La diminution des valeurs de pH indique la libération des protons, et la stabilisation des valeurs de pH indique leur non-consommation dans les étapes ultérieures et/ou la présence de produits acides. Cette variation rapide du pH s'accompagne cependant d'une lente progression de la réduction des ions cuivriques. En effet, il a fallu 30 min pour l'ascorbate à 5.10^{-3} M et 300 min pour l'ascorbate à 5.10^{-2} M pour achever la réduction.

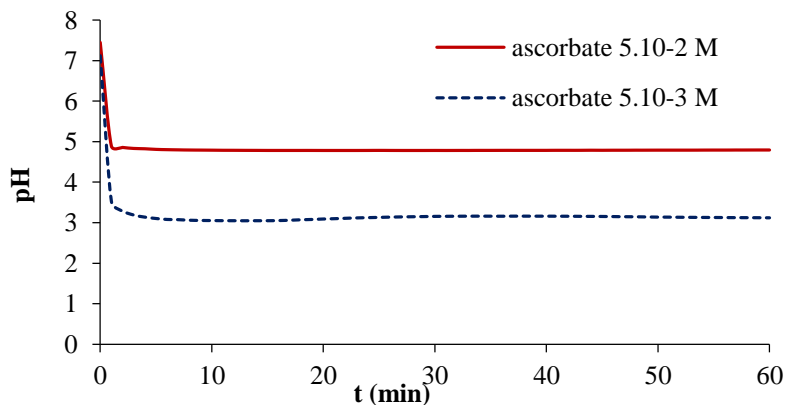


Figure II.5 : Variation du pH au cours de la réduction des ions cuivriques à 5.10^{-3} M par l'ascorbate à 5.10^{-3} et 5.10^{-2} M. Conditions opératoires : 30 °C, 250 tr/min, $V_{Cu}=V_{as}=50$ mL.

II.3.4. Analyse par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage

Les figures II.6a-d montrent les analyses DRX et les images MEB des échantillons de cuivre obtenus avec de l'ascorbate à 5.10^{-3} M et 5.10^{-2} M respectivement.

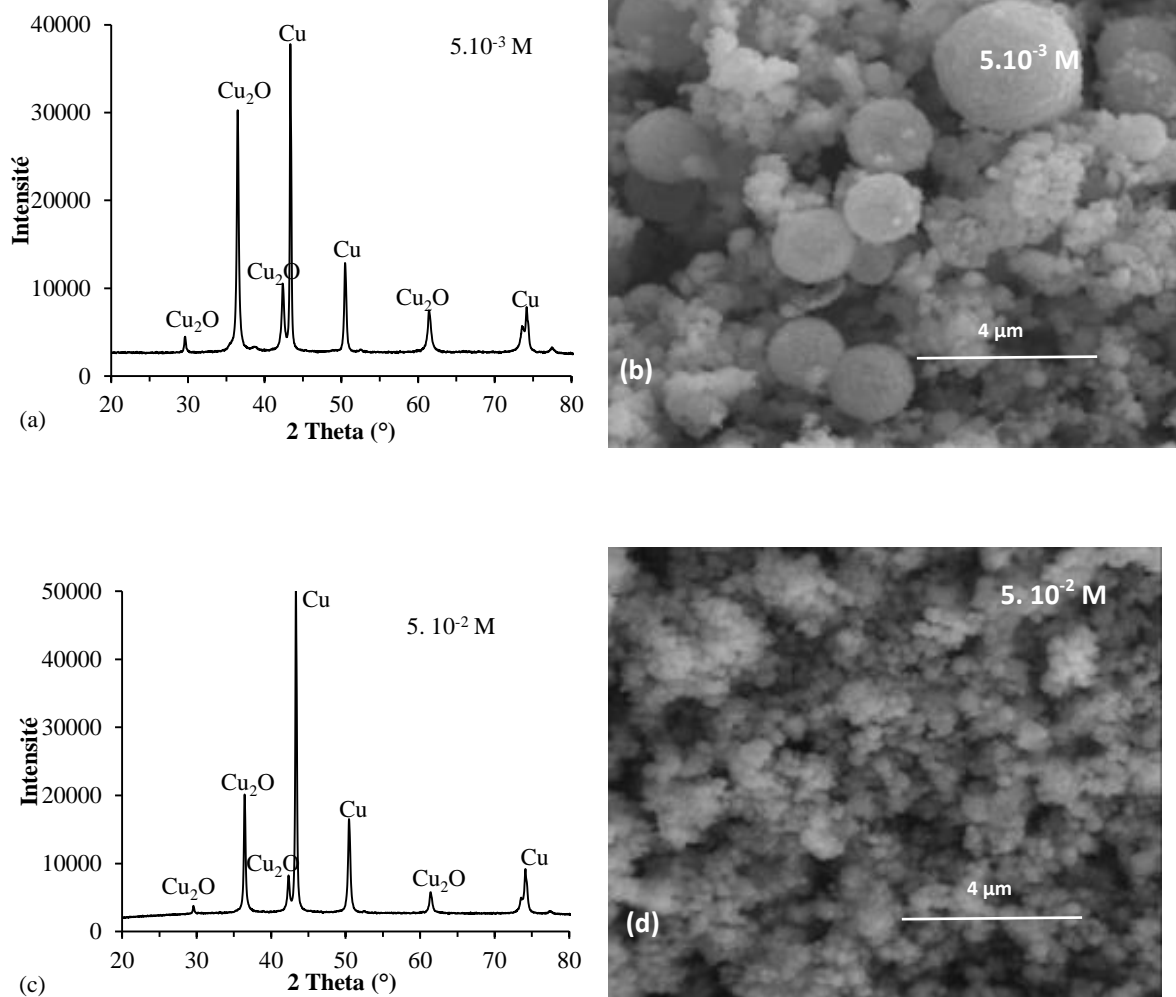


Figure II.6 : Analyses DRX et images MEB des échantillons obtenus après la réduction des ions cuivriques à 5.10^{-3} M par l'ascorbate à 5.10^{-3} M (a,b) et 5.10^{-2} M (c,d). Conditions opératoires : 30°C , 250 tr/min, $V_{\text{Cu}}=V_{\text{as}}=50$ mL.

Les résultats montrent que l'échantillon produit dans les conditions équimolaires (5.10^{-3} M) est formé par de grosses particules sphériques avec un diamètre variant entre 800 nm et 3500 nm et de plus petites particules ayant une taille entre 170 et 400 nm (Fig. II.6b). Les particules obtenues avec l'ascorbate à 5.10^{-2} M sont plus petites et de taille plus uniforme variant entre 160 et 400 nm. Ainsi, des solutions diluées ont permis une réaction de réduction

rapide avec la formation de grosses particules tandis que des solutions concentrées (en ascorbate) ont prolongé le temps de réduction et en ont formé de plus petites particules.

L'analyse DRX montre la présence sur les deux échantillons de cuivre métallique (Cu) dont les pics caractéristiques sont localisés à $2\theta=43.3^\circ$; 50.4° ; 74.1° et de cuprite (Cu_2O) dont les pics sont localisés à $2\theta=29,6^\circ$; $36,5^\circ$; $42,4^\circ$; $61,4^\circ$; $73,6^\circ$. Cependant, la proportion de Cu est plus faible dans l'échantillon obtenu avec l'ascorbate à 5.10^{-3} M (55,47 % Cu + 44,53 % Cu_2O) que dans celui obtenu avec l'ascorbate à 5.10^{-2} M (73,66 % Cu + 26,32 % Cu_2O). Ceci paraît logique puisque le rapport molaire 1:1 n'est généralement pas suffisant pour assurer une réduction totale des ions cuivriques. Il faut toutefois remarquer que le rapport 10:1 montre également la présence de Cu_2O malgré la forte concentration utilisée en ascorbate. Cela pourrait être dû au fait que le temps de réaction long (300 min) en milieu aqueux a probablement favorisé l'exposition des particules de cuivre formées aux molécules d'eau, à l'oxygène dissous et/ou à d'autres espèces conduisant à leur réoxydation partielle.

II.3.5. Effet de la température

Les expériences ont été menées avec la concentration en cuivre et en ascorbate égale à 5.10^{-3} M sous agitation égale à 250 tr/min et la température a été variée de 30 à 60 °C. Le pourcentage du cuivre réduit est présenté sur la figure II.7.

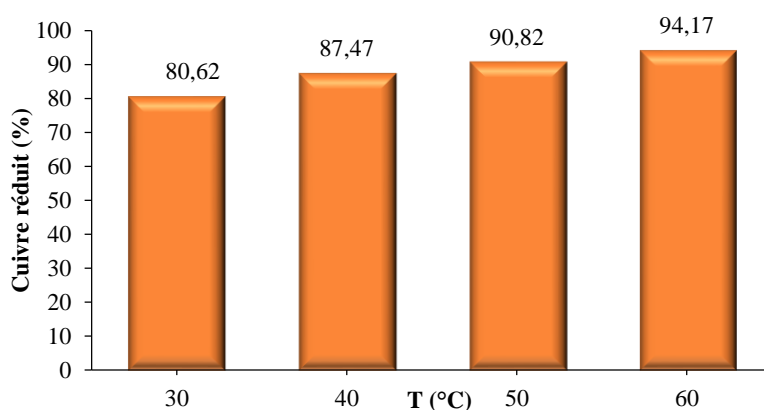


Figure II.7 : Effet de la température sur la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate.
Conditions opératoires : 250 tr/min, $C_{\text{Cu}}=C_{\text{As}}=5.10^{-3}$ M, $V_{\text{Cu}}=V_{\text{as}}=50$ mL, $t=60$ min.

Les résultats montrent que la température influe sur la réduction des ions cuivriques. En effet, au fur et à mesure que la température augmente la réduction des ions cuivriques est

accélérée et l'apparition des particules se fait de plus en plus rapidement. A 60 °C par exemple la réaction se termine après 20 min.

Des analyses par DRX et MEB ont été effectuées sur les échantillons obtenus à 60 °C et comparées à celles obtenues à 30 °C (de la figure II.6a, b). Les résultats sont présentés sur la figure II.8.

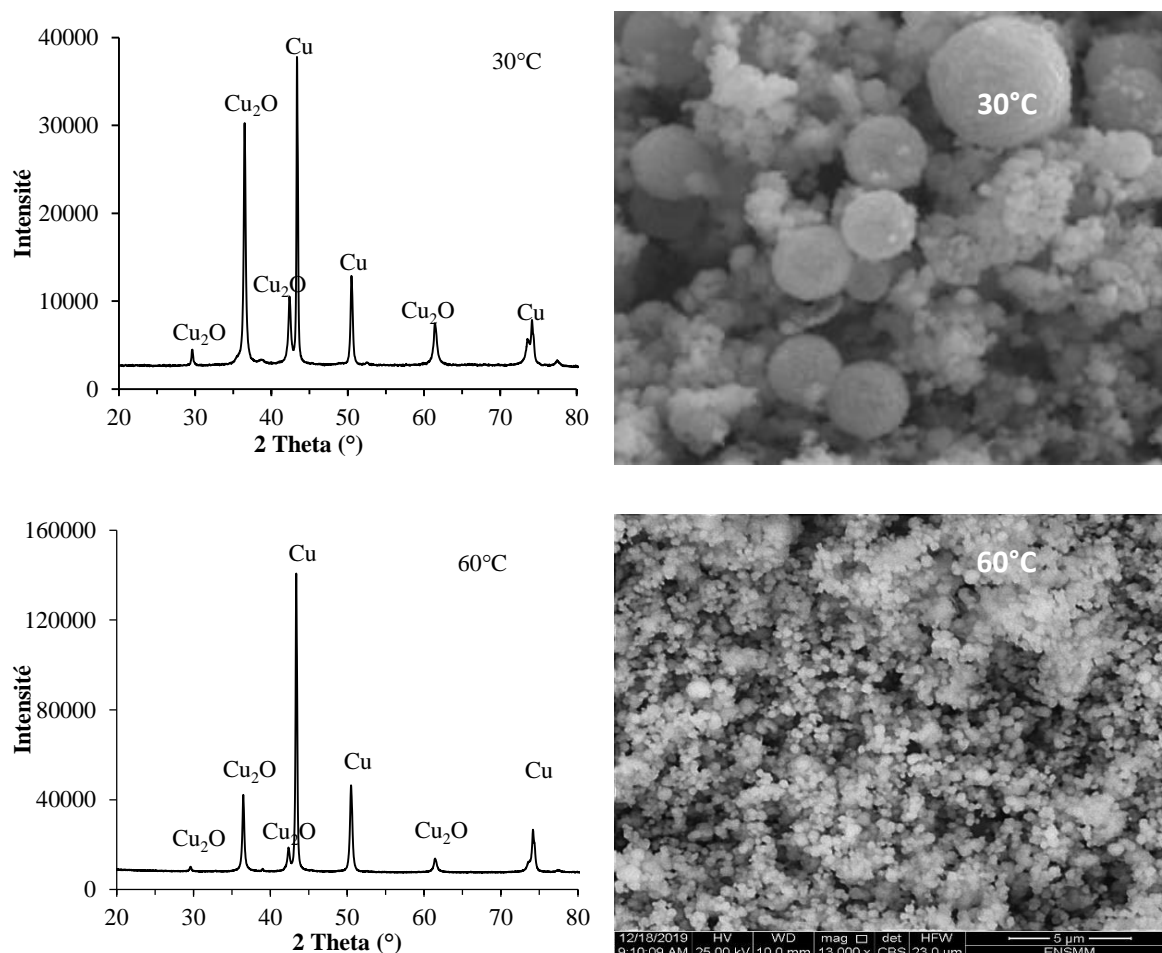


Figure II.8 : DRX et MEB des échantillons de cuivre obtenus à 30 et 60 °C. Conditions opératoires : 250 tr/min, $C_{Cu}=C_{As}=5.10^{-3}$ M, $V_{Cu}=V_{as}=50$ mL, $t=60$ min.

Les résultats montrent que les deux produits contiennent des teneurs différentes de Cu et Cu_2O . En effet, la diffraction des rayons X montre que le pic de Cu_2O est plus important dans l'échantillon obtenu à 30 °C. Ceci indique qu'à 60 °C la réduction de Cu^{2+} à Cu est plus importante. D'un autre côté, les images MEB montrent clairement que les particules obtenues à 60 °C sont beaucoup plus petites (400 nm) que celles obtenues à 30 °C ayant une forme sphérique avec des dimensions allant de 800 nm à 3500 nm.

La température 60 °C a été retenue pour les essais suivants car elle a permis d'obtenir un grand pourcentage en cuivre réduit (Cu) assez rapidement.

II.3.6. Effet de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été menées à 60 °C avec les concentrations en sulfate de cuivre et ascorbate égales à 5.10^{-3} M et la vitesse d'agitation a été variée de 0 à 500 tr/min.

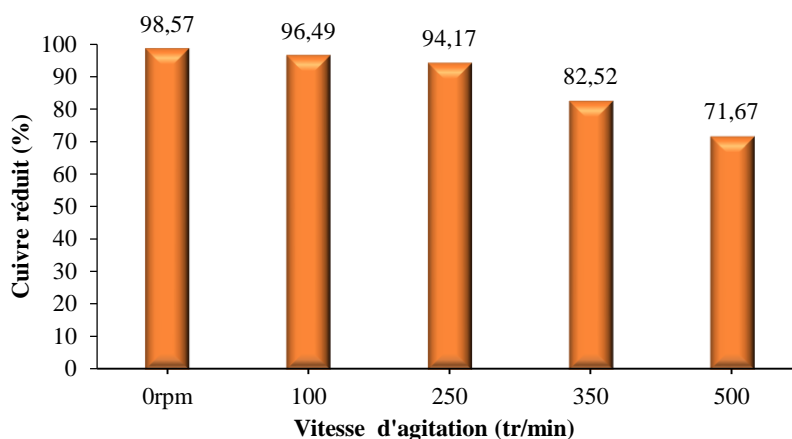


Figure II.9 : Effet de l'agitation sur la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate. Conditions opératoires : $T^{\circ}=60$ °C, $C_{Cu}=C_{As}=5.10^{-3}$ M, $V_{Cu}=V_{as}=50$ mL, $t=60$ min.

Les résultats montrent que la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate est inhibée lorsque l'agitation de la solution augmente. Généralement c'est l'inverse qui se produit car l'augmentation de la turbulence favorise le contact entre les réactifs et accélère par conséquent les réactions chimiques. En l'absence d'agitation, on observe à l'œil nu la formation très rapide du cuivre (après 13 min) comparé au milieu agité. Le pourcentage de réduction est le plus élevé dans ce cas mais les particules produites sont trop fines et provoquent une perte élevée lors de leur séparation de la solution et du lavage.

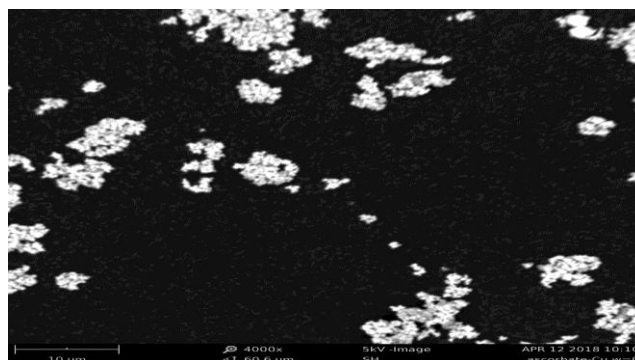


Figure II.10 : Image MEB des particules de cuivre obtenues en l'absence d'agitation.

II.3.7. Effet du pH

Les expériences ont été menées en variant le pH de la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3 ; 5,3 et 12). L'acide sulfurique (Fluka, 98 %) et le l'hydroxyde de sodium (Biochem) ont été utilisés pour ajuster le pH. Les expériences ont été réalisées à 60 °C et 250 tr/min et en utilisant les deux réactifs à la même concentration ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et le même volume (50 mL). Des analyses par DRX et microscopie électronique ont été effectuées sur les échantillons obtenus. Les résultats sont montrés sur les figures II.11 et II.12.

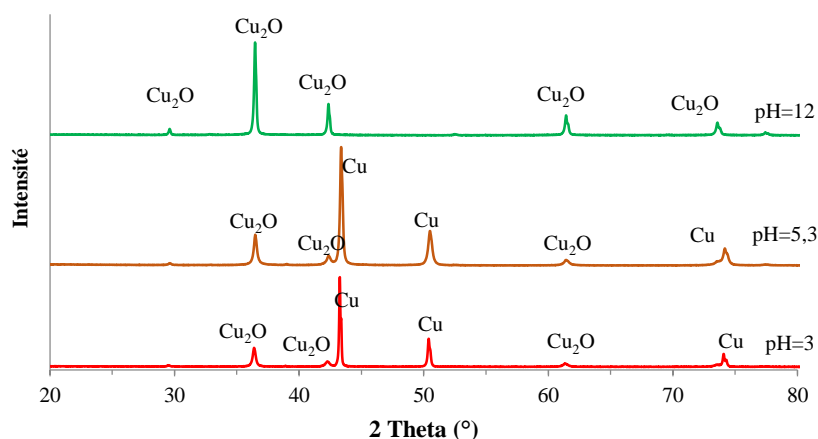
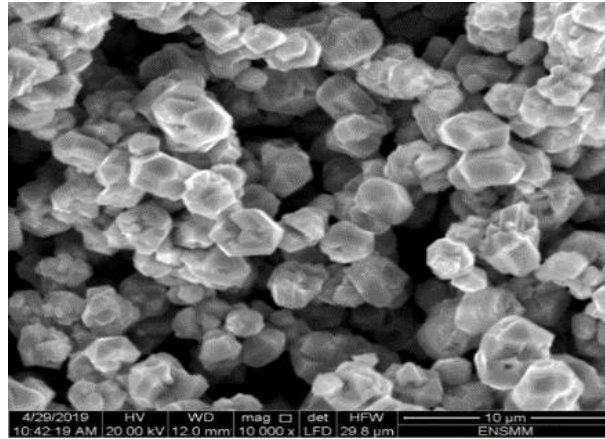


Figure II.11 : Des particules obtenues à pH=3, 5,3 et 12. Conditions opératoires :
 $C_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{ascorbate}} = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $V_{\text{CuSO}_4} = V_{\text{ascorbate}} = 50$ mL, 250 tr/min.

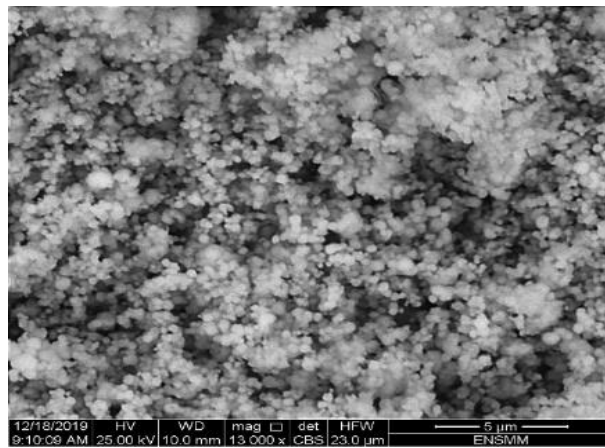
Les spectres DRX montrent que les échantillons préparés avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à pH=3 et 5,3 sont principalement formés de cuivre métallique localisé à $2\theta = 43,3^\circ$; $50,4^\circ$; $74,1^\circ$ avec la présence d'une quantité de cuprite (Cu_2O) localisé à $2\theta = 29,6^\circ$; $36,5^\circ$; $42,4^\circ$; $61,4^\circ$; $73,6^\circ$ tandis que l'échantillon préparé avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à pH=12 est exclusivement composé de Cu_2O . Le tableau II.2 montre les résultats de l'analyse EDS réalisée sur les trois échantillons.

Tableau II.2: Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie des produits obtenus.

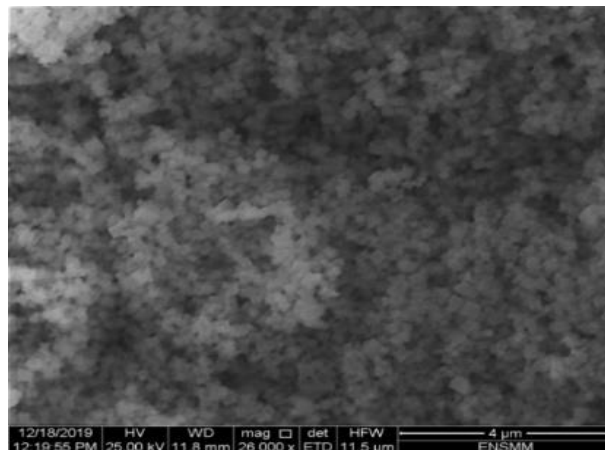
Analyse élémentaire en pourcentage massique (%)			
	pH=3	pH=5,3	pH=12
Cuivre	82,15	64,0	60,52
Oxygène	17,85	35,80	39,48



(a)



(b)



(c)

Figure II.12. MEB des particules obtenues à pH=3 (a), pH=5,3 (b) et pH=12 (c). Conditions opératoires : 60 °C, 250 tr/min, $C_{\text{CuSO}_4}=C_{\text{ascorbate}}=5 \cdot 10^{-3}$ M, $V_{\text{CuSO}_4}=V_{\text{ascorbate}}=50$ mL.

Il apparaît que l'augmentation du pH de la solution de sulfate de cuivre de 3 à 12 favorise la transformation du métal en oxyde corroborant les résultats de l'analyse DRX.

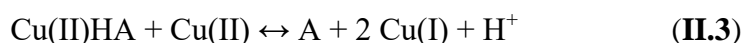
L'image MEB du produit obtenu avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=3$ montre des particules parfaitement polyédriques, non agglomérées avec une taille moyenne d'environ 2000 nm. En augmentant le pH à 5,3 et 12 la taille moyenne des particules diminue à 400 nm et 135 nm respectivement (figure II.12).

Il a été observé aussi que les quantités de cuivre produit à $\text{pH}=3$ et 12 sont faibles comparées à la quantité récupérée avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec un pH non ajusté (5,3).

II.4. Commentaire et Discussion

Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration de l'ascorbate augmente le temps de la réduction des ions cuivriques.

Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les résultats de la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate. L'ion ascorbate est un anion qui peut se transformer en différents éléments en fonction des conditions dans lesquelles il se trouve. Weissberger et al., [19] ont proposé un mécanisme impliquant la formation initiale d'un complexe entre le cuivre et l'anion, suivi par un transfert d'électrons de l'anion vers le cation métallique :



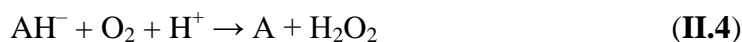
Khan et Martell [20] ont suggéré qu'une fois le complexe formé, il se dissocie rapidement en formant un métal avec valence inférieure (passage de +2 à +1 ou 0, soit Cu_2O ou Cu).

Smith et Martell [16] ont rapporté la valeur de la constante de stabilité de l'ascorbate de cuivre en condition stoechiométrique (1:1) égale à $10^{1,6}$ qui est considérée comme une faible valeur. Ainsi, l'ascorbate en présence de cuivre a tendance à former des chélates faibles qui se dissocient facilement en solution. Cependant, aucune donnée n'a été rapportée sur la valeur de la constante de stabilité lorsque le rapport molaire $n_{\text{Asc}}/n_{\text{Cu}^{2+}}$ est élevé. Néanmoins, Martell a rapporté que l'oxydation de l'ascorbate par le cuivre diminue avec l'augmentation de la stabilité des complexes sans indiquer quelle pourrait être la cause de cette stabilité.

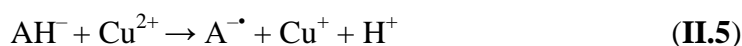
L'ascorbate est connu comme agent chélatant qui peut modifier sa coordination lorsque sa concentration augmente en apportant un grand nombre de groupements donneurs coordonnés à l'ion métallique. Ces liaisons coordonnées sont probablement plus difficiles à rompre dans ce cas que dans une solution d'ascorbate diluée. Il est également connu que la vitesse de toute réaction est influencée par les propriétés stéréométriques des réactifs [21]. Martell a proposé le facteur stérique comme cause supplémentaire qui pourrait affecter la vitesse de la réaction [21]. Ce facteur est lié à l'orientation et à la dimension du ligand. Ce paramètre a également été invoqué par une autre étude [22].

L'ascorbate est une molécule assez volumineuse ($r=341$ pm contre 72 pm pour Cu^{2+}). Lorsque l'ascorbate à 5.10^{-2} M est utilisé, le rapport molaire ($n_{\text{As}}/n_{\text{Cu}}$) est de 10:1 et un excès ions ascorbate (volumineux) est probablement resté dans la solution. Il est possible que cet excès de molécules organiques de grande dimension ait provoqué un encombrement dans la solution et ralentir la vitesse de la réduction.

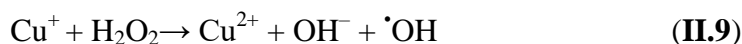
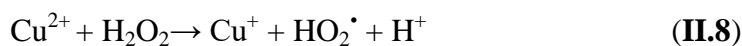
D'un autre côté, l'excès d'anions ascorbate peut subir une auto-oxydation en présence d'oxygène dissous puisque les expériences ont été menées en réacteur ouvert [23] :



L'ion ascorbate peut être aussi oxydé par les ions cuivriques produisant du H_2O_2 après une série de réactions radicalaires [10] :



L'augmentation de la production de H_2O_2 avec l'augmentation de la concentration de l'ascorbate a été rapportée par Zhou et al., [17]. La présence de H_2O_2 peut ainsi initier le procédé Fenton en présence d'ions Cu^{2+} ou Cu^+ ou de chélates de cuivre produisant des radicaux hydroxyles :



Les radicaux formés peuvent réagir avec les composants présents dans la solution et inhiber la progression de la réaction. Ces radicaux peuvent également oxyder la surface des particules de cuivre en cours de formation, retardant ainsi leur croissance [24]. La difficulté de traçage des courbes de voltamétrie cyclique avec les concentrations élevées en ascorbate

peut être causée par cette force ionique élevée et la présence d'espèces hautement réactives qui gênent la progression de la réaction. D'un autre côté, la formation exclusive de petites particules lors de l'utilisation d'ascorbate concentré confirme cette supposition. Ainsi, la présence d'un excès d'ascorbate peut paradoxalement favoriser les réactions d'oxydation parallèlement à la réduction du cuivre [25] retardant par conséquent le déroulement de la réaction. Ceci peut expliquer les 300 min qui sont nécessaires pour terminer la réaction avec l'ascorbate à $5 \cdot 10^{-2}$ M.

La plupart des études trouvées dans la littérature où le mécanisme de la réaction a été détaillé traitent de l'oxydation de l'ascorbate dans laquelle les métaux étaient présents en tant que constituants mineurs [17,26].

Dans le domaine médical par exemple, l'ascorbate est devenu réputé comme traitement anticancéreux depuis le siècle dernier mais qui n'est pas encore pris en charge par le corps médical en raison de sa nature complexe et des difficultés à comprendre sa pharmacocinétique (absorption, transport et excrétion) et sa pharmacodynamique (mode d'action) en présence et en l'absence de minéraux. L'ascorbate s'est avéré avoir un comportement versatile qui lui fait jouer le rôle d'antioxydant dans certaines conditions et de pro-oxydant dans d'autres conditions [27, 23, 12].

Lorsque le cuivre est présent en quantité catalytique (faible quantité), il participe au processus d'oxydation de l'ascorbate comme catalyseur, étant ainsi temporairement réduit lors de l'oxydation de l'ascorbate et réoxydé par tout agent oxydant présent dans la solution tel que l'oxygène dissous [17].

Dans cette étude, on a utilisé $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M. Cette concentration est assez importante et ne peut être considérée comme une quantité catalytique qui de plus rend la solution bleue et à la fin de la réduction, des particules ont été formées indiquant que l'ion était réduit malgré la présence d'oxygène dissous. Mais ceci n'exclut pas la possibilité de jouer un rôle de catalyseur d'oxydation de l'ascorbate au cours de l'avancement de la réaction. Ce qui est important à noter, est que l'ascorbate dilué a produit de grosses particules malgré la rapidité de la réaction prenant fin après seulement 30 minutes. Le milieu dilué semble favoriser l'agglomération et la croissance des particules.

Au contraire, avec l'ascorbate concentré, les particules restent petites malgré les 5 heures qui ont été nécessaires pour terminer la réaction et pendant lesquelles les particules

pouvaient s'agglomérer facilement. Mais ce fait ne s'est pas produit. Jusqu'à récemment, le produit d'oxydation de l'ascorbate (acide déhydroascorbique « A ») était considéré comme inactif. Deutsch a étudié l'évolution des produits d'oxydation de l'acide ascorbique. Il a rapporté que la dégradation de l'ascorbate est un processus complexe et peut se poursuivre au-delà de l'acide déhydroascorbique qui s'est avéré instable dans l'eau puisque son cycle lactone s'ouvre spontanément pour former l'acide 2,3-dicétogulonique (DKG) [28]. En présence d'éléments oxydants tels que le cuivre ou le H₂O₂, le DKG peut encore être dégradé jusqu'à 50 produits tels que l'acide 4, 5, 5,6-tétrahydroxy-2,3-dicétohexanoïque (THDH) et l'acide thréonique (C₄H₈O₅) via des réactions de décarboxylation (Figure II.3) au cours desquelles un atome d'oxygène est consommé par chaque réaction [29-31].

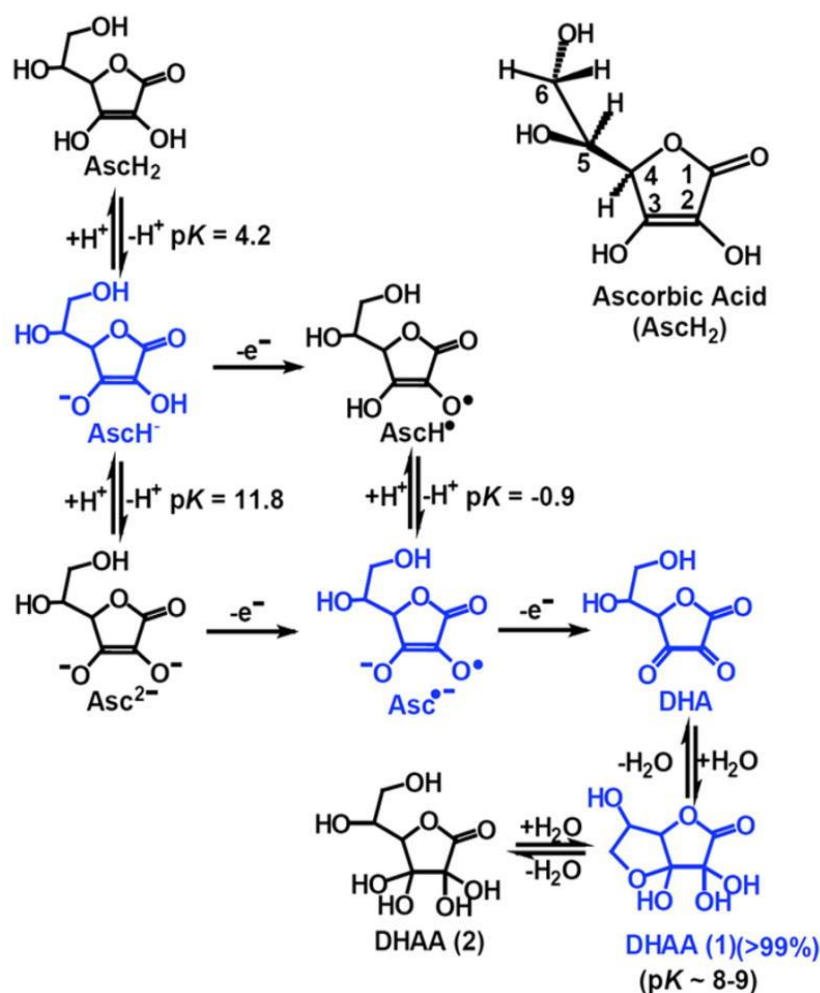


Figure II.13. Processus d'oxydation de l'acide ascorbique.

Les mesures de pH lors de la réduction des ions cuivriques ont mis en évidence la présence de milieux acides (Fig. 5) après la réduction du cuivre puisque le pH diminue très rapidement et reste constant par la suite. Dans la littérature, certains auteurs suggèrent que les produits de l'oxydation de l'ascorbate (ou la réduction des ions cuivriques) possèdent un caractère réducteur [29, 32]. Ceci peut expliquer l'efficacité de réduction élevée obtenue dans des conditions stœchiométriques où un rendement normalement faible devrait être obtenu en raison du faible pouvoir réducteur de l'ascorbate.

Un autre paramètre intéressant qui a été observé au cours des expériences est celui de l'effet de l'agitation. En effet, les résultats ont montré que plus la vitesse d'agitation augmente et plus le pourcentage de réduction diminue. Ce deuxième effet particulier indique que la réduction progresse lentement lorsque la collision entre les réactifs augmente.

Dans ce travail il s'agit de faire réagir deux réactifs solubles dans l'eau pour former un produit solide à travers une réaction de réduction suivie par des réactions de nucléation et d'agglomération.

L'évolution générale du mécanisme de croissance est que les particules entrent en collision et se collent les unes aux autres. Une fois les noyaux formés, ils ont tendance à s'agglomérer afin de diminuer l'énergie de surface totale [33-36]. Il est probable que lorsque la vitesse d'agitation a été augmentée, les processus de nucléation et d'agglomération ont été perturbés par la turbulence du milieu provoquant le retard de la croissance des particules.

Le pH de la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a eu un effet remarquable sur la composition du produit final. En effet, il a été observé que l'acidification de la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produit de grosses particules avec un rendement élevé en cuivre métallique alors qu'en milieu basique les particules sont très fines et le produit est entièrement formé de Cu_2O . La réduction s'est arrêtée au premier stade c'est-à-dire la transformation de Cu^{2+} à Cu^+ (ou Cu_2O) :

$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. Le processus donnant lieu à la réaction : $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ semble inhibée.

II.5. Conclusion

Dans ce travail, un mode opératoire est efficace a été utilisé pour former les particules de cuivre. En effet, uniquement l'ascorbate de sodium (un produit naturel) a été utilisé pour réduire les ions cuivriques (Cu^{2+}) en cuivre métallique (Cu) sans aucun additif supplémentaire. Cette méthode entre amplement dans le concept des procédés verts et du développement durable.

Les résultats obtenus ont montré que la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate a donné lieu à du cuivre comme produit majoritaire avec la présence d'une faible fraction de cuprite (Cu_2O). Ceci est dû aux conditions de la synthèse qui a été réalisée dans un réacteur ouvert (sous air). Il a été observé aussi que la réduction n'est pas une réaction simple. En effet, l'augmentation de la concentration de l'ascorbate a ralenti fortement la cinétique de la réduction des ions cuivriques ; mais elle a donné un produit avec un rendement élevé en cuivre métallique à la fin de la réaction. Cette lenteur peut être due à plusieurs mécanismes qui prennent place simultanément et/ou au cours de la réduction. L'ascorbate est un ion complexe qui peut en fonction des conditions opératoires, se transformer en différents anions et radicaux ayant chacun sa propre réactivité.

Le pH est aussi un paramètre important puisque sa variation a influé sur la composition et la taille des particules.

Bien que faisant l'objet de nombreuses investigations, une explication mécanistique cohérente de l'évolution des particules de cuivre préparées par réduction en fonction des paramètres nécessite une étude plus approfondie.

II.6. References

- [1] Z. Sun, Q. Wang, The asymmetric effect of natural resource abundance on economic growth and environmental pollution: Evidence from resource-rich economy, *Resour. Policy*. 72 (2021) 102085.
- [2] I. Boukerche, N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti, Dissolution of cobalt from CoO/Al₂O₃ catalyst with mineral acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6514–6520.
- [3] S. Bendebane, L. Tifouti, S. Djerad, The effect of the nature of organic acids and the hydrodynamic conditions on the dissolution of Pb particles, *RSC Adv.* 7 (2017) 77–86.
- [4] M. Kermiche, S. Djerad, Facilitated transport of copper through bulk liquid membrane containing di-2ethylhexyl phosphoric acid, *Desalin. Water Treat.* 36 (1-3) (2011) 261-269.
- [5] Z. Wu, W. Yuan, J. Li, X. Wang, L. Liu, J. Wang, A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy, *Front. Environ. Sci. Eng.* 11(5) (2017) 1-14.
- [6] M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis, *Chem. Rev.* 116 (6) (2016) 3722–3811.
- [7] S. Yokoyama, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, Environmentally friendly synthesis and formation mechanism of copper nanowires with controlled aspect ratios from aqueous solution with ascorbic acid, *J. Colloid Interface Sci.* 531 (2018) 109-118.
- [8] J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu, Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid, *Green Chem.* 13 (2011) 900-904.
- [9] J.B. Fathima, A. Pugazhendhi, M. Oves, R. Venis, Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes, *J. Mol. Liq.* 260 (2018) 1-8.
- [10] L. Boatright, Oxygen dependency of one-electron reactions generating ascorbate radicals and hydrogen peroxide from ascorbic acid, *Food Chem.* 196 (2016) 1361-1367.
- [11] V. Singh, Prakash C. Mondal, M. Chhatwal, Y. L. Jeyachandran, M. Zharnikov, Catalytic oxidation of ascorbic acid *via* copper–polypyridyl complex immobilized on glass, *RSC Advances* 4 (2014) 23168-23176.
- [12] G.R. Buettner, B.A. Jurkiewicz, Catalytic metals, ascorbate and free radicals: combinations to avoid, *Radiat. Res.* 145 (1996) 532–541.

- [13] G.R. Buettner, B.A. Jurkiewicz, Chemistry and biochemistry of ascorbic acid. In: Handbook of Antioxidants, Cadenas, E., Packer, L. Eds., Marcel Dekker, New York. (1996) 91–115.
- [14] M. Hamidani, S. Djerad, L. Tifouti, M. Boulkra, Highly active copper in dye discoloration via a heterogeneous Fenton-like process, *J. Iran. Chem. Soc.* 17 (2020) 1201-1209.
- [15] M. Hamidani, S. Djerad, L. Tifouti, Synthesis of copper with sodium ascorbate and its application in malachite green discoloration, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104457.
- [16] R. M. Smith, A.E. Martell, Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes, Springer-Verlag US 1976.
- [17] P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, J. Liang, B. Liu, W. Zhang, Generation of Hydrogen Peroxide and Hydroxyl Radical Resulting from Oxygen-Dependent Oxidation of L-Ascorbic Acid via Copper-Redox Catalyzing Reactions, *RSC advances* 6 (2016) 38541-38547.
- [18] A.I. Vogel, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Chapter IV: Complexometric Titrations, third ed., Longmans, London, 1962.
- [19] A. Weissberger, J.E. LuValle, D.S. Thomas, Oxidation processes. VI. The autoxidation of ascorbic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1934-1939.
- [20] M.M.T. Khan, A.E. Martell, Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. I. Cupric and ferric ion catalyzed oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4176-4185.
- [21] A.E. Martell, Chelates of ascorbic acid, Formation and catalytic properties. In Ascorbic acid: Chemistry, Metabolism and Uses, Seib, P.A., Tolbert, B.M., Eds., Advances in Chemistry Series 200, American Chemical Society: Washington D.C., 1989, 153-178.
- [22] H. Yuge, T.K. Miyamoto, Steric influence on platinum (II) ascorbate complexes, *Inorganica Chim. Acta* 329 (2002) 66–70.
- [23] M.P. Bradshaw, C. Barril, A.C. Clark, P.D. Prenzler, G.R. Scollary, Ascorbic Acid: A Review of its Chemistry and Reactivity in Relation to a Wine Environment, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 51 (2011) 479–498.
- [24] S. Yokoyama, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, Environmentally friendly synthesis and formation mechanism of copper nanowires with controlled aspect ratios from aqueous solution with ascorbic acid, *J. Colloid Interface Sci.* 531 (2018) 109–118.

- [25] J.C. Deutsch, Dehydroascorbic acid, *Journal of Chromatography A* 881 (2000) 299-307.
- [26] S.H. Chiou, DNA- and Protein-Scission Activities of Ascorbate in the Presence of Copper Ion and a Copper-Peptide Complex, *J. Biochem.* 94 (1983) 1259-1267.
- [27] P.K. Borah, A. Sarkar, R.K. Duary, Water-soluble vitamins for controlling starch digestion: Conformational scrambling and inhibition mechanism of human pancreatic α -amylase by ascorbic acid and folic acid, *Food Chem.* 288 (2019) 395–404.
- [28] J.C. Deutsch, Spontaneous Hydrolysis and Dehydration of Dehydroascorbic Acid in Aqueous Solution, *Anal. Biochem.* 260 (1998) 223–229.
- [29] J.C. Deutsch, Oxygen-Accepting Antioxidants Which Arise during Ascorbate Oxidation, *Anal. Biochem.* 265 (1998) 238-245.
- [30] J.C. Deutsch, Ascorbic acid oxidation by hydrogen peroxide, *Anal. Biochem.* 255 (1998) 1-7.
- [31] G. Banhegyi, L. Braun, M. Csala, F. Puskas, J. Mandl, Ascorbate metabolism and its regulation in animals, *Free Radic. Biol. Med.* 23 (1997) 793-803.
- [32] S. Cho, J.S. Chae, H. Shin, Y. Shin, H. Song, Y. Kim, B.C. Yoo, K. Roh, S. Cho, E.J. Kil, H.S. Byun, S.H. Cho, S. Park, S. Lee, C.H. Yeom, Hormetic dose response to L-ascorbic acid as an anti-cancer drug in colorectal cancer cell lines according to SVCT-2 expression, *Scientific reports, Nature* 8 (2018) 1-9.
- [33] L. Pei, K. Mori, M. Adachi, Formation Process of Two-Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl_4^- and the Shape Stabilization, *Langmuir.* 20 (2004) 7837.
- [34] G. Lanaro and G. N. Patey, The influence of ion hydration on nucleation and growth of LiF crystals in aqueous solution, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 024507.
- [35] D. Chakraborty and G. N. Patey, How Crystals Nucleate and Grow in Aqueous NaCl Solution, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 573-578.
- [36] D. Chakraborty and G. N. Patey, Evidence that crystal nucleation in aqueous NaCl solution Occurs by the two-step mechanism, *Chem. Phys. Lett.* 587 (2013) 25-29.

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les effets des paramètres opératoires sur la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium ont été étudiés. Ces paramètres ont une influence remarquable sur la composition et la dimension des particules obtenues.

Dans ce chapitre l'activité du cuivre obtenu sous les conditions équimolaires ($C_{Cu}=C_{As}=5.10^{-3}$ M), composé de Cu et Cu_2 , a été testé dans une réaction d'oxydation d'un colorant usuel qui est le bleu de méthylène. Son activité a été par la suite comparée au cuivre pur (Cu) commercial.

III.2. Étude expérimentale

III.2.1. Réactifs et matériels utilisés

Le premier échantillon qui a été examiné est le cuivre obtenu dans les conditions suivantes : $T=60$ °C, 250 tr/min, $C_{Cu}=C_{As}=5.10^{-3}$ M, $V_{Cu}=V_{as}=50$ mL, pH de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ non ajusté (5,3) dont les caractéristiques (DRX et MEB) sont présentées sur la figure III.1 (a).

Le deuxième échantillon testé dans les mêmes conditions opératoires est du cuivre commercial (100% en poids, Fluka). Ses caractérisations sont présentées sur la figure III.1 (b).

Les autres réactifs utilisés pour les besoins des expérimentations sont :

- Le 2-propanol C_3H_8O (99,8 % en poids, Fluka).
- L'acide sulfurique H_2SO_4 pour ajuster le pH de la solution du colorant.
- Le Polluant étudié est le Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (99 %, Sigma Aldrich).

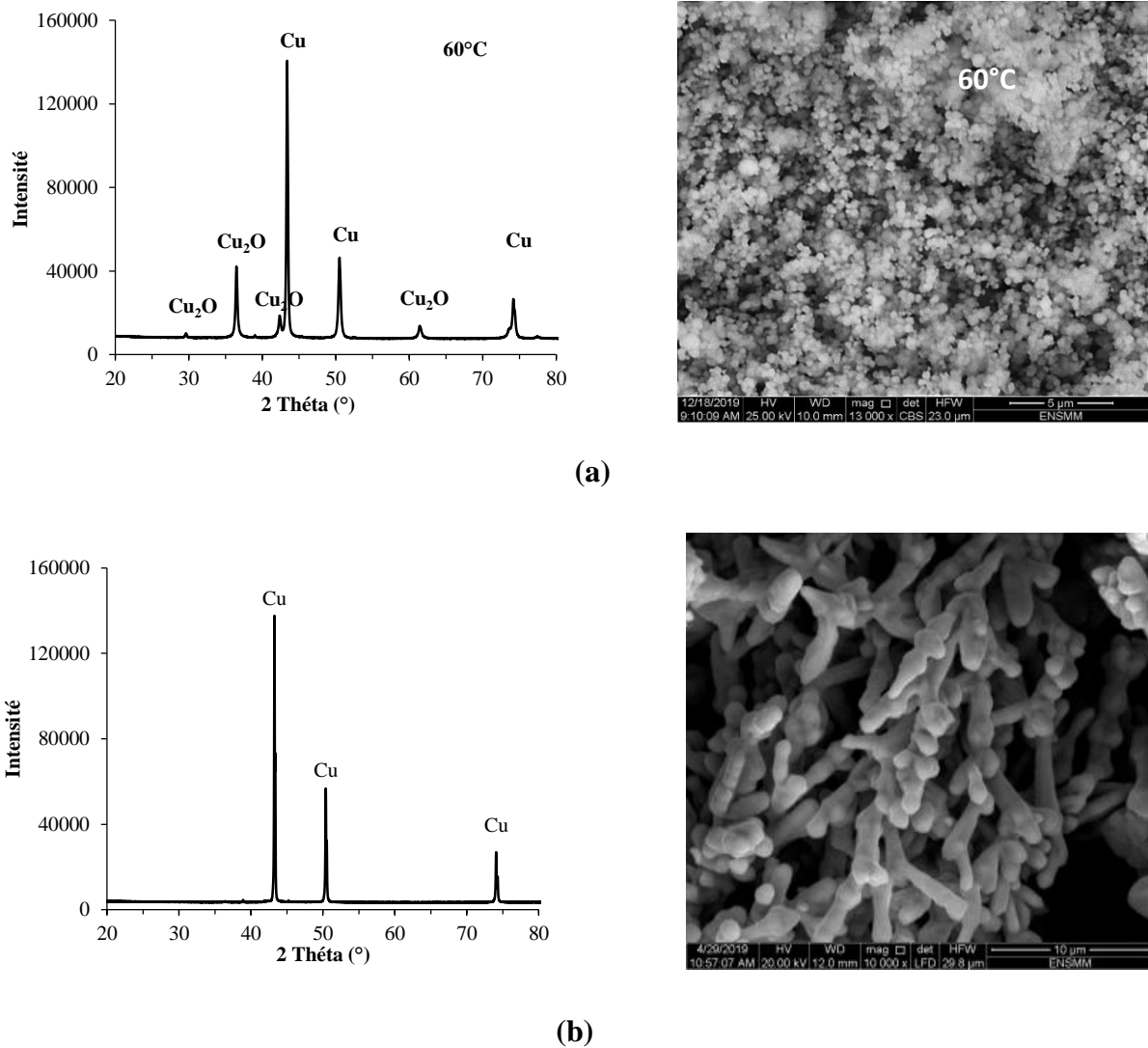


Figure III.1: Analyses DRX et MEB du cuivre obtenu in situ (a) et du cuivre commercial (b).

Pour cette étude, les équipements suivants ont été utilisés:

- Spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY 6705UV/Vis).
- pH-mètre (Boeco SN 286).
- Bain-marie.
- Thermoplongeur (Selecta).
- Agitateur magnétique.

Dans cette étude, différents paramètres influençant l'efficacité de dégradation du colorant ont été testés. Ces paramètres sont : l'effet de la masse du cuivre, la concentration initiale du colorant et la température.

III.2.2. Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre obtenu

III.2.2.1. Mode opératoire

Le mode opératoire utilisé pour l'étude de la réaction de dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre est comme suit :

125 mL de la solution de bleu de méthylène à 3.10^{-5} M et pH=3 a été mise en contact avec une quantité de cuivre synthétisé au laboratoire. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 100 tr/min. Après chaque intervalle de temps des prélèvements de la solution sont effectués à l'aide d'une seringue (V=3 mL) pour être analysés immédiatement par le spectrophotomètre UV/Visible à la longueur d'onde $\lambda=665$ nm. Les valeurs de l'absorbance sont notées avec lesquelles l'efficacité de dégradation a été calculée comme suit :

$$\text{Efficacité de dégradation (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

Avec A_0 l'absorbance initiale et A_t l'absorbance à différents temps.

III.2.2.2. Effet de la masse du cuivre

L'effet de la masse du cuivre a été étudié en testant différentes valeurs : 0,012 ; 0,025 ; 0,05 et 0,1 g. Les expériences ont été menées à 60 °C et 100 tr/min.

La figure III.2 montre l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps et en présence des différentes masses du cuivre.

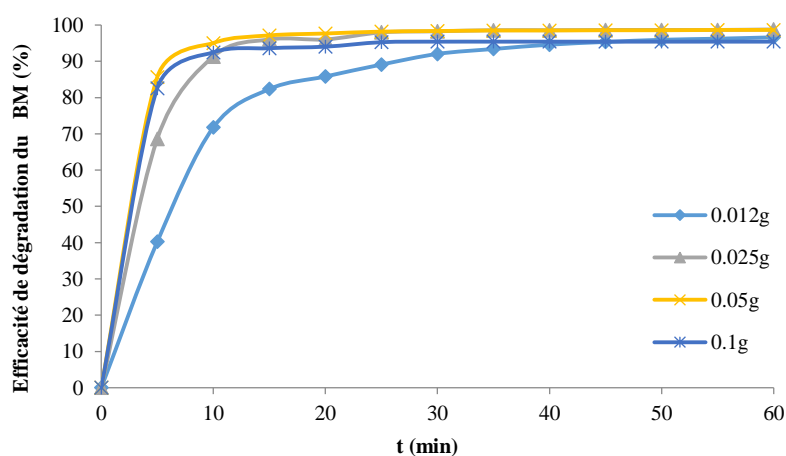


Figure III.2: Effet de la masse du cuivre obtenu sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène.

Les résultats montrent que la réaction de dégradation est rapide dans les 10 premières minutes. Elle augmente de 71,77 à 93,62 % lorsque la masse augmente de 0,012 g à 0,05 g après quoi l'efficacité de dégradation semble se stabiliser enregistrant 92,47 % avec 0,1 g après le même temps de réaction. La masse de 0,05 g a été choisie pour le reste des expériences.

III.2.2.3. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs allant de 30 à 70 °C. Les résultats montrent que l'augmentation de la température influe positivement sur la vitesse initiale de réaction.

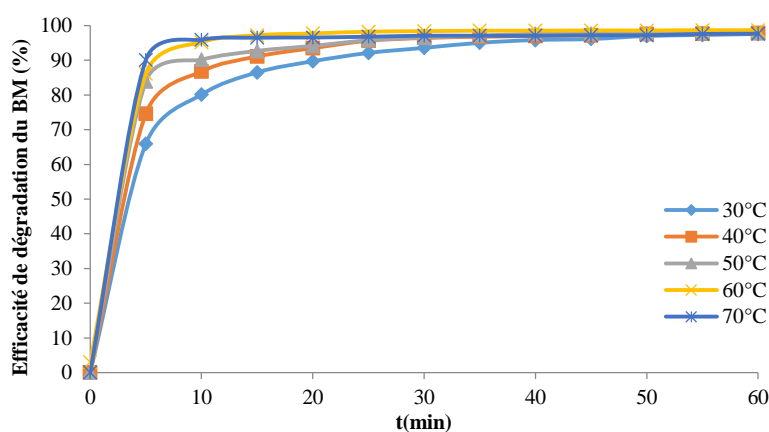


Figure III.3: Effet de la température sur la dégradation du bleu de méthylène.

En effet, l'efficacité de dégradation a atteint 80,11 % à 30 °C ; 90,16 % à 50 °C et 95,92 % à 70 °C après 10 min. En revanche, la température n'a plus d'effet sur la réaction de dégradation après 30min.

III.2.2.4. Effet de la concentration initiale du bleu méthylène

La concentration du bleu de méthylène a été variée de $5 \cdot 10^{-6}$ M à $6 \cdot 10^{-5}$ M en gardant les autres conditions opératoires constantes : 60 °C, 100 tr/min, masse du cuivre 0,05 g. Les résultats sont montrés sur la figure III.4.

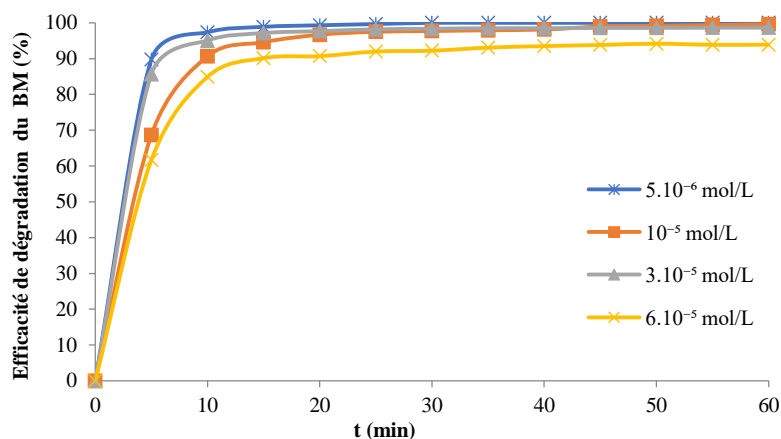


Figure III.4: Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur sa réaction de dégradation.

Les résultats montrent que, au début de la réaction, l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène. En revanche, après 30 min de réaction, cette efficacité diminue pour des concentrations supérieures à 3.10^{-5} M.

III.2.3. Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre commercial

Les mêmes expériences ont été répétées avec le cuivre commercial (qu'on nommera CuF pour Fluka) sous les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont présentés ci-après.

Les résultats montrent que l'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du cuivre commercial. Elle a atteint 98,95 % après 60 min à 0,1 g et 96,31 ; 91,34 ; 65,18 % avec 0,05 ; 0,025 et 0,012 g respectivement.

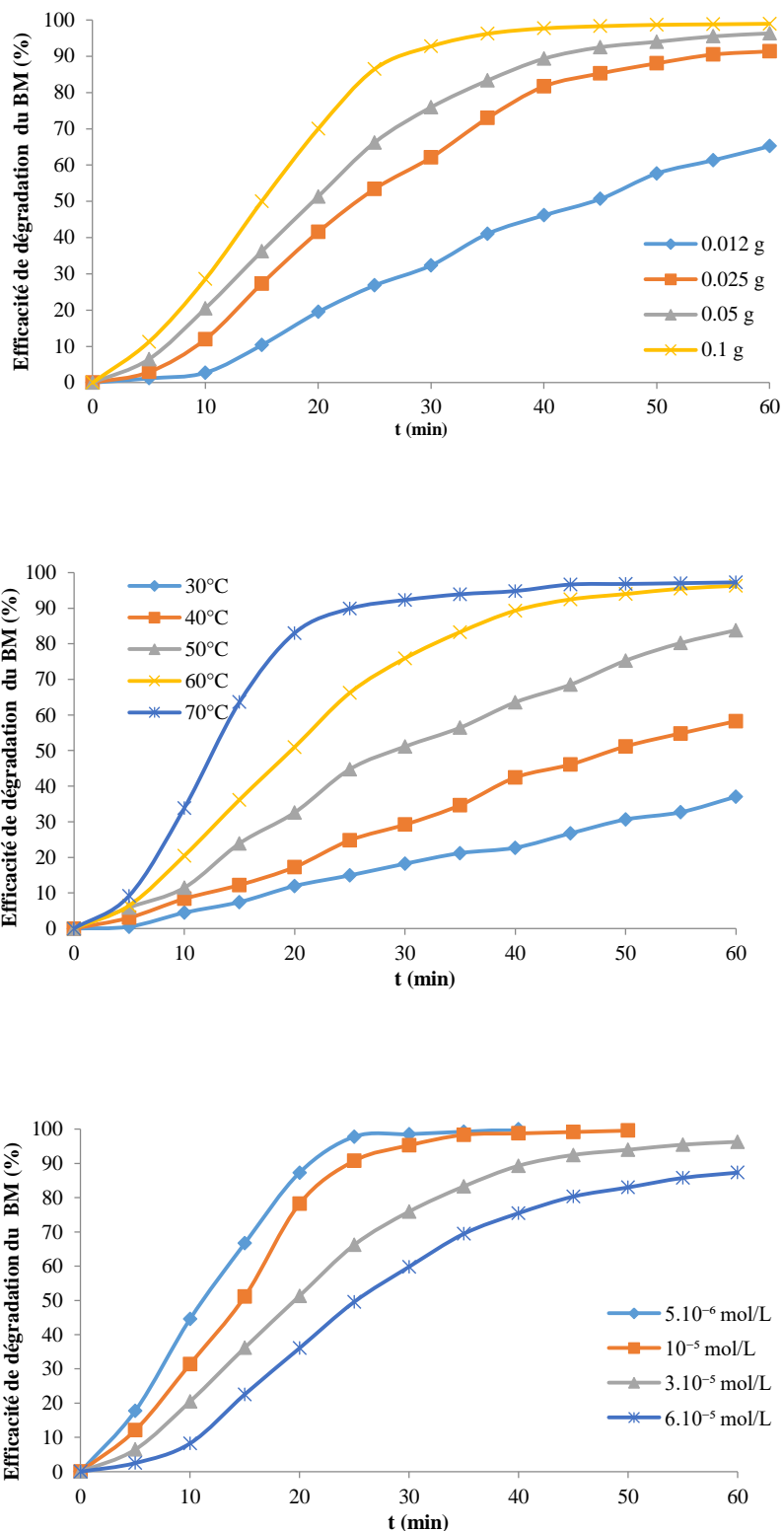


Figure III.5: Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par le cuivre commercial.

Chapitre III : Etude de la dégradation du bleu de méthylène en présence du cuivre

La réaction de dégradation a été améliorée avec l'augmentation de la température. Elle a atteint 97,26 % après 60 min à 70 °C et 96,31 ; 83,81 ; 58,25 ; 37,04 % avec 60 ; 50 ; 40 et 30 °C respectivement.

Le pourcentage de dégradation est passé de 87,32 % à 99,85 % lorsque la concentration initiale du colorant a diminué de 6.10^{-5} M à 5.10^{-6} M.

Globalement, l'efficacité de dégradation en présence du CuF augmente avec l'augmentation de la masse du métal dans l'intervalle 0,012 ; 0,1 g, de la température entre 30 et 70 °C, et de la concentration initiale du colorant entre 5.10^{-6} et 6.10^{-5} M. Toutefois, au-delà 60 min, l'effet sur l'efficacité de dégradation s'atténue pour $m < 0,025$ g, pour $T < 60$ °C et pour une concentration initiale du colorant $> 10^{-5}$ M.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux solides montre que la réaction de dégradation du bleu de méthylène a progressé plus lentement avec le cuivre commercial comparé au cuivre obtenu. En effet, son rendement n'a pas dépassé les 45 % dans les 10 premières minutes quelque soient les conditions utilisées. La différence dans l'activité des deux solides est remarquable; par exemple, après 10 min de réaction 95,04 % et 20,46 % de décoloration ont été enregistrés avec 0,05 g du cuivre obtenu et commercial respectivement à 60 °C.

La forte activité observée avec le cuivre obtenu se traduit par le faible espacement entre les courbes lors de la variation des paramètres opératoires.

Ces résultats ont été confirmés par les spectres d'absorbance du bleu de méthylène enregistrés lors de sa dégradation avec les solides sous les mêmes conditions opératoires.

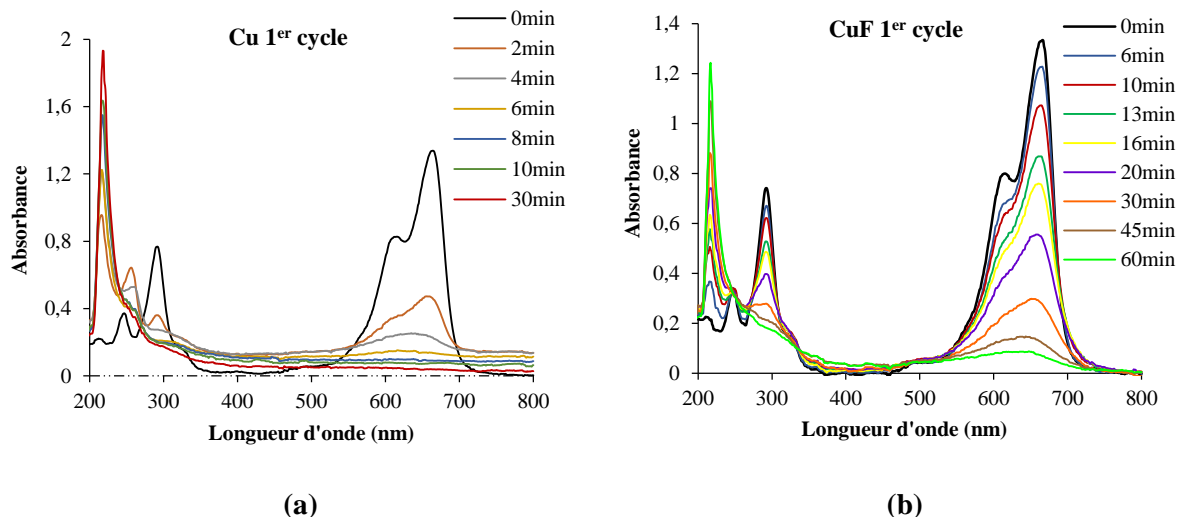


Figure III.6: Spectres d'absorbance du BM pendant la dégradation avec Cu (a) et Cu_F (b). Conditions opératoires : $C_{BM}=3 \cdot 10^{-5}$ M, masse de Cu=0,05 g, 60 °C, 100 tr/min.

Il est observé que dès que le solide obtenu est ajouté à la solution de bleu de méthylène, l'intensité de tous les pics caractéristiques du colorant (246 ; 293 et 665 nm) a chuté en 4 min et ont presque disparu après 10 min (figure III.6a) alors qu'un pic bien visible est encore observé après 30 min avec le cuivre commercial (figure III.6b).

Trois images de la solution du bleu de méthylène ont été prises au cours de sa dégradation avec les deux solides. Une solution presque transparente a été obtenue après seulement 10 min avec le cuivre obtenu (figure III.7b) tandis que la couleur bleue est toujours présente avec le cuivre commercial (figure III.7c) après le même temps de réaction.

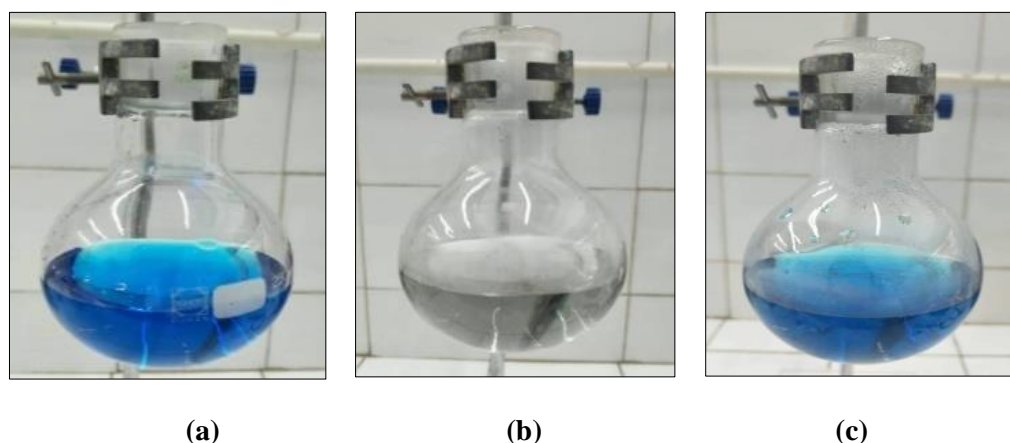


Figure III.7: BM (a), BM+Cuivre obtenu (b), BM+Cuivre commercial (c) après 10 min de réaction. Conditions opératoires: $C_{BM}=3 \cdot 10^{-5}$ M, Cu=0,05 g, 60 °C, 100 tr/min.

Cette différence dans l'activité des solides vient du fait que les deux produits sont différents. En effet, l'analyse par DRX du cuivre commercial montre la présence du métal pur

dont la taille des particules est de l'ordre du micron. A l'inverse, le cuivre obtenu est composé de deux éléments le cuivre métallique Cu et l'oxyde cuivre Cu₂O et les particules sont plus fines. L'analyse élémentaire (EDS) montre la présence d'un plus grand pourcentage d'oxygène sur la surface de l'échantillon obtenu (Tableau III.1) corroborant les résultats obtenus par DRX.

Tableau III.1: Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie du cuivre obtenu et commercial.

Analyse élémentaire en pourcentage en poids (%)		
	Cuivre obtenu	Cuivre commercial
Cuivre	64,20	91,06
Oxygène	35,80	8,94

Afin de déterminer si la présence de la cuprite (Cu₂O) est la cause de la grande efficacité du cuivre obtenu, la décoloration du bleu de méthylène a été réalisée avec le produit obtenu avec CuSO₄.5H₂O à pH=12 qui est exclusivement formé de Cu₂O sous les mêmes conditions opératoires: 60 °C, concentration en bleu de méthylène de 3.10⁻⁵ M, 0,05 g de l'échantillon et 100 tr/min. Les résultats sont montrés sur la figure III.8

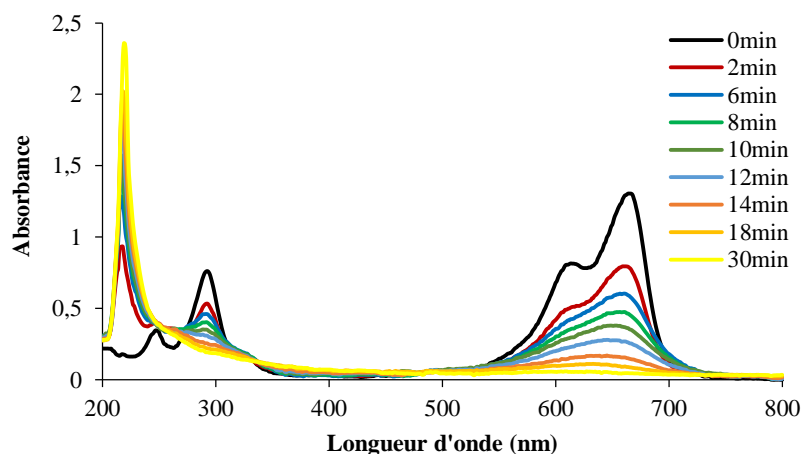


Figure III.8: Spectres d'absorbance du BM pendant la dégradation avec Cu₂O. Conditions opératoires: C_{BM}= 3.10⁻⁵ M, Cu= 0,05 g, 60 °C, 100 tr/m.

Les spectres d'absorbance de dégradation du bleu de méthylène montrent une réaction rapide atteignant 72,79 % après 10 min. Après le même temps de réaction, la

dégradation a atteint 20,46 % avec le cuivre commercial et 95,04 % avec le cuivre obtenu. Ainsi, la cuprite (Cu_2O) est aussi active dans la dégradation du bleu de méthylène.

Les particules de cuprite sont très fines ce qui signifie que la surface spécifique des particules de Cu_2O est supérieure à celle du cuivre obtenu, cependant, l'efficacité de ce dernier dans la dégradation du bleu de méthylène reste supérieure à celle de Cu_2O . Il est probable que la présence de Cu_2O et de Cu sur la même surface du cuivre obtenu ait favorisé un effet synergique pour la réaction de dégradation.

Cette réaction de dégradation peut être due à l'adsorption ou à une réaction d'oxydation. Pour distinguer les deux processus, les points de zéro charge des deux solides (pH_{pzc}) ont été déterminés par la méthode décrite par L'éon et Rodovic [1]:

Une masse de 1g de chaque solide est mise en contact avec 10 mL d'eau distillée qui a été préalablement bouillie pendant 15 min (pour enlever le CO_2 dissout) et refroidie. Le mélange est agité manuellement pendant 24 h après quoi le pH de l'eau est mesuré, c'est le pH_{pzc} . Les valeurs mesurées sont 5,74 pour le cuivre obtenu et 4,61 pour le cuivre commercial. Si les deux solides sont mis en contact avec des solutions ayant des pH supérieurs aux pH_{pzc} , les surfaces solides seront chargées négativement et pourraient interagir avec les espèces positives présentes dans l'eau tandis qu'à des pH inférieurs aux pH_{pzc} , les surfaces solides seront chargées positivement et pourrait interagir avec des espèces négatives.

Dans cette étude, toutes les expériences ont été effectuées à $\text{pH}=3$, valeur inférieure aux pH_{pzc} des deux solides. À cette valeur de pH les deux surfaces sont chargées positivement. Le bleu de méthylène est une molécule cationique dont l'interaction avec les deux surfaces n'est pas en faveur de l'adsorption dans ce cas.

Ainsi, la dégradation en présence du cuivre est plutôt due à une réaction d'oxydation.

Dans ce travail, les expériences ont été menées en mélangeant du cuivre et une solution acide d'un colorant sans aucun ajout d'oxydant. Dans ce cas précis l'oxydant a été produit in-situ par le solide lui-même. Ce phénomène se produit lors de la corrosion de certains métaux comme le cuivre, le fer et l'aluminium qui réduisent l'oxygène dissout dans l'eau pour le transformer en peroxyde d'hydrogène. Cette réaction de formation du peroxyde d'hydrogène avec ces métaux est possible thermodynamiquement à cause des valeurs des

potentiels standards : ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}=0,34 \text{ V}$), ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}= -0,44 \text{ V}$) et ($\text{Al}^{3+}/\text{Al}= -1,67 \text{ V}$) qui favorisent la réduction de l'oxygène dissout en peroxyde ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2= 0,7 \text{ V}$) [2].

Dans le cas du cuivre, les réactions pouvant avoir lieu lors de la corrosion du métal sont décrites ci-après [3-6].



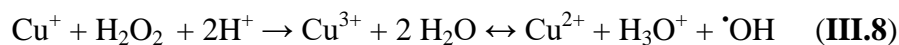
Une fois le peroxyde formé, il permet la mise en place d'un processus type Fenton grâce à la présence simultanée de H_2O_2 et $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dans la solution et générant des radicaux hydroxyles:



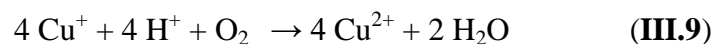
L'attaque par le radical $\cdot\text{OH}$, en présence de l'oxygène initie une cascade de réactions oxydatives complexes du polluant organique conduisant à la formation de produits organiques de plus petite taille jusqu'à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de sels inorganiques en cas de minéralisation totale :



Certains auteurs ont proposé un autre mécanisme en milieu très acide ($\text{pH} < 3,4$) dans lequel le H_2O_2 formé peut oxyder le Cu^+ pour former Cu^{3+} et les radicaux hydroxyles [7]:

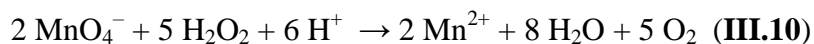


D'autres auteurs ont indiqué que le Cu^+ peut être oxydé par l'oxygène moléculaire dissout dans l'eau en milieu acide pour former le Cu^{2+} , ce qui le rend moins disponible pour la réaction avec H_2O_2 comparé à Cu^{2+} [8]:



Dans cette étude, la formation de H_2O_2 a été mise en évidence en utilisant la méthode de dosage au permanganate [9].

La méthode consiste à mettre la même quantité de solide dans le même volume d'eau acidifiée à pH=3 mais sans le colorant. Après un temps de contact un volume d'eau est prélevé et titré avec une solution de permanganate à une concentration connue. La réaction s'effectuée comme suit :



Il a été trouvé la formation de 0,18 mm et 75 μm de H_2O_2 avec le cuivre obtenu et commercial respectivement après 2 min de réaction qui ont augmenté à 0,3 mm et 94 μm après 10 min. Le cuivre obtenu produit plus de peroxyde que le commercial, ce qui explique son efficacité. Il est probable que le cuivre commercial soit difficile à corroder que celui synthétisé au laboratoire amorçant lentement la réaction de Fenton.

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être détectés avec du 2-propanol utilisé comme piègeur (inhibiteur) des radicaux hydroxyles (le 2-propanol possède une réactivité élevée avec $\cdot\text{OH}$: $k_{\text{OH}, 2\text{-propanol}} = 3,109 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [10]. Si l'ajout de l'alcool arrête la décoloration du colorant, cela indique la présence des $\cdot\text{OH}$ formés par la décomposition de H_2O_2 . S'il y'a absence d'effet, alors la décoloration est probablement due à un autre processus.

Pour vérifier cela, 1 ml de 2-propanol a été ajouté à la solution de BM avant la réaction avec le cuivre. Aucune dégradation du BM n'a été observée pendant 1h d'expérience avec les deux solides. Les résultats (dosage de H_2O_2 et détection des radicaux $\cdot\text{OH}$) permettent ainsi d'identifier clairement le procédé de Fenton.

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis confirment la disparition de tous les pics même à faible longueur d'onde, prouvant l'absence de composés aromatiques. La bande apparaissant à 218 nm dans tous les spectres BM est attribuée au cuivre dissout provoqué par la corrosion du cuivre (comparé au spectre UV-Vis d'une solution standard de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ montrés sur la figure III.9). La quantité corrodée de cuivre est très faible qu'il était difficile de la doser en solution. Néanmoins, dans tous les cas, ces ions de cuivre peuvent être précipités en milieu alcalin afin de les récupérer.

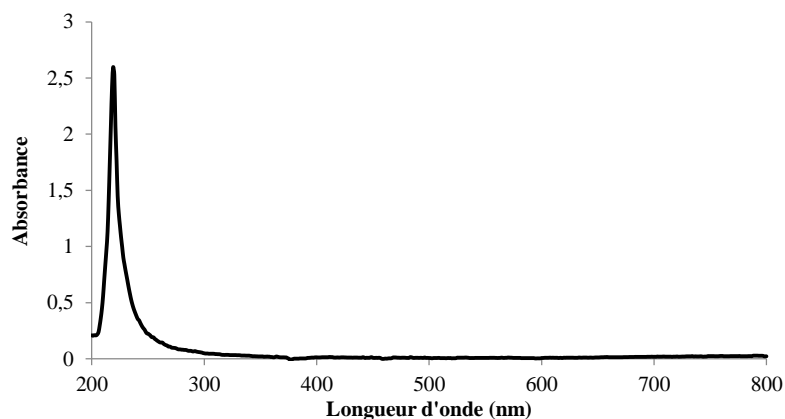


Figure III.9: Spectres UV-Vis d'une solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Après la réaction de dégradation du bleu de méthylène (premier essai), les particules de cuivre obtenu et commercial ont été filtrées, rincées à l'eau distillée, séchées à température ambiante et analysées par XRD (figures III.10.a, b).

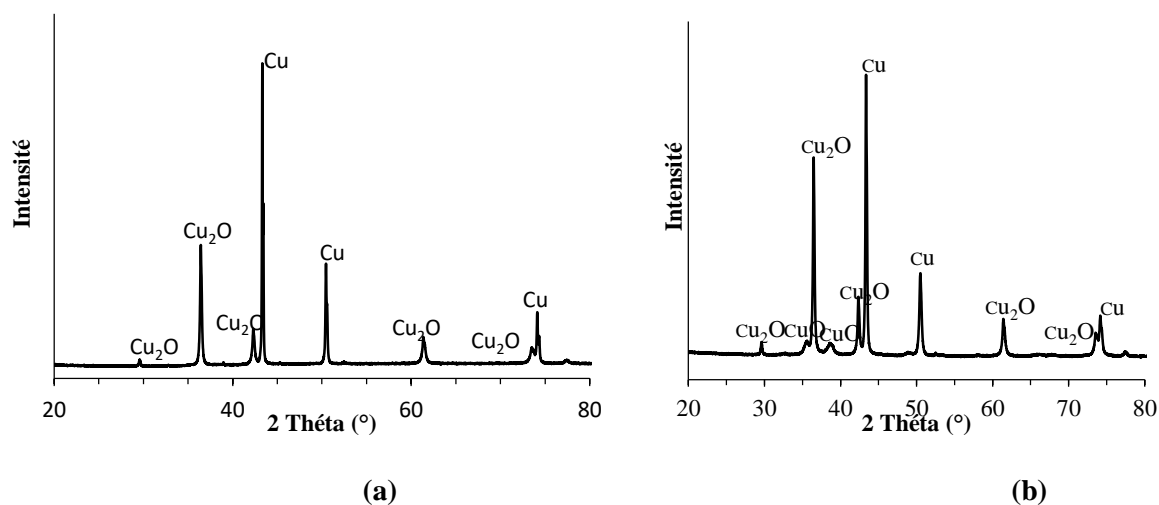


Figure III.10: Spectre XRD de Cu (a) et Cu_F (b) après utilisation dans la dégradation du BM.

Dans le cas du cuivre obtenu, une légère augmentation de l'intensité des pics de Cu_2O a été observée avec le cuivre métallique Cu restant comme composant majoritaire. Dans le cas du cuivre commercial, outre les pics métalliques de Cu, plusieurs autres pics de diffraction sont apparus à $2\theta = 29,6^\circ$; $35,5^\circ$; $42,4^\circ$; $61,4^\circ$; $73,5^\circ$ correspondant à Cu_2O et des pics de faible intensité localisés à $2\theta = 35,6^\circ$; $38,6^\circ$ correspondant à CuO. L'apparition de

Cu_2O et CuO sur le cuivre commercial confirme l'implication directe du solide dans la dégradation du bleu de méthylène.

Il faut noter d'un autre côté que la composition du cuivre obtenu n'a pas été fortement impactée après la réaction de dégradation comme cela a été le cas avec le cuivre commercial.

Un deuxième cycle de réaction de dégradation a été effectué avec les deux produits récupérés de la première expérience afin de vérifier si ces changements dans les compositions de surface peuvent affecter leurs activités. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires à savoir (0,05 g du solide, 60 °C, 100 tr/min et 125 mL de BM à 3.10^{-5} M).

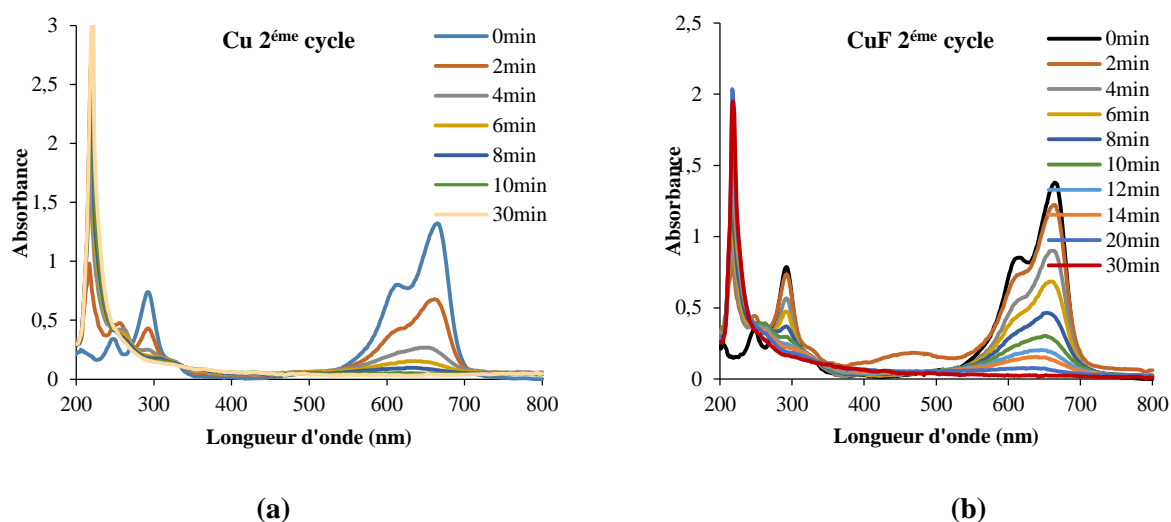


Figure III.11: Spectres de dégradation du BM avec Cu (a) et Cu_F (b) au cours du 2^{ème} cycle de réaction. Conditions opératoires : $C_{\text{BM}} = 3.10^{-5}$ M, masse de $\text{Cu}=0,05$ g, 60 °C, 100 tr/min.

Dans le cas du cuivre obtenu, une très légère diminution du pourcentage de dégradation a été observée. Au contraire, la dégradation du BM par le cuivre commercial dans le deuxième cycle a été plus rapide que celle du premier cycle. En effet, après 10 min, il a enregistré 80,42 % alors qu'il n'a atteint que 20,46 % dans le premier cycle (figure III.12) après le même temps de réaction.

Il peut être remarqué que dès que Cu_2O a été formé sur la surface de cuivre commercial, son activité dans la dégradation du BM a été fortement améliorée. Ceci démontre le rôle important que joue l'oxyde dans ce cas et confirme les explications apportées pour le cuivre obtenu (l'effet synergique lorsque Cu_2O et Cu sont présents).

On peut conclure ainsi qu'un produit formé d'un mélange Cu+Cu₂O est plus intéressant dans les réactions d'oxydation que le métal ou l'oxyde utilisé seul. L'explication de ce phénomène reste à élucider. Après 4 essais, une très faible diminution de la dégradation du BM a été observée avec les deux solides.

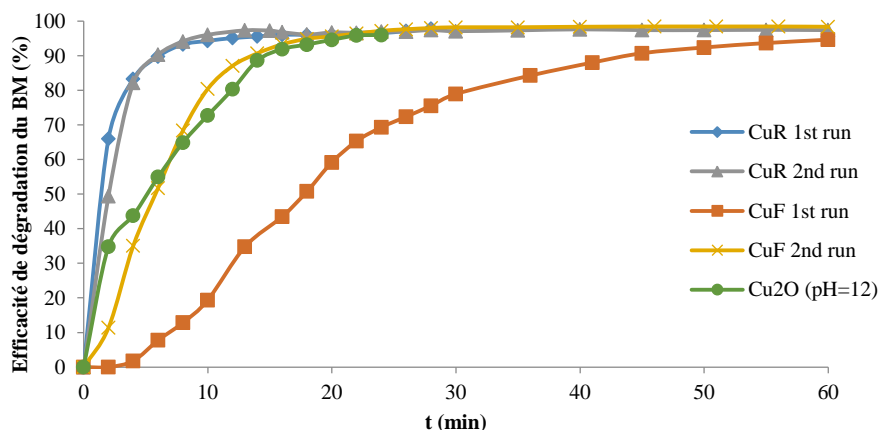


Figure III.12 : Comparaison entre les résultats de la dégradation du BM après la première et la deuxième analyse. Conditions opératoires : $C_{BM}=3.10^{-5}$ M, masse de Cu=0,05 g, 60 °C, 100 tr/min.

III.3. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que le cuivre est un élément très prometteur dans la dépollution des eaux. En effet, une quantité aussi faible que 50 mg peut oxyder efficacement des molécules de colorants assez rapidement. L'oxydation des colorants se produit en l'absence d'oxydant ajouté extérieurement. En effet, la dissolution du cuivre s'accompagne par la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau qui donne lieu à la formation du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier se décompose et produit les radicaux hydroxyles qui oxydent les matières organiques récalcitrantes. D'un autre côté, il a été observé que la présence de Cu₂O s'est avérée nécessaire à l'activité du cuivre. En effet, le solide composé de Cu et Cu₂O était plus actif dans la dégradation des colorants que le cuivre pur. Ceci a été confirmé par les résultats du cuivre pur commercial dont l'activité s'est améliorée après le premier cycle d'utilisation à cause de la formation du Cu₂O. Le mode de fonctionnement des deux éléments ensemble (Cu et Cu₂O) nécessitent d'autres expérimentations pour élucider ce phénomène.

III.4. Références

- [1] C.A. León y León, L.R. Radovic, Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, in: P.A. Throver (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 24, Marcel Dekker, (1994).
- [2] G. Wen, S.J. Wang, J. Ma, T.L. Huang, Z.Q. Liu, L. Zhao, J.L. Xu, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 193.
- [3] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes, A review, *Chemosphere* 174 (2017) 665-688.
- [4] D. Huang, C. Hu, G. Zeng, M. Cheng, P. Xu, X. Gong, R. Wang, W. Xue, Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation, *Sci. Total. Environ.* 574 (2017) 1599-1610.
- [5] M.A. Mekewi, A.S. Darwish, M.S. Amin, G. Eshaq, H.A. Bourazan, Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation, *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 269–279.
- [6] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118-131.
- [7] D. Meyerstein, Trivalent copper. I. Pulse radiolytic study of the chemical properties of the aquo complex, *Inorg. Chem.* 10, 638 (1971).
- [8] C.J. Miles, P.L. Brezonik, Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle, *Environ. Sci. Technol.* 15, 1089 (1981).
- [9] D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, fifth ed., W.H. Freeman and Company, New York, (1999) 429.
- S.P. Sun, A.T. Lemley, p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349, 71 (2011).

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, le cuivre a été obtenu en utilisant le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium à la concentration de 5.10^{-3} M. Ces conditions diluées ont donné lieu à la formation de particules très fines et très réactives donnant de bons résultats lors de leur utilisation dans la dégradation du bleu de méthylène. Cependant, leur préparation dans des conditions diluées demande la répétition des expériences plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une quantité suffisante qui sera utilisée pour la caractérisation et l'application. Il a été décidé d'augmenter la concentration des deux précurseurs jusqu'à 0,5 M qui permettra de réaliser une seule opération de préparation de la poudre de cuivre.

Comme il a déjà été observé dans le chapitre synthèse et caractérisation du cuivre, le changement d'un seul paramètre opératoire au cours de la synthèse induit des changements dans la structure et la forme des particules produites. Le cuivre préparé avec la concentration de 0,5 M a été caractérisé par DRX, MEB et EDS et utilisé dans la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène. Le cuivre sera utilisé seul (comme dans le chapitre précédent) pour évaluer son efficacité, ensuite du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations et les ultrasons seront combinés au solide afin de réduire les temps de dégradation.

IV.2. Préparation et caractérisation du cuivre

Le même mode opératoire utilisé dans le chapitre 3 pour la préparation du cuivre a été utilisé dans ce chapitre à l'exception des concentrations du sulfate de cuivre et de l'ascorbate de sodium qui ont été augmentées à 0,5 M. Ainsi, pour rappel les conditions de préparation du cuivre sont les suivantes : $V_{Cu}=V_{As}=50$ mL, $C_{Cu} = C_{As}=0,5$ M, 60 °C, 250 tr/min et temps de préparation 60 min. Après filtration, lavage et séchage, le cuivre obtenu a été caractérisé par DRX, MEB et EDS (Fig.IV.1a-c).

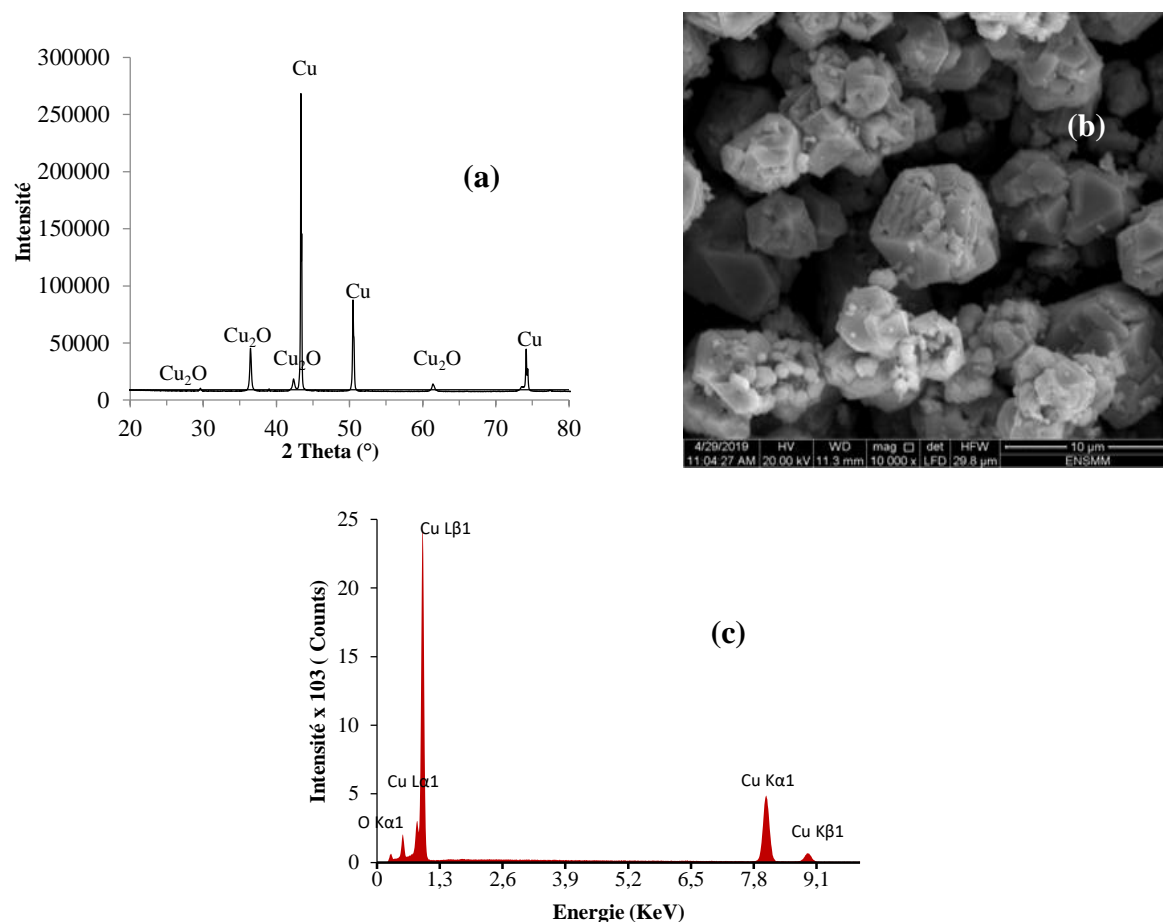


Figure IV.1: Analyses par XRD (a) et MEB (b) et EDS (c) du cuivre obtenu.

Le produit obtenu est formé de particules de taille allant de 0,5 μm à 1,5 μm qui sont agglomérées en particules de plus grandes tailles d'environ 8 μm. Cette agglomération est la conséquence de l'absence d'agents de dispersion généralement utilisés contre le phénomène d'agrégation.

L'analyse par DRX montre un solide majoritairement composé de cuivre métallique (Cu) ($2\theta=43,3^\circ$; $50,4^\circ$; $74,1^\circ$) avec une taille des cristallites calculée avec la méthode de Scherrer de 652,4 nm et Cu₂O ($2\theta=29,6^\circ$; $36,5^\circ$; $42,4^\circ$; $61,4^\circ$) comme composant mineur avec une taille des cristallites de 102,82 nm. L'analyse élémentaire (EDS) montre la présence de 37,69 % (% en masse) d'oxygène et 62,31 % de cuivre.

IV.3. Étude expérimentale

IV.3.1. Étude de la dégradation du vert de malachite en présence du cuivre

IV.3.1.1. Mode opératoire

L'expérience de dégradation a été menée comme suit : 100 mL d'une solution de vert de malachite (VM) à pH=3 et à la concentration de 10^{-5} M ont été mélangés avec une masse m du cuivre. L'expérience a été menée dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante. Le mélange solide-liquide a été maintenu en constante agitation à 100 tr/min afin d'assurer l'homogénéité du système.

Le suivi de la dégradation du VM a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à une longueur d'onde de 619 nm.

Différents paramètres opératoires tels que la masse du cuivre, la température, le pH de la solution du colorant, l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'application des ultrasons ont été étudiés. Les résultats sont présentés ci-après.

IV.3.1.2. Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du vert de malachite

L'effet de la masse du cuivre a été étudié en testant différentes quantités : 0,01 ; 0,02 ; 0,03 et 0,04 g. Le reste des paramètres opératoires a été maintenu constant : 60 °C, 100 tr/min, $C_{VM} = 10^{-5}$ M (Fig. IV.2).

Les résultats montrent que, pour une masse < 0,03 g qui se révèle comme valeur optimale, l'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du cuivre. En effet, la dégradation a été totale après 160, 120 et 60 min avec 0,01 ; 0,02 et 0,03 g respectivement. Le temps pour la dégradation totale a augmenté par la suite jusqu'à 90 min avec 0,04 g. La masse de 0,03 g a été choisie car elle a donné le plus petit temps de réaction.

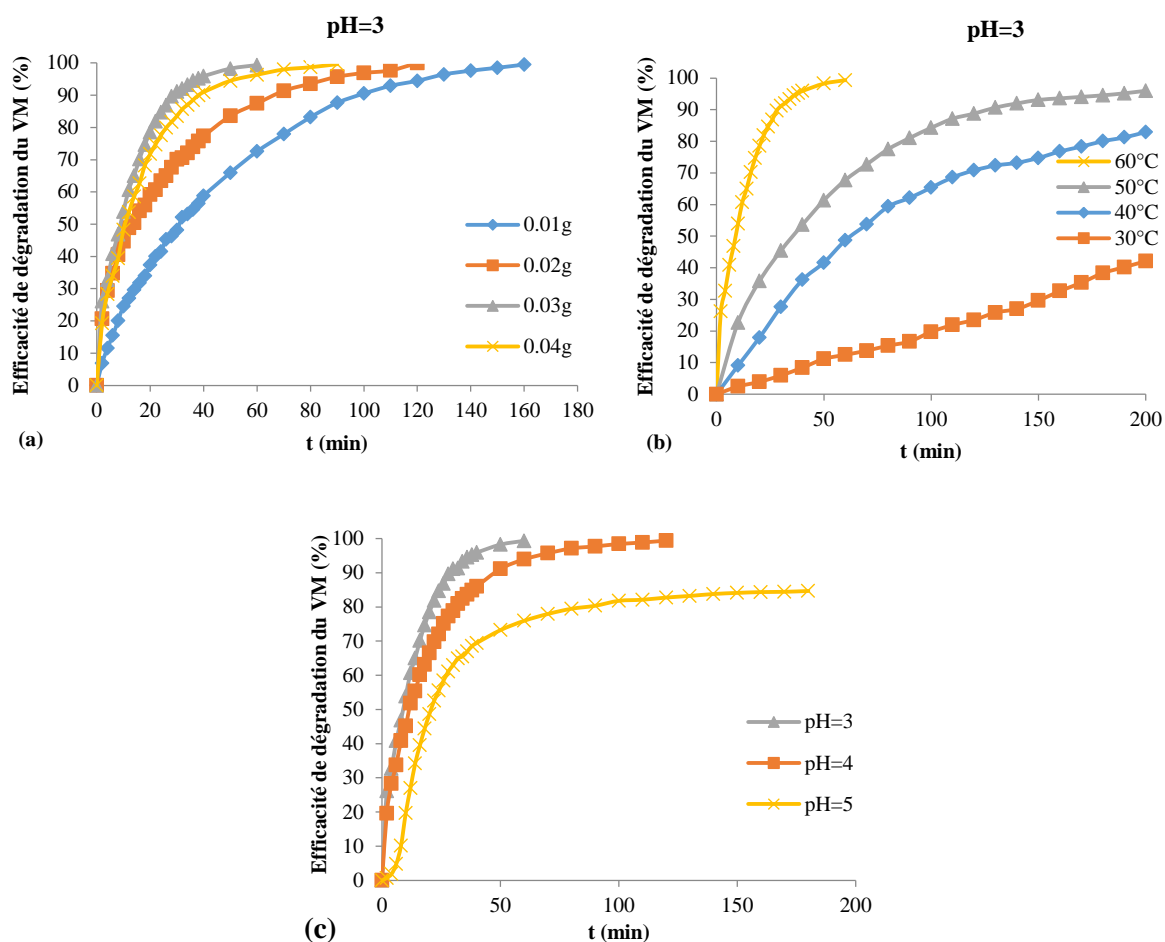


Figure IV.2: Effet de la masse du cuivre (a), de la température (b) et du pH de la solution (c) sur la dégradation du vert de malachite.

L'effet de la température a été étudié en testant plusieurs valeurs allant de 30 à 60 °C et en maintenant les autres paramètres constants : $m=0,03$ g, 100 tr/min et $C_{VM}=10^{-5}$ M. Les résultats montrent que la dégradation augmente avec l'augmentation de la température. Elle a atteint 100 % après 60 min à 60 °C et 95,50 ; 82,92 ; 43,39 % avec 50 ; 40 et 30 °C respectivement après 200 min.

L'effet du pH a été étudié en testant 3 valeurs : 3 ; 4 et 5 en maintenant les autres paramètres constants : 60 °C, 0,03 g du cuivre, 100 tr/min et $C_{VM}=10^{-5}$ M. Les résultats montrent que l'augmentation de l'acidité est favorable à la dégradation du vert de malachite. En effet, plus le pH diminue plus la réaction est rapide. Elle a atteint 84,67 % après 180 min à pH= 5 et 100 % après 120 min à pH= 4 et 60 min à pH= 3 respectivement.

IV.3.1.3. Ajout de H₂O₂ et application des ultrasons

Dans la littérature bon nombre de publications utilisent ce système qui est composé d'un solide jouant le rôle de catalyseur hétérogène et de H₂O₂ qui est l'oxydant du procédé Fenton [1, 2]. Dans ce qui suit, le H₂O₂ a été ajouté au cuivre afin d'accélérer la réaction de dégradation du vert de malachite. Les ultrasons ont été par la suite appliqués au système contenant le cuivre et le peroxyde pour plus d'efficacité.

1. Système (Cuivre/H₂O₂)

L'application du cuivre seul a permis une dégradation totale du VM au bout de 60 min. Cependant, il est possible d'accélérer la réaction en apportant des radicaux hydroxyles supplémentaires par l'addition d'une quantité de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Pour cela, différentes concentrations de H₂O₂ (0,001 ; 0,006 ; 0,01 et 0,1 M) ont été testées (Fig.IV. 3).

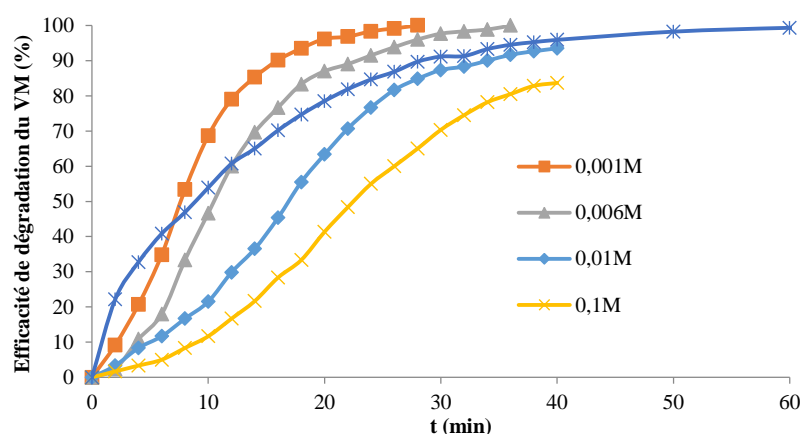
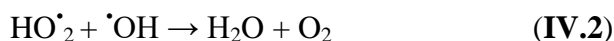


Figure IV.3: Effet de l'ajout de H₂O₂ sur la dégradation du vert de malachite. Conditions Opératoires: C_{VM}=10⁻⁵ M, m_{Cu}=0,03 g, pH=3, 60°C, 100 tr/min.

Les résultats montrent que la présence de H₂O₂ accélère la vitesse de dégradation du VM comparé au système utilisant uniquement le cuivre. Il est aussi observé que la vitesse de la réaction augmente avec la diminution de la concentration de H₂O₂. En effet, à la concentration de 0,001 M, la décoloration totale a été atteinte après 28 min tandis que 96 ; 84,83 et 65 % ont été enregistrés avec 0,006 ; 0,01 et 0,1 M respectivement après le même temps de réaction. Ce résultat est probablement causé par la formation de HO₂• moins actif

que le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ se produisant lorsque la concentration de H_2O_2 augmente [3, 4] :



Par conséquent, l'utilisation d'une concentration diluée de H_2O_2 favorise la réaction de dégradation du colorant par $\cdot\text{OH}$ en évitant sa consommation selon les réactions IV.1 et IV.2.

2. Système (Cuivre/Ultrasons)

Les ultrasons ont été appliqués pour la dégradation d'une multitude de molécules organiques [5-7]. Dans la littérature, les phénomènes se produisant au cours du processus ultrasonore ont été largement décrits. La formation de microbulles de cavitation peut croître en continu jusqu'à atteindre une taille critique, provoquant un effondrement rapide des bulles de cavitation générant des températures et des pressions extrêmement élevées pendant un temps très court [7]. Dans ces conditions, l'eau peut être transformée en différentes espèces telles que $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot_2$ et H_2O_2 [8, 9] :



où U) fait référence à l'irradiation ultrasonore.

Dans cette étude, un appareil Branson B200 générant 40 kHz de fréquence ultrasonore a été utilisé. Les ultrasons ont été appliqués au système contenant 0,03 g de cuivre (Cu/US). La température du bain a été variée de 30 à 60 °C (Fig. V.4). Le bain à ultrasons utilisé dans les expériences possède une base épaisse qui ne permet pas l'utilisation d'un agitateur magnétique. Ainsi, les expériences ont été menées en l'absence d'agitation magnétique.

Les résultats montrent qu'il y a amélioration de la dégradation du vert de malachite. Ceci est probablement dû au fait que dans le système étudié (Cu/US), les espèces réactives produites par la sonolyse de l'eau se rajoutent à celles produites par le H_2O_2 formé in situ par le cuivre.

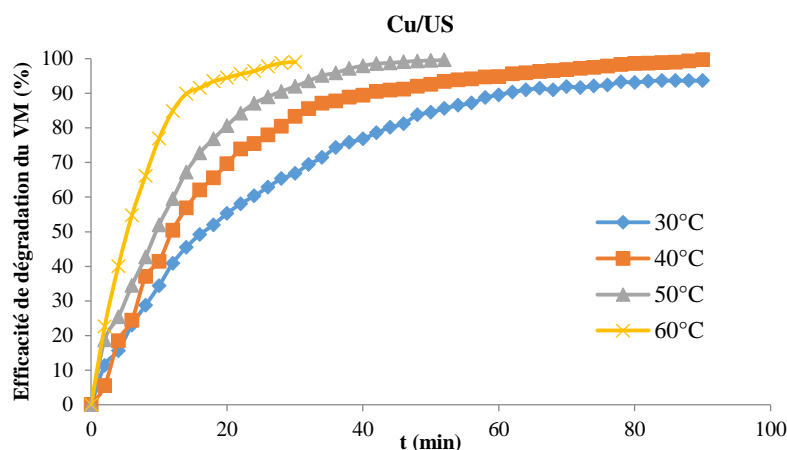


Figure IV.4 : Effet de la température sur la dégradation du VM en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires: $C_{VM}=10^{-5}$ M, $m_{Cu}=0,03$ g, US à 40 kHz, pH=3,0 tr/min.

La comparaison des résultats obtenus aux mêmes températures entre le cuivre seul et le cuivre en présence des ultrasons montre une nette augmentation du pourcentage de dégradation malgré l'absence de l'agitation magnétique. En effet, à 60 °C, la dégradation totale a été obtenue après 30 min dans le système (Cu/US) contre 60 min avec (Cu). La vitesse de réaction est ainsi deux fois plus rapide lorsque les ultrasons sont appliqués. Cela est dû au fait que la cavitation acoustique générée par les ultrasons produit de la chaleur, génère des micro-mélanges intenses et améliore le transfert de masse et la dispersion des réactifs dans la solution [10]. Il a été rapporté que l'irradiation par ultrasons dans un système solide/liquide possède le même effet de mélange que celui existant lorsqu'une suspension est agitée vigoureusement (mélange turbulent) [11-14]. Il est intéressant d'examiner l'effet du système Cu/US en présence de l'agitation magnétique.

L'effet faible des ultrasons en l'absence du cuivre peut être expliqué par le fait que le vert de malachite est un composé hydrophile et donc diffuse mal dans la bulle de cavitation. On peut alors supposer que les ultrasons ont efficacement assisté le cuivre dans la dégradation du colorant. Ce fait a été relaté dans la littérature où il a été rapporté que dans de nombreux cas les ultrasons sont limités et produisent de faibles taux de minéralisation [15, 16], c'est pourquoi ils doivent être combinés avec d'autres méthodes d'oxydations. Berberidou et al., [17] ont analysé les sous-produits formés lors de la dégradation du vert de malachite par sonolyse et ont trouvé la formation de N,N-diméthyl-benzèneamine, 4-diméthylamino-benzophénone, nitrobenzène, benzophénone, benzaldéhyde et benzène. L'amélioration de l'efficacité de dégradation lorsque le cuivre et les ultrasons sont appliqués simultanément

dans notre cas peut s'expliquer aussi par le fait que leur utilisation dans un système hétérogène a favorisé la désagrégation (division) des particules conduisant à augmenter la surface spécifique active [18, 19].

3. Système (Cuivre/H₂O₂/Ultrasons)

Du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à différentes concentrations a été ajouté au système cuivre/ultrasons (Cu/US/H₂O₂) afin d'accélérer encore plus la réaction de dégradation. Le système (Cu/H₂O₂/US) est appelé procédé « sono-Fenton ».

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de la dégradation a encore augmenté. Les pourcentages de dégradation ont atteint 100 ; 87,86 ; 80,44 et 62,46 % après 6 min avec H₂O₂ à 0,001 ; 0,006 ; 0,01 et 0,1 M respectivement (Fig. IV.5).

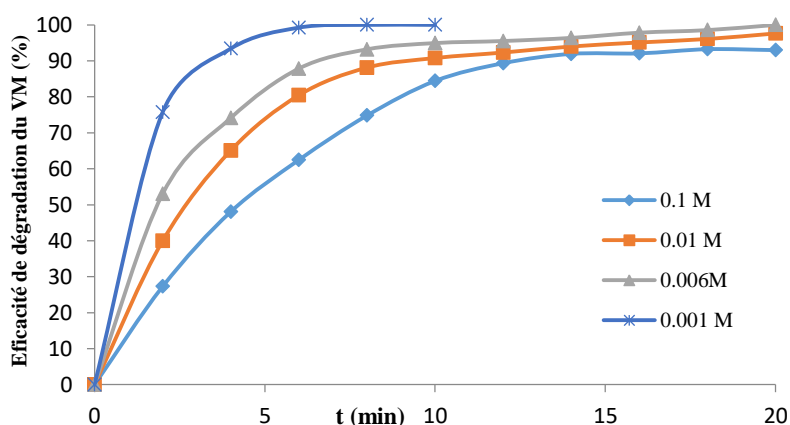


Fig. IV.5: Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation du VM en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires: C_{VM}=10⁻⁵ M, m_{Cu}=0,03 g, US à 40 kHz, 60 °C, pH=3,0 tr/min.

Il a été observé dans ce cas aussi que l'ordre d'efficacité de dégradation en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène n'a pas changé. Ainsi, l'augmentation de la concentration de H₂O₂ n'a pas été bénéfique pour la dégradation du VM.

Cette accélération dans la dégradation observée en présence de H₂O₂ vient du fait que le peroxyde d'hydrogène en présence des ultrasons peut être dissocié en radicaux hydroxyles [10]:



Ainsi dans ce système (Cu/US/H₂O₂), les radicaux sont produits in-situ par le cuivre, par la sonolyse de H₂O₂, et la sonolyse de l'eau (3 sources) ce qui explique la rapidité des réactions de dégradation.

La figure IV.6 montre les spectres UV-Vis du vert de malachite enregistrés lors de la progression de sa dégradation en présence du cuivre seul et du système (Cu/US/H₂O₂).

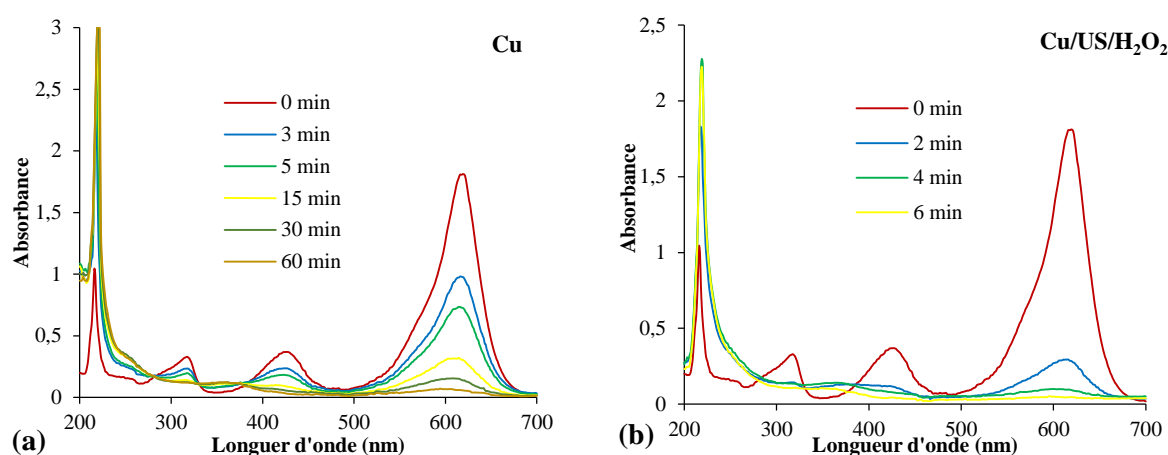


Fig. IV.6: Spectres UV-Vis du VM au cours de sa dégradation avec le système (Cu) (a) et Cu/US/H₂O₂ (b). Conditions Opératoires: $C_{VM}=10^{-5}$ M, $m_{Cu}=0,03$ g, $C_{H_2O_2}=0,001$ M, US at 40 kHz, 60 °C, pH=3.

L'utilisation du cuivre seul a permis une dégradation progressive du VM (Fig. IV.6a), tandis que l'ajout de H₂O₂ à 0,001 M et l'application des ultrasons à 40 kHz ont rapidement réduit l'intensité des pics de VM en 6min (Fig. IV.6b). On peut également observer que tous les pics même ceux situés aux faibles longueurs d'onde ont disparu prouvant l'absence de composés aromatiques.

Dans la littérature, il a été rapporté que dans le système (catalyseur solide/US/H₂O₂), le solide offre ses sites à la décomposition de H₂O₂ par ultrasons pour produire les \cdot OH. Cela augmente aussi la possibilité de produire des points de contact entre les molécules des contaminants et les cavités à la surface du solide, ainsi que l'amélioration de la production de \cdot OH en raison de l'augmentation de l'implosion des bulles au niveau de la surface des particules [20]. Toutes ces conditions accélèrent la dégradation des polluants récalcitrants comme le montre la figure IV.7.

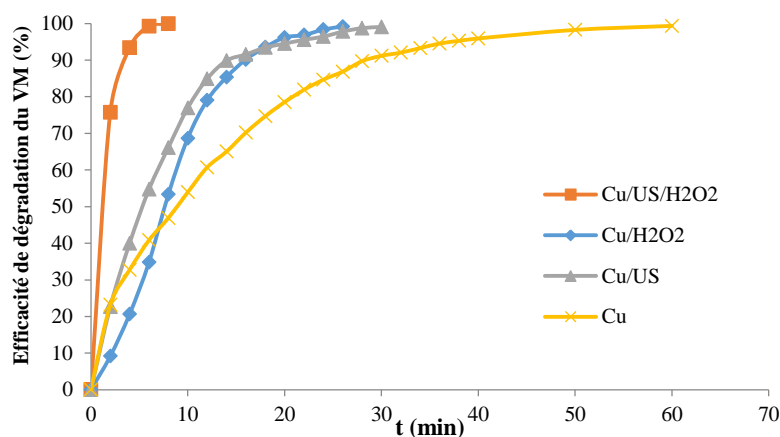


Fig. IV.7: Comparaison entre les résultats obtenus à pH=3 avec le cuivre seul (0,03 g), cuivre (0,03 g) en présence des ultrasons à 40 kHz, cuivre (0,03 g) avec H₂O₂ à 0,001 M et les trois paramètres ensemble.

IV.3.1.4. Etude cinétique

Les résultats de dégradation du vert de malachite par le cuivre peuvent être décrits par une réaction de pseudo-premier ordre pour laquelle l'équation suivante peut être utilisée:

$$\ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -k.t \quad (\text{IV.7})$$

L'équation IV.7 a été utilisée pour la détermination des constantes de vitesse de réaction de dégradation du vert de malachite avec le cuivre seul (Fig. IV.8) et le cuivre combiné aux ultrasons (Cu/US) (Fig. IV.9) en faisant varier la température..

A partir des pentes des courbes droites des figures IV.8 et IV.9, qui semblent traduire l'équation IV.7 de manière satisfaisante puisqu'elles ne s'écartent pas beaucoup de l'origine, les constantes de vitesse apparentes k ont été évaluées. En suit L'équation d'Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ a été utilisée en traçant $\ln k$ en fonction de $(1/T)$ pour chaque température et l'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente $(-E_a/R)$. Elle a été trouvée égale à 90,51 kJ/mol pour le système Cu seul (Tableau IV.1).

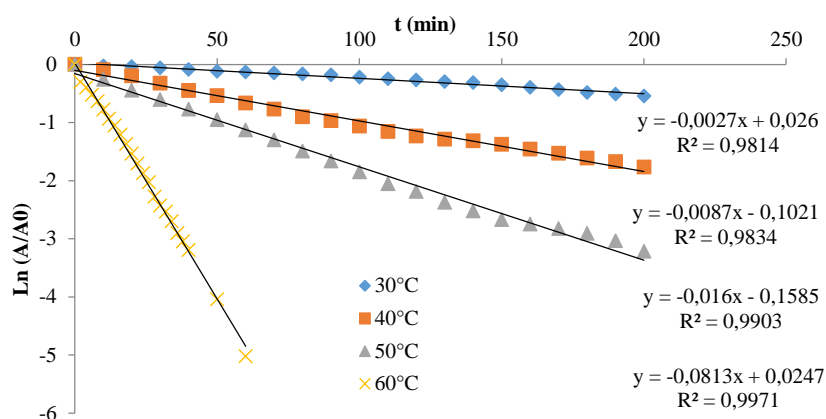


Fig. IV.8: Pseudo-premier ordre de la dégradation du VM en présence du cuivre à différentes températures. Conditions Opératoires: $C_{VM}=10^{-5}$ M, $m_{Cu}=0,03$ g, $pH=3$, 100 tr/min.

Tableau IV.1 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système (Cu/VM)

T°C	K (min ⁻¹)	1/T (K ⁻¹)	Ln K	Ea (kJ/mol)
30	0,0027	0,00330033	-5,91450351	90,51
40	0,0087	0,00319489	-4,74443225	
50	0,016	0,00309598	-4,13516656	
60	0,0813	0,003003	-2,50960926	

Le même calcul a été effectué pour l'effet de la température dans le système Cu/US. Le calcul de la constante de vitesse de la réaction à 30 °C dans le système (Cu/US) a donné la valeur de 0,034 min⁻¹ tandis que la valeur calculée à la même température avec le cuivre seul est de 0,0027 min⁻¹. L'augmentation de la vitesse de réaction est plus de 12 fois supérieure lorsque les ultrasons sont associés au cuivre. A 60 °C, la constante de vitesse est de 0,081 min⁻¹ avec (Cu) et de 0,15 min⁻¹ avec (Cu/US) (Fig. IV.9). La différence est moins importante à haute température puisque l'augmentation n'est que d'environ 2 fois. Ce résultat peut être dû au fait que l'activation du cuivre seul par la température était déjà importante. En effet, lorsque la température augmente de 30 à 60 °C, la constante de vitesse augmente de 30 fois (de 0,0027 à 0,081 min⁻¹). La température joue donc un rôle clé en affectant la cinétique des réactions en présence de cuivre. La valeur de l'énergie d'activation du système (Cu/US) est égale à 43,9 kJ/mol (Tableau IV.2), soit presque la moitié de celle obtenue avec le cuivre seul. Le processus sonochimique a un caractère purement radicalaire, car ces réactions sont induites par des radicaux générés à la suite de l'implosion des bulles de cavitation transitoires. Ces réactions sont instantanées et ne nécessitent pas de chauffage important pour atteindre un rendement élevé. La faible valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le

système (Cu/US) indique que les radicaux supplémentaires produits par les ultrasons ont abaissé sa barrière énergétique de sorte que la réaction puisse être facilement réalisée même à basse température.

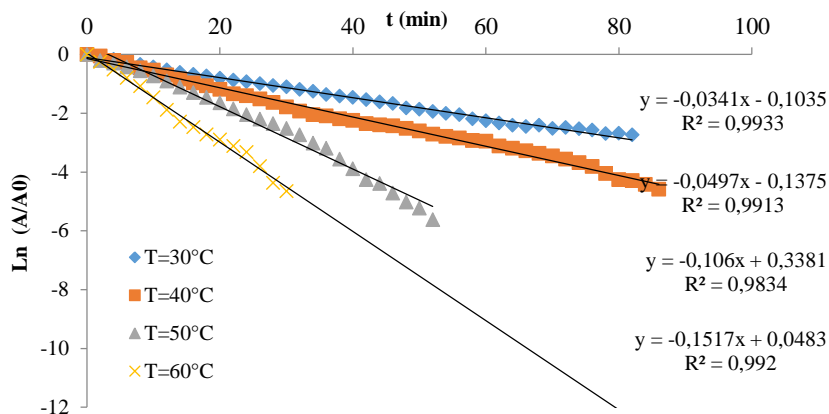


Fig. IV.9. Pseudo-premier ordre de la dégradation du VM en présence de cuivre et des ultrasons à différentes températures. Conditions Opératoires: $C_{VM}=10^{-5}$ M, $m_{Cu}=0,03$ g, pH=3, 40 kHz, 0 tr/min.

Tableau IV.2 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système (Cu/US/VM)

T°C	K (min ⁻¹)	1/T (K ⁻¹)	LnK	Ea (kJ/mol)
30	0,0341	0,00330033	-3,37845789	43,9
40	0,0497	0,00319489	-3,00175035	
50	0,106	0,00309598	-2,24431618	
60	0,1517	0,003003	-1,88585039	

De même, la constante de vitesse du système (Cu/H₂O₂/US) utilisant H₂O₂ à 0,001 M a été trouvée égale à 0,89 min⁻¹, ce qui représente environ 10 fois celle du cuivre seul (0,081 min⁻¹). Ainsi, la combinaison du cuivre avec d'autres procédés d'oxydation est préférable pour réduire au davantage les temps de réaction.

IV.3.2. Étude de la dégradation du bleu de méthylène en présence de cuivre

Le même solide a été testé dans la dégradation du bleu de méthylène sous les mêmes conditions opératoires excepté la concentration initiale du BM qui est $3 \cdot 10^{-5}$ M. Les paramètres opératoires testés sont l'effet de la masse du cuivre, de la température, de la concentration initiale du colorant et du pH. Les résultats sont montrés ci-après.

IV.3.2.1. Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du bleu de méthylène par le cuivre

L'effet de la masse du cuivre a été étudié en maintenant constantes les conditions suivantes : 100 mL de BM à 3.10^{-5} M (≈ 10 mg/L), 100 tr/min, 60 °C et pH=3 et en variant la quantité du cuivre de 0,01 g à 0,05 g (Fig. IV.10a).

Les résultats montrent que le pourcentage de dégradation du BM augmente avec l'augmentation de la masse du cuivre atteignant 100 % après 86 min avec 0,01 g et après 24 min avec 0,05 g. La quantité de 0,03 g a été choisie pour étudier les paramètres suivants, car la quantité de 0,05 g perturbe l'analyse spectrophotométrique du BM.

L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle 30 ; 60 °C en maintenant les autres paramètres constants : 0,03 g de cuivre, pH= 3, 100 tr/min et $C_{BM}=3.10^{-5}$ M. Les résultats montrent que la dégradation totale a été atteinte après 160 ; 130 ; 66 et 42 min à 30 ; 40 ; 50 et 60°C respectivement (Fig. IV.10b). Les résultats montrent également que l'augmentation de la concentration de BM de 3.10^{-6} M à 3.10^{-4} M (100 X) a prolongé le temps pour la dégradation totale (Fig. IV.10c). De même, l'acidité de la solution du bleu de méthylène favorise sa dégradation. En effet, à pH=2 et 3, la réaction est suffisamment rapide par rapport à pH=4 tandis qu'à pH=5 aucune dégradation significative n'a été observée (Fig. IV.10d).

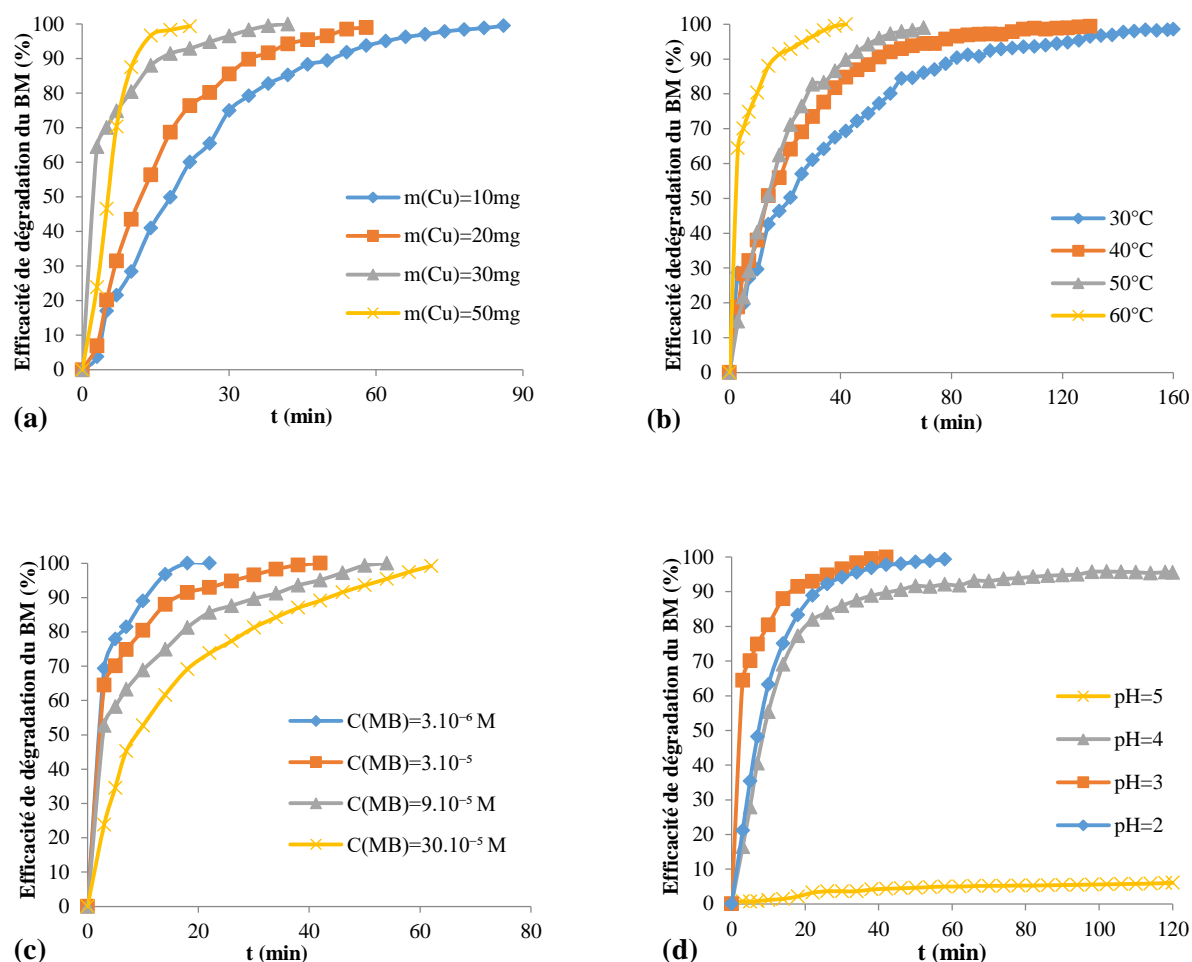


Fig. IV.10: Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du BM par le cuivre : effet de la masse (a), de la température (b), de la concentration initiale du colorant (c) et du pH de la solution du BM (d).

La dégradation du bleu de méthylène suit une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. L'équation IV.7, qui montre que les droites ne s'éloignent pas beaucoup de l'origine, a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesse de réduction obtenue en variant la température (de la figure IV.10b). Ces valeurs ont été utilisées pour déterminer l'énergie d'activation qui a été évaluée égale à 39,62 kJ/mol.

La formation in-situ de H₂O₂ a été mise en évidence en utilisant la méthode de dosage du permanganate [21]. Il a été trouvé la formation de 32 μM de H₂O₂ après 2 min de réaction qui a augmenté à 75 μM, 95 μM et 110 μM après 10, 25 et 40 min respectivement.

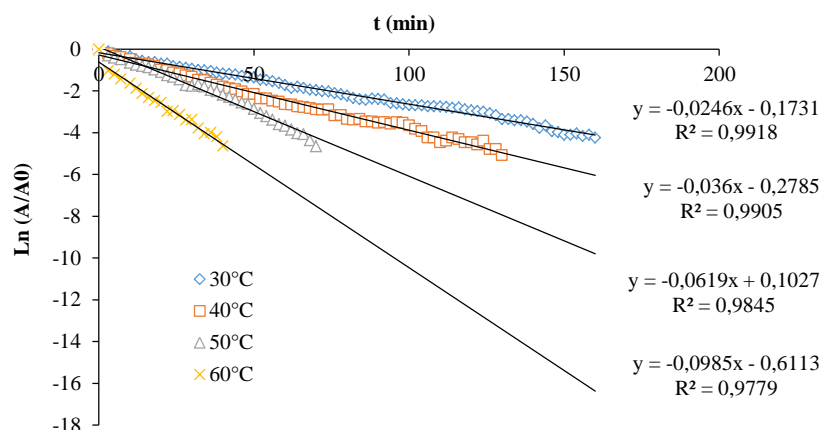


Fig. IV.11: Pseudo-premier ordre de la réaction de dégradation du BM en présence de cuivre à différentes températures.

De même, les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par la décomposition de H_2O_2 ont été détectés avec le 2-propanol qui a stoppé la réaction de décoloration dès son ajout à l'expérience.

Dans ce travail, le bleu de méthylène a été utilisé deux fois ; avec le cuivre préparé avec des précurseurs en milieu dilué $C_{\text{Cu}}=C_{\text{As}}=5.10^{-3}$ M (en chapitre 4) et le cuivre préparé avec les précurseurs en milieu concentré $C_{\text{Cu}}=C_{\text{As}}= 0,5$ M (actuel chapitre). La comparaison des résultats de la dégradation du BM avec les deux solides montre que le cuivre préparé en milieu dilué est plus performant. En effet, avec la masse de 0,05 g de cuivre, le temps de dégradation totale a été de 10 min pour le premier et 42 min pour le second. La taille des particules (la surface spécifique) est probablement la cause de cette différence étant donné que la composition des deux solides est presque identique (Cu et Cu_2O pratiquement dans les mêmes proportions).

IV.3.2.2. Ajout de H_2O_2 et application des ultrasons

1. Système (Cuivre/ H_2O_2) en milieu acide

Le peroxyde d'hydrogène a été ajouté à différentes concentrations allant de 0,001 M à 0,1 M en maintenant les autres conditions constantes : 0,03 g de cuivre, 60 °C, 100 tr/min, BM à 3.10^{-5} M et pH=3 (Fig. IV.12).

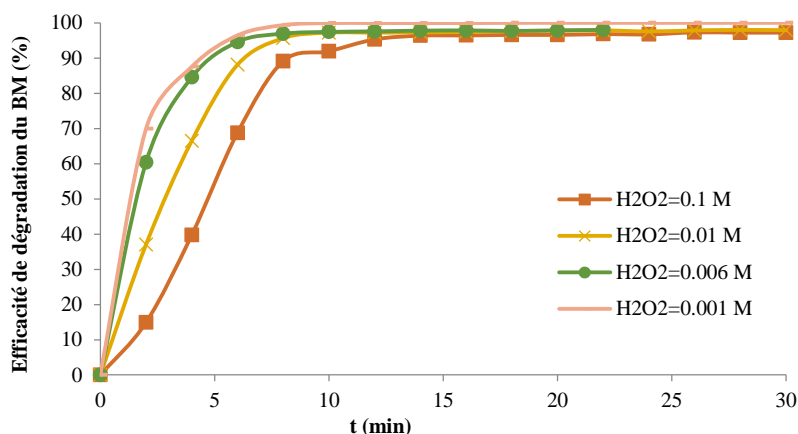


Fig. IV.12: Effet de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation du BM en présence du cuivre. Conditions opératoires : $m_{Cu}=0,03$ g, $C_{BM}=3.10^{-5}$ M, 60 °C, $pH=3$, 100 tr/min.

Les résultats montrent que la présence de H_2O_2 a amélioré le pourcentage de dégradation du bleu de méthylène comparé au système utilisant le cuivre seul. D'un autre côté, le temps pour une dégradation totale a été prolongé lorsque la concentration de H_2O_2 a augmenté. En effet, 39,73 % et 87,52 % ont été décolorés après 4 min de réaction avec H_2O_2 à 0,1 M et 0,001 M respectivement.

Deux spectres UV-Vis ont été enregistrés en l'absence (Fig. IV13a) et en présence de H_2O_2 à 0,001 M (Fig. IV13b). La dégradation totale a été atteinte après 10 min en présence de H_2O_2 et après 42 min avec le cuivre seul.

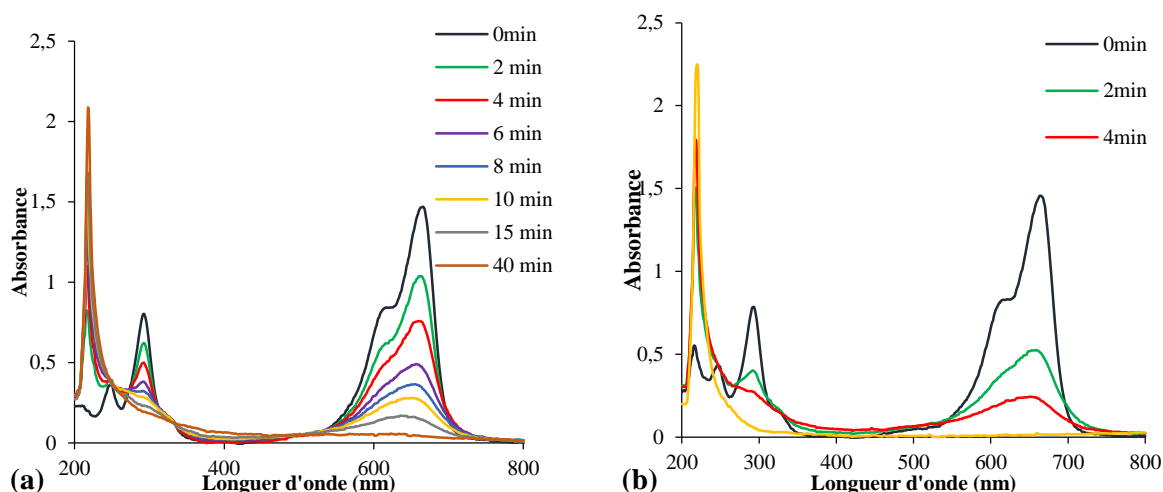


Fig. IV.13: Spectres du BM lors de sa dégradation par le cuivre seul (a) et en présence de H_2O_2 à 0,001 M (b). Conditions opératoires : $m_{Cu}=0,03$ g, $C_{BM}=3.10^{-5}$ M, 60 °C, $pH=3$, 100 tr/min.

2. Système Cuivre /H₂O₂ en milieu neutre

Les mêmes expérimentations ont été répétées avec une solution neutre de BM à pH=6 (le pH de la solution n'a pas été ajusté). Contrairement aux résultats obtenus en milieu acide, l'augmentation de la concentration de H₂O₂ a amélioré les pourcentages de dégradation du bleu de méthylène (Fig. IV.14). En effet, 90,85 % ont été enregistrés avec H₂O₂ à 0,001 M après 60 min tandis qu'une dégradation totale a été obtenue après 35 min avec H₂O₂ à 0,1 M. Ce comportement est probablement dû au fait que dans ce cas le peroxyde d'hydrogène a remplacé les protons dans le processus de corrosion du cuivre et par conséquent l'augmentation de sa concentration produit plus d'ions Cu²⁺ nécessaires au procédé Fenton (Cu²⁺/H₂O₂). Au cours des réactions en milieu neutre, une importante formation de bulles a été observée prenant naissance à partir de la surface du cuivre. Cela est probablement dû à la décomposition de H₂O₂ favorisée par la présence du solide. Dans les mêmes conditions en milieu acide, aucune ébullition n'a été observée. Le peroxyde d'hydrogène est connu pour être moins stable en milieu neutre qu'en milieu acide.

D'un autre côté, il peut être observé que la réaction de dégradation en milieu neutre passe par deux étapes. Une première étape considérée comme la période d'induction au cours de laquelle aucune dégradation ne se produit, et une deuxième étape où la réaction est rapide.

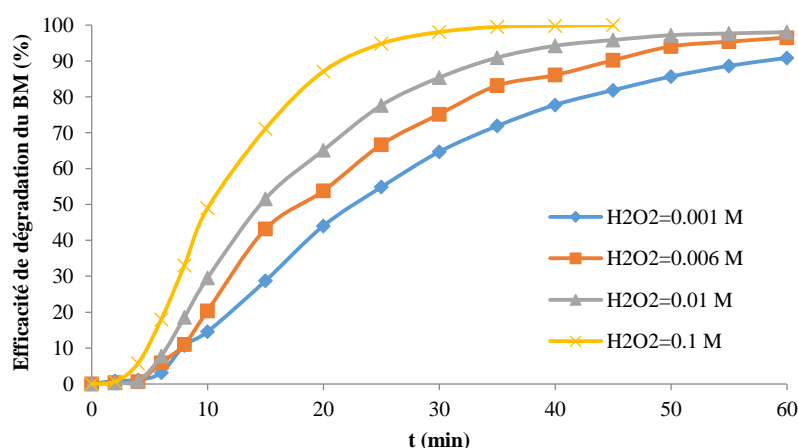
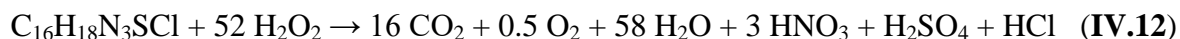


Fig. IV.14: Effet de l'ajout de H₂O₂ sur la dégradation du BM en présence du cuivre à différentes températures en milieu neutre. Conditions opératoires : $m_{Cu}=0,03$ g, $C_{BM}=3.10^{-5}$ M, 60 °C, 100t r/min.

Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible avec un potentiel d'oxydation relativement élevé ($E_0=1,77$ V) qui, à lui seul, ne conduit pas à la génération de radicaux

hydroxyles. Cependant, il peut réagir avec les molécules organiques dans des systèmes homogènes par transfert direct d'électrons. Dans le cas du bleu de méthylène, la réaction d'oxydation peut s'écrire comme suit :



Pour distinguer la contribution des réactions homogènes et hétérogènes en milieu acide et neutre, les mêmes expériences ont été répétées avec H_2O_2 en l'absence de cuivre (BM/ H_2O_2) avec les concentrations qui ont donné les meilleurs résultats (0,1 M en milieu neutre et 0,001 M en milieu acide). Les résultats montrent que les dégradations se sont produites dans les deux cas mais qui sont faibles par rapport aux réactions en présence du cuivre (milieu hétérogène). En effet, en milieu acide en présence de 0,03 g de cuivre et de H_2O_2 à 0,001 M (BM/Cu/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$), une dégradation totale a été obtenue après 10 min. Dans le système homogène (BM/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$) avec la même concentration de H_2O_2 , seulement 1,04 % de dégradation a été enregistrée (Fig. IV.15a). Cela signifie que dans des conditions acides et hétérogènes, la réaction homogène se produisant simultanément n'est pas significative en raison de la rapidité du processus hétérogène. Au contraire, en milieu neutre, la dégradation a atteint 100 % après 35 min en présence du cuivre et H_2O_2 à 0,1 M et 22,39 % avec H_2O_2 seul après le même temps de réaction (Fig. IV.15b). Dans ce cas, la part de la réaction homogène est plus importante.

On peut conclure que lorsque la réaction de dégradation en milieu hétérogène est prolongée, elle permet à la réaction homogène (BM/ H_2O_2) d'avoir lieu de manière importante. Dans les systèmes homogènes, les périodes d'induction sont aussi observées dans les deux cas (conditions acides et neutres). La réaction a mis plus de temps à démarrer en milieu acide qu'en milieu neutre, la concentration en peroxyde d'hydrogène en est probablement la cause.

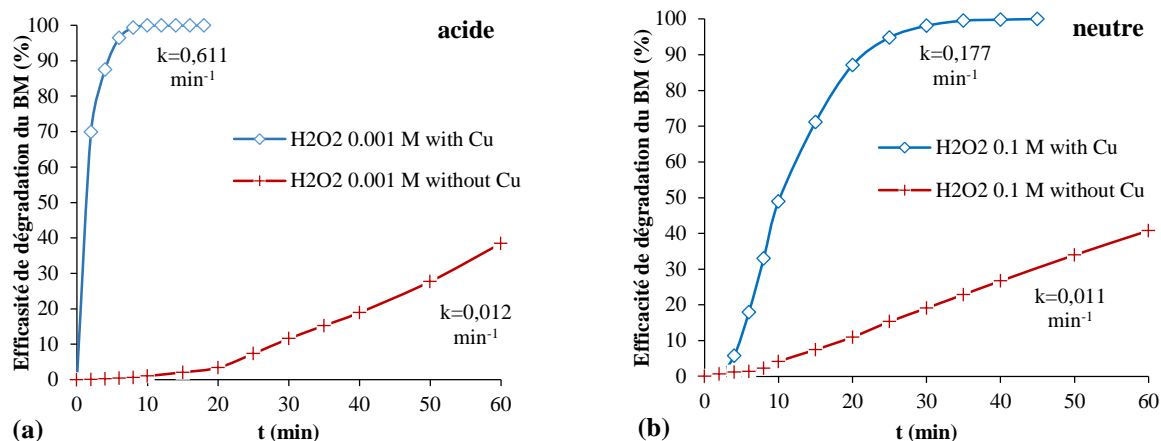


Fig.IV.15: Effet de l'ajout de H_2O_2 en milieu acide (a) et neutre (b) sur la dégradation du BM en présence et absence de cuivre.

L'étude cinétique a montré que la dégradation du bleu de méthylène dans les systèmes homogènes suit un pseudo-zéro ordre ($A=A_0-kt$) étant donné que des droites ont été obtenues dans les deux cas. Le calcul des constantes de vitesse a donné $k=0,012 \text{ min}^{-1}$ en milieu acide avec H_2O_2 à $0,001 \text{ M}$ et $k=0,011 \text{ min}^{-1}$ en milieu neutre avec H_2O_2 à $0,1 \text{ M}$. En présence de cuivre dans les mêmes conditions la cinétique suit un pseudo-premier ordre ($\ln A = \ln A_0 - kt$) avec des constantes de vitesse $k=0,611 \text{ min}^{-1}$ pour la réaction en milieu acide et $k=0,177 \text{ min}^{-1}$ en milieu neutre. Dans les deux cas la présence de cuivre a augmenté la vitesse de la réaction. Cependant, l'amélioration est plus remarquable (51 fois) en milieu acide (de $0,012 \text{ min}^{-1}$ à $0,611 \text{ min}^{-1}$) qu'en milieu neutre (15 fois) (de $0,011 \text{ min}^{-1}$ à $0,177 \text{ min}^{-1}$). Le processus de corrosion du cuivre et la stabilité du peroxyde d'hydrogène sont plus importants en milieu acide de sorte que leur effet sur la dégradation du bleu de méthylène est plus important.

3. Système Cuivre / H_2O_2 /Ultrasons

Les ultrasons ont été appliqués au système contenant $0,03 \text{ g}$ de cuivre et le bleu de méthylène acidifié à $\text{pH}=3$ ($\text{Cu}/\text{US}/\text{H}^+$). Après 10 min , 96% a été enregistré contre $80,4 \%$ obtenu avec le cuivre seul (Fig. IV.17). L'application des ultrasons au système contenant $0,001 \text{ M}$ de H_2O_2 , $0,03 \text{ g}$ de cuivre et BM à $\text{pH}=3$ ($\text{Cu}/H_2O_2/\text{US}/H^+$) a accéléré encore plus la vitesse de la réaction étant donné qu'après seulement 2 min $87,38 \%$ de BM sont décolorés et après 6 min , la solution est déjà transparente (Fig. IV.16). En présence de cuivre la réaction

suit un pseudo-premier ordre quelles que soient les conditions utilisées (ajout des ultrasons ou de H_2O_2). Le constante de vitesse calculée pour le système Cu seul a donné une valeur de $k=0,091 \text{ min}^{-1}$. La valeur est passée à $0,41 \text{ min}^{-1}$, $0,611 \text{ min}^{-1}$ et $0,69 \text{ min}^{-1}$ pour les systèmes Cu/US, Cu/ H_2O_2 et Cu/ H_2O_2 /US respectivement (tous dans des conditions acides). L'augmentation de la production des radicaux libres lors de l'application des ultrasons dans ce cas peut expliquer cette amélioration des résultats.

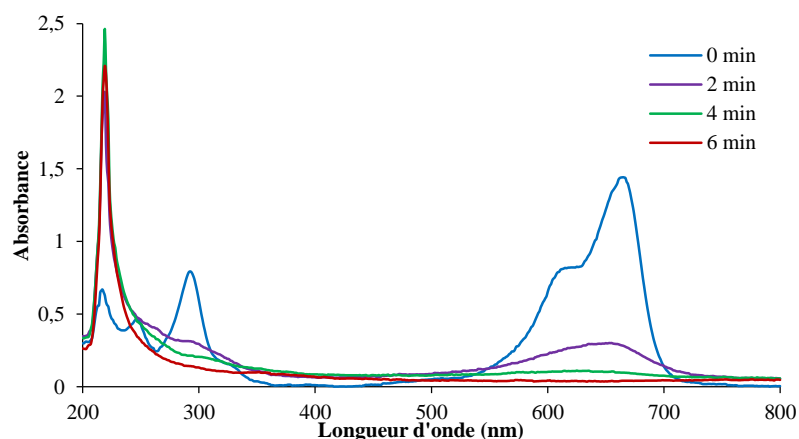


Fig. IV.16: Spectres de BM lors de sa dégradation en présence du cuivre, H_2O_2 et des ultrasons. Conditions opératoires : $m_{Cu}=0,03 \text{ g}$, $C_{BM}=3.10^{-5} \text{ M}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, 100 tr/min , $0,001 \text{ M } H_2O_2$, 40 kHz .

Il est à noter que la dégradation obtenue avec le système Cu/ H_2O_2 a été légèrement plus rapide qu'avec le système Cu/US. C'est parce que dans le système Cu/ H_2O_2 , une agitation magnétique a été utilisée et l'oxydant (H_2O_2) a été ajouté tandis que dans le système Cu/US, seule l'agitation ultrasonique est présente et les espèces oxydantes ont été produites in situ. Le système le plus efficace est celui combinant Cu/US/ H_2O_2 dans lequel la réaction de dégradation est la plus rapide (Fig. IV.17).

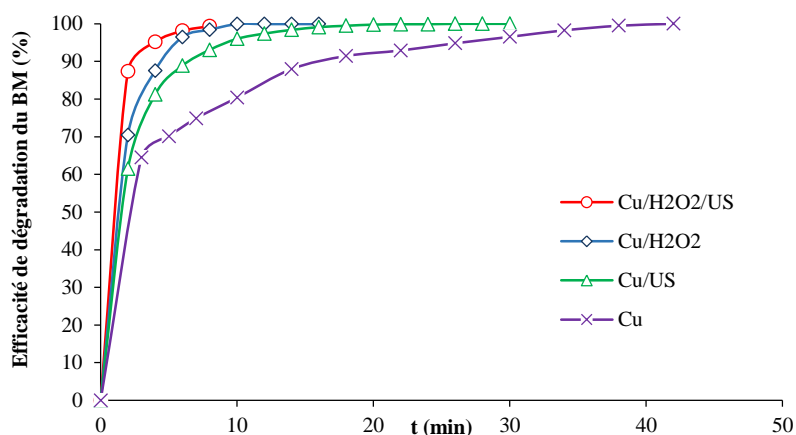


Fig. IV.17: Comparaison entre les résultats obtenus en milieu acide avec le cuivre seul (0,03 g), cuivre (0,03 g) avec ultrasons à 40 kHz, cuivre (0,03 g) avec H₂O₂ à 0,001 M, et les trois conditions ensemble.

IV.4. Conclusion

Dans cette étude, le cuivre préparé en utilisant un mélange équimolaire de sulfate de sodium et d'ascorbate de sodium à 0,5 M a donné lieu à la formation de microparticules agglomérées de 8µm de taille et composées de cuivre métallique et de cuprite (Cu-Cu₂O). Le produit a été testé dans la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène via le procédé Fenton dans lequel le peroxyde d'hydrogène a été formé in situ par le cuivre grâce à une réaction d'oxydo-réduction qui se produit entre le cuivre et l'oxygène dissout en milieu aéré. La formation de H₂O₂ est suivie par la production des radicaux hydroxyles qui sont responsables de la dégradation des molécules organiques. Les résultats ont montré qu'une dégradation totale a été obtenue après 60 min avec le vert de malachite et après 42 min avec le bleu de méthylène en utilisant 0,03 g de cuivre à pH 3 à 60 °C.

La réaction de dégradation des deux colorants a été accélérée lorsque le peroxyde d'hydrogène et les ultrasons ont été combinés au cuivre. En effet, au bout de 6 min une dégradation totale a été observée dans les deux cas lorsque H₂O₂ à 0,001 M et des ultrasons de 40 kHz de fréquence ont été combinés au 0,03 g de cuivre à pH=3. Ceci a probablement donné lieu à la formation de quantités supplémentaires de radicaux hydroxyles qui ont baissé les temps de réaction.

IV.5. Références

- [1] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131.
- [2] M.H. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D.X. Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 110–121.
- [3] D. Huang, C. Hu, G. Zeng, M. Cheng, P. Xu, X. Gong, R. Wang, W. Xue, Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 1599–1610.
- [4] Q.P. Isariebel, J.L. Carine, J.H. Ulises-Javier, W. Anne-Marie, D. Henri, Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 610–616.
- [5] L. Parimala, J. Santhanalakshmi, CuO nanoparticles with biostabilizers for the catalytic decolorization of bromocresol, green crystal violet, methyl red dyes based on H₂O₂ in aqueous medium, *React. Kinet. Mech. Catal.* 109 (2013) 393–403.
- [6] A.H. Gemeay, I.A. Mansour, R.G. El-Sharkawy, A.B. Zaki, Kinetics of the oxidative degradation of thionine dye by hydrogen peroxide catalyzed by supported transition metal ions complexes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 85–96.
- [7] S. Karthikeyan, M.P. Pachamuthu, M.A. Isaacs, S. Kumar, A.F. Lee, G. Sekaran, Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: a Fenton type bimetallic catalyst for N, N-diethyl-p-phenyl diamine degradation, *Appl. Catal. B* 199 (2016) 323–330.
- [8] P. Li, Y. Song, S. Wang, Z. Tao, S. Yu, Y. Liu, Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 132–138.
- [9] R. Chand, N.H. Ince, P.R. Gogate, D.H. Bremner, Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 103–109.

- [10] S. Anandan, V.K. Ponnusamy, M. Ashokkumar, A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, *Ultrason. Sonochem.* 67 (2020), 105130.
- [11] J. Liang, S. Komarov, N. Hayashi, E. Kasai, Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 9 (2007) 47–55.
- [12] N. Wang, Q. Zhao, Q. Li, G. Zhang, Y. Huang, Degradation of polyacrylamide in an ultrasonic-Fenton-like process using an acid-modified coal fly ash catalyst, *Powder Technol.* 369 (2020) 270–278.
- [13] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation, 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3409–3420.
- [14] H. Okur, T. Tekin, A.K. Ozer, M. Bayramoglu, Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄, *Hydrometallurgy* 67 (2002) 79–86.
- [15] P.R. Gogate, Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 1–15.
- [16] R. Kidak, N.H. Ince, Ultrasonic irradiation of phenol and substituted phenols: a review of current research, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 195–199.
- [17] C. Berberidou, I. Poulios, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 63–72.
- [18] N.L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1747–1750.
- [19] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Application of cavitational reactors for cell disruption for recovery of intracellular enzymes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1083–1093.
- [20] G.M.S. ElShafei, F.Z. Yehia, O.I.H. Dimitry, A.M. Badawi, Gh. Eshaq, Ultrasonic assisted- Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1358–1365.

[21] D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 5th Ed. (W.H. Freeman and Company, New York, (1999) 429.

V.1. Introduction

La réduction chimique peut être réalisée avec des réducteurs sulfurés tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure de fer (FeS) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) [1-4]. Le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) est un produit non dangereux, car non toxique, pour l'environnement. Il est utilisé comme additif alimentaire (E222), dans les boissons pour tuer les microbes et préserver leur saveur et pour empêcher le brunissement causé par l'oxydation. Il est généralement ajouté aux systèmes de tuyauterie pour empêcher leur corrosion oxydante. Dans les applications de génie biochimique, il est utilisé pour maintenir des conditions anaérobies dans un réacteur.

Dans le traitement de l'eau potable, le bisulfite de sodium est souvent ajouté après la surchloration, pour réduire le chlore résiduel avant rejet dans le milieu naturel. Il est également utilisé dans l'industrie des pâtes et papiers, dans l'industrie photographique et dans diverses autres industries comme agent de blanchiment ou de dégradation [5-8]. Il est rapporté qu'il a été utilisé dans la récupération des métaux des batteries après lixiviation [9].

Cependant, aucune étude n'a été trouvée concernant l'utilisation du bisulfite de sodium comme agent réducteur pour les ions cuivriques. Dans ce travail, le bisulfite a été utilisé comme réducteur des ions cuivriques (Cu^{2+}) afin de les transformer sous forme de cuivre sulfuré (CuS , Cu_2S , ou Cu_xS). Différentes conditions opératoires ont été examinées et les solides obtenus ont été caractérisés par DRX.

V.2. Etude expérimentales

V.2.1. Mode Opératoire

La réduction des ions cuivriques par le bisulfite de sodium a été réalisée comme suit : 50 mL de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (99 %, Sigma Aldrich) à $5 \cdot 10^{-3}$ M ont été mélangés avec 50 mL de $NaHSO_3$ (100 %, Riedel de Haën) sous agitation magnétique à température constante. C'est notre propre mode opératoire. A la fin de l'expérience la concentration restante de Cu^{2+} a été analysée par titrage volumétrique avec le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique en utilisant le murexide comme indicateur coloré. L'efficacité de la réduction a été calculée comme suit :

$$\% \text{ Réduit} = \left(1 - \frac{n}{n_0}\right) \times 100 \quad (\text{V.1})$$

Avec n est le nombre de moles de Cu^{2+} restant à la fin de l'expérience et n_0 le nombre de moles de Cu^{2+} présentes au début de la réaction.

Le mélange des deux produits donne lieu à la formation d'une solution de couleur jaune transparent. Après 13 minutes, une suspension de fines particules de couleur orange apparaît. Le couleur s'intensifie de plus en plus jusqu'à devenir marron-rose après environ 25 minutes. Par la suite, des particules deviennent noires après environ 35 min après quoi la couleur ne change plus. L'agitation est maintenue pendant une heure. Le mélange est laissé pendant 2 heures pour permettre la décantation lente des fines particules, qui sont lavées et séchées à température ambiante dans un dessiccateur.

Différents paramètres opératoires susceptibles d'influencer la réduction des ions cuivriques ont été étudiés, l'effet de la concentration du bisulfite de sodium (NaHSO_3) et du sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de la température, de la vitesse d'agitation et du volume de la solution. Les résultats sont montrés ci-après.

V.2.2. Effet de la concentration de NaHSO_3

Des tests préliminaires ont été réalisés à 30 °C avec des concentrations en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et NaHSO_3 de $5 \cdot 10^{-3}$ M et 0,125 M respectivement. Les résultats ont montré un faible taux de formation des particules. Le rendement a été amélioré lorsque la température a été augmentée jusqu'à 60 °C. Il a été conclu que la réaction doit être thermiquement activée et de ce, fait les expériences ont été menées à 60 °C.

L'effet de la concentration de NaHSO_3 a été étudié en testant différentes valeurs 0,05 ; 0,25 ; 0,5 et 1 M et en maintenant constante celle du sulfate de cuivre (0,005 M) sous une agitation magnétique de 250 tr/min. Les résultats montrent une amélioration de la réduction des ions cuivriques avec l'augmentation de la concentration de NaHSO_3 . En effet, il a été enregistré 18,8 ; 70,8 ; 84 et 100 % avec 0,05 ; 0,25 ; 0,5 et 1 M respectivement après 60 min (Fig. V.1). La concentration de 1 M a été utilisée pour le reste des expériences.

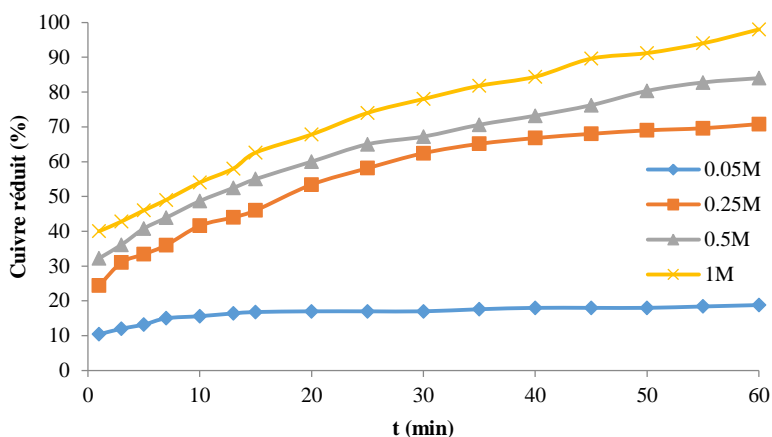


Figure V.1. Effet de la concentration de NaHSO_3 sur la réduction des ions cuivriques. Conditions opératoires : $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,005 \text{ M}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 250 tr/min .

V.2.3. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs : 30 ; 40 ; 50 et 60°C en utilisant les concentrations du sulfate de cuivre et NaHSO_3 de 5.10^{-3} M et 1 M respectivement avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min .

Les résultats montrent une nette amélioration du rendement de la réduction des ions cuivriques (Cu^{+2}) qui est passée de 52% à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à 100% à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ après 60 min (Fig.V.2).

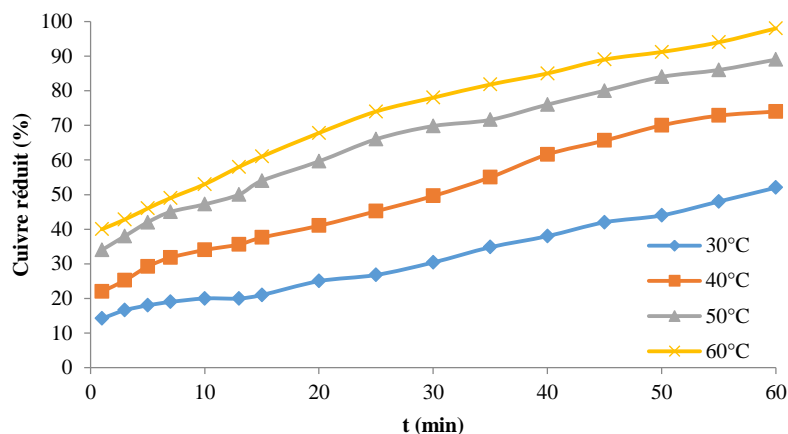


Figure V.2. Effet de la température sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO_3 . Conditions opératoires : $C_{\text{Cu}^{2+}}= 5.10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{NaHSO}_3} = 1 \text{ M}$, 250 tr/min .

V.2.4. Effet de la concentration des ions cuivriques

Deux concentrations de $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ ont été testées : 5.10^{-3} M et $0,5 \text{ M}$. Ces deux concentrations ont été choisies pour étudier l'effet de l'état concentré et dilué du cuivre sur la

réduction. La concentration de NaHSO_3 a été maintenue égale à 1 M et les expériences ont été réalisées à 60 °C et 250 tr/min. Les résultats montrent que 98 % des ions cuivriques ont transformés en particules solides en milieu dilué alors que 63 % l'ont été avec 0,5 M après 60 min de réaction (Fig. V.3).

D'un autre côté, le résultat obtenu avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0,5 M montre un premier processus rapide jusqu'à 15 min qui ralentit par la suite. A la fin de l'expérience les particules obtenues avec la concentration de 0,5 M sont brun-rose indiquant la formation probable de cuivre métallique tandis que celles formées avec 0,005 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont de couleur noire (Fig. V.4).

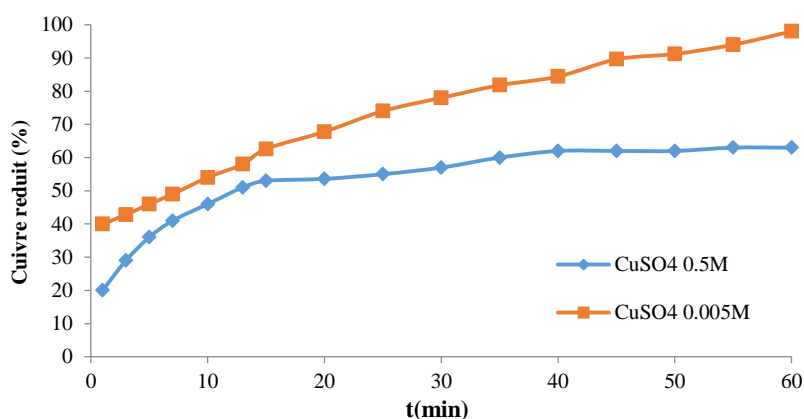


Figure V.3. Réduction des ions cuivriques à 0,005 M and 0,5 M par le NaHSO_3 .
Conditions opératoires : $C_{\text{NaHSO}_3} = 1\text{M}$, 60 °C, 250 tr/min.

Ainsi, pour des concentrations diluées, la transformation des ions cuivriques Cu^{2+} peut être totale mais sans aboutir à l'état métallique. En effet, il se produit simultanément, vraisemblablement d'autres composés du Cu tels que le sulfure et/ou l'oxyde par oxydation. Des analyses par DRX ont été effectuées pour déterminer la composition des deux échantillons.

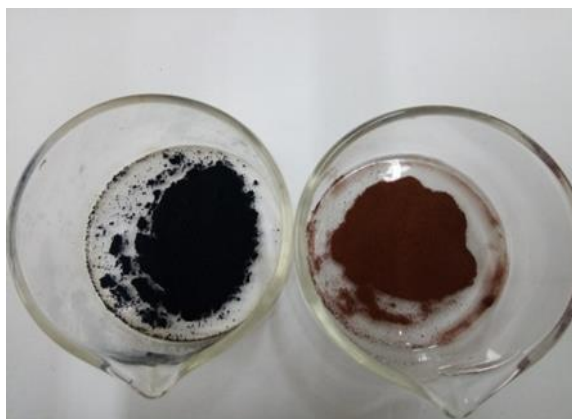


Figure V.4. Particules obtenues après réduction des ions cuivriques à 0,005 M (gauche) et 0,5 M (droite) par NaHSO_3 . Conditions opératoires : $C_{\text{NaHSO}_3} = 1\text{M}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 250 tr/min .

L'analyse DRX a été appliquée aux échantillons obtenus après réactions de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ et $0,5\text{ M}$ avec NaHSO_3 à 1 M à $60\text{ }^\circ\text{C}$ et 250 tr/min . Le spectre DRX obtenu avec $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ (Fig. V.5a) montre la présence de cuivre hydroxyde sulfate $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. En augmentant la concentration de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $0,5\text{ M}$, le cuivre métallique et la cuprite ont été formés (Fig. V.5.b).

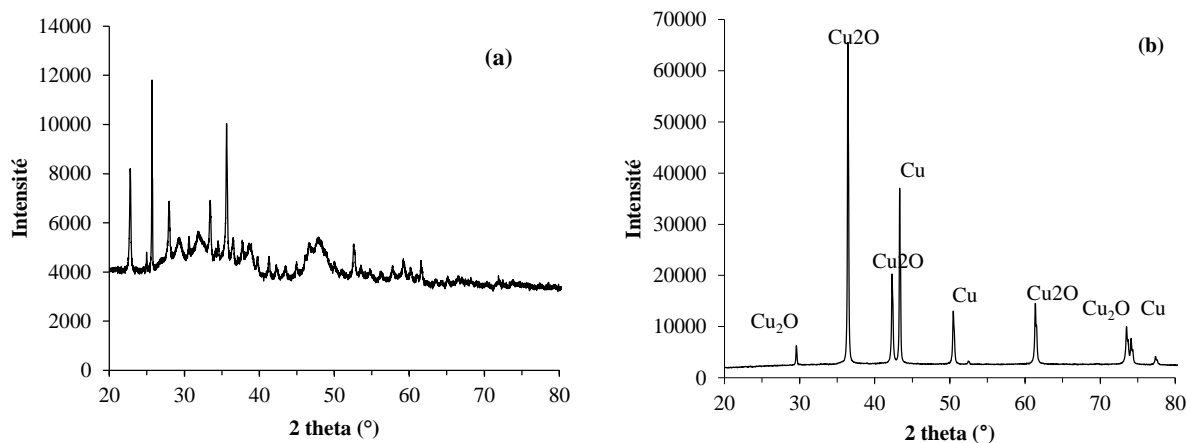
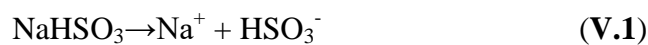


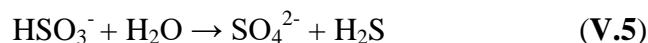
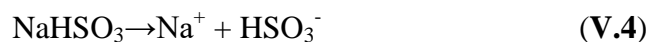
Figure V.5 : DRX des échantillons obtenus avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $0,005\text{ M}$ (a) et $0,5\text{ M}$ (b). Conditions opératoires : $\text{NaHSO}_3 = 1\text{ M}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 250 tr/min .

D'après la littérature, la réduction chimique des ions cuivriques par le bisulfite peut donner lieu à la formation du cuivre [10,11]:





La réduction peut donner aussi le CuS:



Un mélange de cuivre et de cuprite a été obtenu avec le cuivre à 0,5 M et du cuivre hydroxyde sulfate a été formé avec le cuivre dilué ($5 \cdot 10^{-3}$ M). Dans cette étude, les expériences ont été réalisées sans protection contre l'oxygène. Cela signifie qu'une compétition entre la réaction d'oxydation de Cu^{2+} par l' O_2 dissous et la réaction de réduction par NaHSO_3 peut se produire dans le cas d'une solution diluée de sulfate de cuivre. Il ressort des résultats que la réduction des ions Cu^{2+} est favorisée par une concentration élevée en ions cuivriques. D'un autre côté, le bisulfite de sodium a joué son rôle de réducteur mais sans pour autant donner lieu à la formation de CuS. Les conditions opératoires n'ont pas été optimales pour la formation de CuS. La présence de l'hydroxyde dans le premier échantillon nous a conduits à le calciner à deux températures différentes 300 et 500 °C pendant une heure afin de détecter d'éventuelles transformations en cuivre sulfuré, métal ou cuprite.

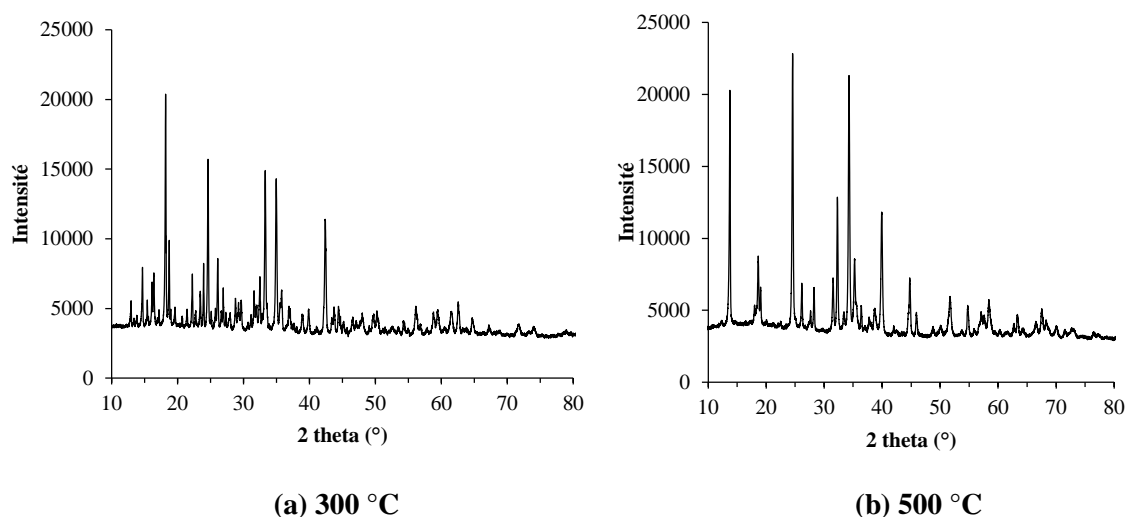


Figure V.6 : DRX des échantillons obtenus avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M calcinés à 300 (a) et 500 °C (b).

A 300°C l'analyse DRX montre la formation de deux formes de cuivre sulfate hydroxydes : $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ et $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ et à 500 °C le cuivre oxyde sulfate $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ a été formé.

L'échantillon calciné à 300°C possède une couleur gris-noire alors qu'à 500 °C le produit a une couleur marron orangé indiquant la présence de la cuprite (Fig. V.7).

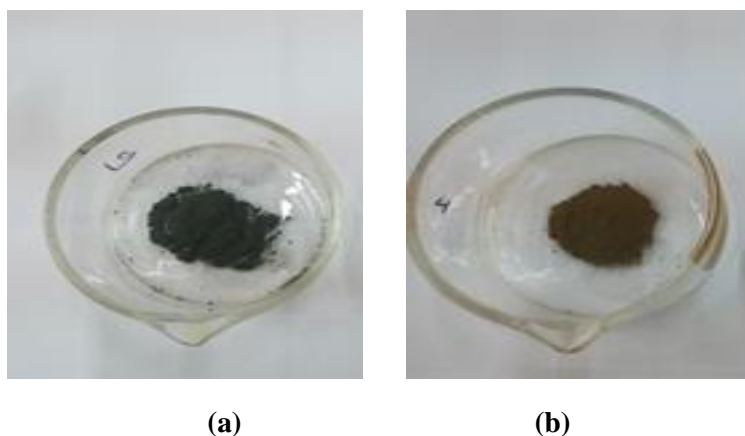


Figure V.7. Photos de l'échantillon préparé avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M et calciné à 300 (a) et 500 °C (b).

Ainsi, la calcination a fait apparaître une des formes réduites du cuivre (Cu_2O) mais qui est toujours liée au sulfate. Il est probable que le temps de calcination n'a pas été suffisant pour permettre l'évolution de la structure. L'étude sera poursuivie ultérieurement pour déterminer les conditions d'obtention du cuivre métallique recherché.

V.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

Trois valeurs de vitesse d'agitation ont été testées (250 ; 400 et 600 tr/min) à 60°C. Les résultats montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation réduit le temps pour la réduction des ions cuivriques. En effet, la transformation totale en particules solides a été obtenue après 40 ; 50 et 60 min avec 600 ; 400 et 250 tr/min respectivement (Fig. V.8).

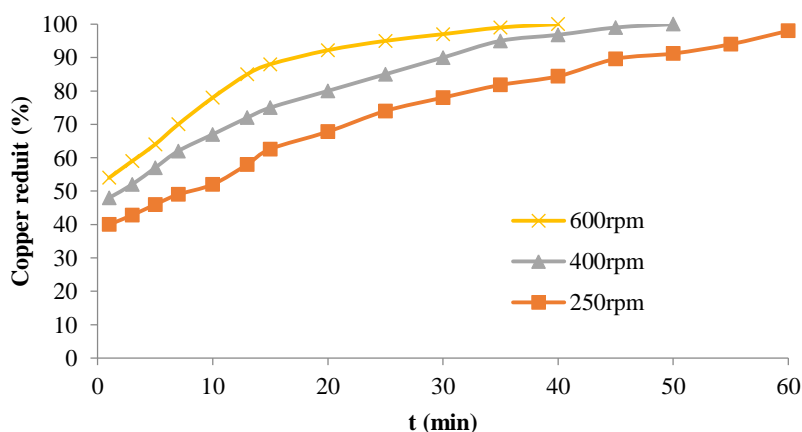


Figure V.8. Effet de la vitesse d'agitation sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO_3 .

V.2.6. Effet du volume de la solution

L'effet du volume de la solution a été testé en maintenant constant le nombre de moles des deux réactifs (0,05 mole de NaHSO_3 et 0,00025 mole de cuivre). Pour cela (50 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M + 50 mL de NaHSO_3 à 1 M), (100 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M + 100 mL de NaHSO_3 à 0,5 M) et (200 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $1,25 \cdot 10^{-3}$ M + 200 mL de NaHSO_3 à 0,25 M) ont été mélangés à 60 °C sous agitation (250 tr/min).

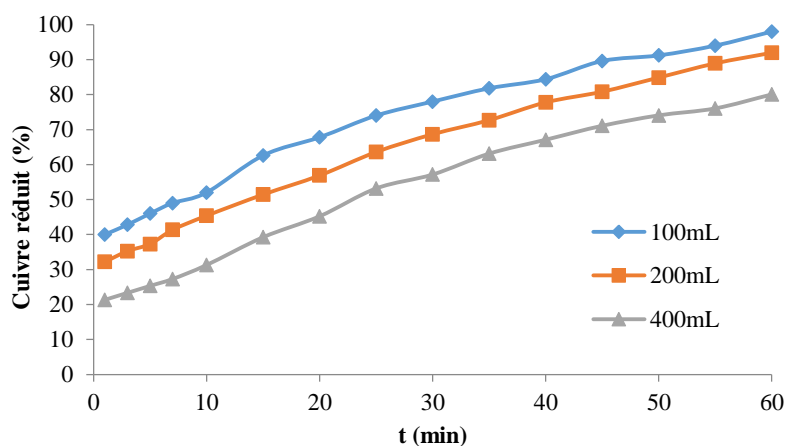


Figure V.9. Effet du volume de la solution sur la réduction des ions cuivriques par le NaHSO_3 .

Les résultats (Fig. V.9) montrent une augmentation de l'efficacité de réduction avec la diminution du volume de la solution. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la fréquence des collisions se produisant entre les réactifs dans un petit volume entraînant l'accélération de la réaction de réduction. L'efficacité de réduction a atteint 80 ; 91,96 et 98 % avec 400 ; 200 et 100 mL respectivement après 60 min.

V.3. Conclusion

La réduction des ions cuivriques par le bisulfite de sodium a donné la forme réduite du cuivre lorsque le précurseur a été utilisé à l'état concentré. Le sulfure de cuivre recherché n'a pas été formé. Il est probable que la réduction sous air n'a pas donné le résultat escompté comme cela a été le cas avec l'ascorbate. Une recherche plus approfondie et l'application d'autres conditions opératoires donneront probablement le CuS ou Cu_2S recherché.

V.4. Références

- [1] S. Chunming, D.L. Ralph. Treatment of Hexavalent Chromium in Chromite Ore Processing Solid Waste Using a Mixed Reductant Solution of Ferrous Sulfate and Sodium Dithionite, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6208-6216.
- [2] M.A. A.Lopez, V. Lopez, G. Viramontes-Gamboa, Silver nanoparticles synthesis in aqueous solutions using sulfite as reducing agent and sodium dodecyl sulfate as stabilizer, *J Nanopart Res.* 14 (2012) 1101.
- [3] K. Tezuka, W.C. Sheets, R. Kurihara, Y.J. Shan, H. Imoto, T.J. Marks, R. Kenneth. Poepelmeier, Synthesis of covellite (CuS) from the elements, *Solid State Sciences.* 9 (2007) 95-99.
- [4] W. Qun, L. Ji-Xue, L. Guo-Dong, C. Xue-Jing, W. Ke-Ji, C. Jie-Sheng Chen, Formation of CuS nanotube arrays from CuCl Nanorods through a gas-solid reaction route, *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 386–392
- [5] S. Shaodong, L. Pengju, L. Shuhua, Y. Zhimao, Diversified copper sulfide (Cu_{2-x}S) micro-/nanostructures: a comprehensive review on synthesis, modifications and applications, *Nanoscale*, 9 (2017) 11357-11404.
- [6] Y. Sandhya, P.K. Bajpa, Synthesis of copper sulfide nanoparticles: pH dependent phase stabilization, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10 (2017) 151-158.
- [7] N.S. Kozhevnikova, L.N. Maskaeva, V.P. Markov, O.A. Lipina, A.U. Chufarov, Mikhail V. Kuznetsov, One-pot green synthesis of copper sulfide (I) thin films with p-type conductivity, *Materials chemistry and physics* 242 (2020) 122447.
- [8] J.S. Chung, H.J. Sohn. Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 226-231.
- [9] M.A. Pratima, D.P. Banshi, R.M. Tilak, And Haci Deveci, Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batterie, *JOM* 68 (2016), 2613–2623.
- [10] W. Suhua, Y. Shihe, Growth of Crystalline Cu₂S Nanowire Arrays on Copper Surface: Effect of Copper Surface Structure, Reagent Gas Composition, and Reaction Temperature, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4794-4799.
- [11] R. Poulomi, K.S Suneel, Nanostructured Copper Sulfides: Synthesis, Properties and Applications, *Cryst Eng Comm*, 17 (2015) 7801-7815.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, il a été question de la réduction des ions cuivriques par deux substances, connues pour leur non toxicité, l'ascorbate de sodium et le bisulfite de sodium. La méthode de réduction dans le traitement des eaux n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle mais semble être possible si les agents réducteurs utilisés sont éco-compatibles et peu coûteux. Ces deux réducteurs choisis dans cette étude sont consommés par les êtres humains. En effet, le premier étant l'ascorbate de sodium ou le sel de la vitamine C qui est un composé naturel nécessaire aux êtres humains. Le deuxième corps est un additif alimentaire utilisé dans les boissons pour garder une atmosphère réductrice dans les bouteilles et éviter leur oxydation par l'oxygène de l'air.

Les résultats de la réduction des ions cuivriques par l'ascorbate de sodium a montré un comportement complexe de l'ion ascorbate. En effet, l'augmentation de sa concentration a retardé la réaction de réduction jusqu'à 5 heures alors que son utilisation, à faible concentration, a rapidement réduit les ions cuivriques. Un autre phénomène observé est l'effet de l'agitation. En effet, la réaction a été plus rapide en milieu non agité. Le pH aussi joue un rôle très important sur la composition et la dimension des particules formées. En effet, un milieu acide donne lieu à la formation de grosses particules avec un produit majoritairement formé de cuivre métallique alors que l'augmentation du pH favorise la formation de fines particules et l'augmentation de la proportion de cuprite (Cu_2O) présent avec le cuivre Cu, jusqu'à devenir le seul produit obtenu à pH=12.

Le produit solide obtenu a été utilisé dans la dégradation de deux molécules organiques qui sont le bleu de méthylène et le vert de malachite. La méthode de décoloration est basée sur la production in situ du peroxyde d'hydrogène qui se forme après le contact du cuivre avec une solution acidifiée et produit à son tour les radicaux hydroxyles responsables des réactions d'oxydation.

L'application du cuivre ainsi formé dans la dégradation du bleu de méthylène a donné de très bons rendements. On a en effet obtenu une efficacité de 95,04 % après seulement 10 minutes de réaction avec le cuivre seul à pH=3. Le cuivre commercial dans les mêmes conditions opératoires a donné une efficacité de seulement 20,46 % après le même temps de réaction. Il a été conclu que la présence de l'oxyde (Cu_2O) avec le cuivre métallique Cu à la surface du solide a été vraisemblablement la cause de cette efficacité.

Le cuivre a par la suite été réduit sous d'autres conditions de concentration plus élevée en ions cuivriques et en ascorbate qui a donné lieu à des particules plus grosses. Le cuivre a été cette fois-ci combiné avec d'autres méthodes comme l'utilisation des ultrasons et l'ajout du peroxyde d'hydrogène. La combinaison de ces trois paramètres (cuivre, H₂O₂, ultrasons) à permis la dégradation totale du bleu de méthylène et du vert de malachite après seulement 4 minutes.

Le bisulfite de sodium a par la suite été testé comme réducteur des ions cuivriques. Il a été constaté que la réduction était meilleure du point de vue composition du solide lorsque les ions cuivriques étaient utilisés à l'état concentré (0,5 M) où le solide produit était formé de Cu et Cu₂O alors que l'état dilué (5.10⁻³ M) donnait lieu à la formation d'un composé formé par du cuivre hydroxyde sulfate Cu₄(OH)₆SO₄. La calcination de ce produit à 300 et 500 °C a permis l'apparition de Cu₂O mais sous forme complexée avec le sulfate Cu₂O(SO₄). Cette étude sera poursuivie ultérieurement afin de déterminer les conditions d'obtention du CuS qui n'a pas été possible d'obtenir dans les conditions utilisées dans ce travail.

On peut ainsi dire que la méthode de réduction des ions cuivriques par des substances éco-compatibles est réalisable et peut être adoptée dans le traitement des effluents aqueux riches en composé métalliques.

En conclusion, cette étude a montré qu'il est possible, en affinant les conditions opératoires, de mettre au point un procédé de récupération des métaux de transition et de les réutiliser dans l'élimination des polluants organiques récalcitrants.