



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Dégradation électrochimique d'un
colorant industriel en utilisant du
feutre de carbone**

Présenté par :

- BABOUCHE Samia
- BOUGHABRI Zakia

Soutenu publiquement le 01 / 07 / 2018 devant le jury composé de :

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| ▪ ZERRARI Messaoud (MAA) | Président - U BBA |
| ▪ BOUBATRA Mustapha (MCB) | Rapporteur - U BBA |
| ▪ BOUABDELLAH Mounira (MAA) | Examinatrice -U BBA |

Année universitaire : 2017-2018

Remerciements

En premier lieu, nous remercions le bon Dieu le tout Puissant qui nous a donné la force de mener à terme ce travail

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences et technologie à l'université de Mohammed El Bachir AL Ibrahimi

Nous tenons à remercier vivement Monsieur Boubatra Mustapha , maître de conférence à l'Université de Bordj Bouarréridj, qui a accepté de nous encadrer passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont il nous a fait part au cours de ce travail.

Nous voudrions remercier infiniment tous les membres de jury pour l'honneur qu'il nous font en acceptant de juger notre modeste travail

Nous voudrions remercier aussi monsieur Slimane l'ingénieur de labo 6 et monsieur Issam l'ingénieur de labo 9 Nos remerciements vont également à tous nos collègues de la promotion et nos amies pour leur sympathie et les bons moments que nous avons passé ensemble.

Dédicace

Je dédie se travail à :

A ma chère mère zouhra

A mon cher père Mohammed Akli

A mes frères Abderahman Zakari A

tout ma belle famille un par un

A tous mes amis Kahina Amel Yasmine Tahar Chabane

Amine Soufian Mohammed Zakari

Zakia

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A ma chère mère Saada

A mon cher père Makhloufi

A mon mari Gedouje Houssem

A mes frères Djamel, Nacer, Hasni, Abderahman et leurs
enfants

A mes sœurs, Samra, Fatiha, Afaf et leurs enfants Et les
enfants de mon frère Khaled (rabi yarahmo) Saadan,
Loutfi, mariem

A tout ma belle-famille un par un

A Sara, Souhila ,Nacira,Ibtissem et tous mes autres amies

Samia

Sommaire

Remerciements	
Liste des illustrations	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	
I-1. Introduction.....	03
I-2. Historique.....	03
I-3. Définition des colorants.....	04
I-4. Nature des colorants.....	04
I-5. Classification des colorants.....	05
I-5-1. Classification technologique ou (appellation usuelle).....	06
I-5-2. Classification technique.....	06
I-5-3. Classification chimique.....	07
I-5-4. Classification tinctorial.....	09
I-6. Utilisation et application des colorants.....	13
I-7. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	14
I-8. Colorants étudiés.....	14
I-8-1. Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène et méthyle orange.....	14
I-8-2. Toxicité des deux colorants.....	16
I-9. Conclusion.....	16
Chapitre II : Procédé d'oxydation avancée	
II-1. Introduction.....	17
II-2. Définition et principe de base des procédés d'oxydations avancées.....	17
II-3. Classification des procédés d'oxydations avancées.....	18
II-4. Utilisation des procédés d'oxydations avancées.....	19
II-5. Réactivité des radicaux hydroxyle.....	19
II-6. Différents types du procédés d'oxydation avancées.....	21
II-6-1. Procédé électrochimique	21
II-6-2. Procédé photo chimique a phase homogène.....	24
II-6-3. Procédé chimique à phase homogène	26

II-7. Avantages et inconvénients du procédé électro - fenton.....	28
II-8. Conclusion	29
Chapitre III : Matériel et méthodes utilisés	
III-1. Introduction.....	30
III-2. Produits et matériels utilisés.....	30
III-3. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible).....	30
III-4. Spectre d'absorption et droites d'étalonnage des colorants.....	31
III-4-1. Préparation des solutions.....	31
III-4-2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}).....	31
III-4-3. Courbes d'étalonnage de l'appareil.....	33
III-5. Le dispositif expérimental.....	34
Chapitre IV Résultats et discussion	
IV-1. Etude de la cinétique d'oxydation du Bleu de méthylène.....	35
IV-1-1. Effet de la présence du cation.....	35
IV-1-2. Effet de la nature du cation.....	35
IV-1-3. Effet du pH de l'électrolyte.....	37
IV-1-4. Effet de l'intensité du courant.....	38
IV-1-5. Effet de l'intensité du courant.....	39
IV-2. Etude de la cinétique d'oxydation du Méthyle orange.....	40
IV-2-1. Effet de la nature du cation.....	40
IV-2-2. Influence de la concentration du catalyseur.....	42
Conclusion générale	44
Référence.....	45
Résumé	

La liste des illustrations

Les tableaux

Tableau I-1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes ...	05
Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques du BM.....	15
Tableau I-3 : Les propriétés physico-chimiques du MO.....	16
Tableau II-1 : différents procédés d'oxydation avancée.....	18
Tableau II-2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH•.....	20
Tableau III-1 : les produits et les matériels utilisés.....	30

Les figures

Chapitre I

Figure I-1 : structure du colorant azoïque.....	07
Figure I-2 : structure du colorant anthraquinonique.....	07
Figure I-3 : structure du colorant triphénylméthane.....	08
Figure I-4 : structure du colorant indigoïde.....	08
Figure I-5 : structure du colorant xanthine.....	08
Figure I-6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés.....	09
Figure I-7 : structures des colorants réactifs.....	10
Figure I-8 : structures des colorants directs.....	10
Figure I-9 : structures des colorants dispersés.....	10
Figure I-10 : structures des colorants acides ou anioniques.....	11
Figure I-11 : structures des colorants basiques ou cationiques.....	11
Figure I-12 : Structure des colorants à mordant.....	11
Figure I-13 : Structure des colorants de cuve.....	12
Figure I-14 : Structure des colorants développés ou azoïques insolubles.....	13

Figure I-15 : Structure des Pigments.....	13
Chapitre II	
Figure II- 1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	18
Figure II-2 : Description et Caracteristiques d'OH•.....	21
CHAPITRE III	
Figure III -1 : Courbe d'etalonnage spectrophotometre avec le methyle orange.....	32
Figure III -2 : Courbe d'etalonnage spectrophotometre avec le bleu de methylene.....	32
Figure III-3 : Montage électrochimique.....	33
Chapitre IV	
Figure IV-1 : Influence de la présence du cation lors de la dégradation du Bleu de méthylène.....	34
Figure IV-2 : Influence de la nature du cation lors de la dégradation du Bleu de méthylène.....	35
Figure IV-3 : Variation de Ln(C/C0) en fonction du temps de dégradation du Bleu de méthylène pour différents catalyseurs.....	35
Figure IV-4 : Influence de la concentration de Fe(II) sur la dégradation du bleu de méthylène.....	36

Figure IV-5 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Bleu de méthylène pour différentes concentrations du catalyseurs Fe(II).....	37
Figure IV-6 : Effet du pH sur la dégradation du BM.....	38
Figure IV-7 : Cinétique de l'oxydation du colorant BM par le procédé Electro-Fenton à différents courant appliqué.....	39
Figure IV-8 : Influence de la nature du cation lors de la dégradation du Méthyle orange.....	39
Figure IV-9 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Méthyle orange pour différents catalyseurs.....	40
Figure IV-10 : Influence de la concentration de Fe(II) sur la dégradation du Méthyle orange.....	41
Figure IV-11 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Méthyle orange pour différentes concentrations du catalyseur Fe(II).....	41

Liste des abréviations

Liste des abréviations

POA : procédé d'oxydation avancée

BM : bleu de méthylène

MO : méthyle orange

DBO5 : demande biologique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

UV : ultra violet

C : la concentration

Introduction générale

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel, ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets : composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de taux de pollution inférieur ou égale à celle imposée par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes.

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux OH^\bullet , qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0 = 2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) soit par photocatalyse (UV/TiO_2 , UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce mémoire a eu pour but d'étudier la dégradation des colorants azoïques par procédé d'oxydation avancée (électro-fenton). Le méthyle orange et le bleu de méthylène sont pris comme molécules modèle dans ce travail car ils répondent aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Ils sont utilisés dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, Textile...).

Ce mémoire s'articule autour des chapitres :

- ❖ Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, le méthyle orange le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé.
- ❖ Le deuxième chapitre : une revue sur les procédés d'oxydation avancée (les différents types de POA ainsi que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles).
- ❖ Dans le troisième chapitre sera décrits les matériels et les méthodes expérimentales ainsi que les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Introduction générale

- ❖ Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans les différents essais de dégradation du bleu de méthylène et du méthyle orange par le procédé électro-fenton, et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation des colorants.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I-1. Introduction

Les colorants azoïques sont des composés qui contiennent la liaison chromophorique azo (-N=N-). Les eaux résultantes après les processus technologiques, avant leur déversage dans l'environnement, doivent être traitées, parce que si les colorants arrivent dans l'environnement ils agissent comme des polluants. Les méthodes électrochimiques peuvent être utilisées comme un troisième traitement pour la décoloration de ces eaux qui contiennent des colorants, connaissant leur toxicité envers l'environnement (colorants textiles) ou envers la santé de l'homme (colorants alimentaires). Les données de la littérature montrent que la majorité des colorants azoïques sont réduits aux amines correspondantes, par un processus de $4e^-$ et $+$, en passant par une forme intermédiaire instable. L'oxydation électrochimique des composés qui contiennent des groupements azo dirige soit à l'obtention des intermédiaires instables qui participent aux réactions de polymérisation et mènent à la passivation de la surface de l'électrode, soit à l'obtention des produits d'oxydation totale. Ce qui dépend de la nature et de la position des groupements attachés au noyau benzénique et de l'activité électro catalytique des électrodes. [1]

I-2. Historique des colorants

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas des données récentes sur la production actuelle). On dénombre environ 8000 colorants

synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le C olour Index [2] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I-3. Définition des colorants

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant lui conférant la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués. Ces critères sont : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [3]

I-4. Nature des colorants

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm).

La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leur molécule des groupements dits « chromophores » présentant des instaurations. La molécule qui les contient devient chromogène.

Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autre groupement dits « auxochromes ». [4]

I-4-1. Groupements chromophores

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons π et / ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec d'autre groupements chromophores pour que la molécule soit colorée. [5]

Cette accumulation de chromophore conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'absorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome. Le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome.

I-4-2. Groupements auxochromes

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur. Ces groupes peuvent être :

- Forts : c'est le cas des groupes « amino » (NH_2) et « hydroxyde » ($-\text{OH}$) qui développent fortement les couleurs.
- Faibles : c'est le cas de groupes « sulfoniques » ($-\text{SO}_3\text{H}$) et « carboxyliques » ($-\text{COOH}$) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise. [6]

Tableau I-1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($\text{C}=\text{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

I-5. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I-5-1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ;

I-5-2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu.

[7] On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I-5-2-1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes. [8] **I-5-2-2. Les colorants**

synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fusine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite,). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G = green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière). [9]

I-5-3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1).

I-5-3-1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non -ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. [10]

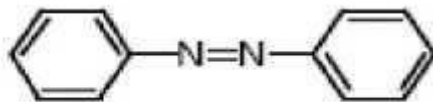


Figure I-1 : structure du colorant azoïque.

I-5-3-2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. [11]

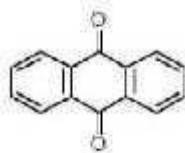


Figure I-2 : structure du colorant anthraquinonique

I-5-3-3. Les colorants triphénylméthane

Un colorant triphénylméthane est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants

azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

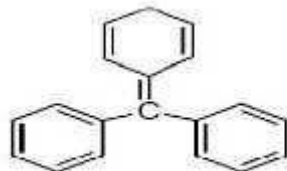


Figure I-3 : structure du colorant triphénylméthanés

I-5-3-4. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [12]

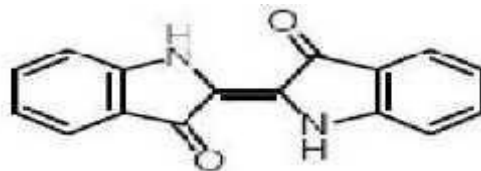


Figure I-4 : structure du colorant indigoïde

I-5-3-5. Les colorantes xanthines

Les colorants xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. [13]

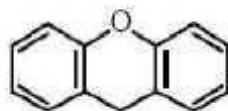


Figure I-5 : structure du colorant xanthine

I-5-3-7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [15]

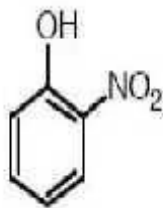


Figure I-6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés

I-5-4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les autochromes.

I-5-4-1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. [16] Ces colorants ont les structures suivantes :



Figure I-7 : structures des colorants réactifs

I-5-4-2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine. [17]

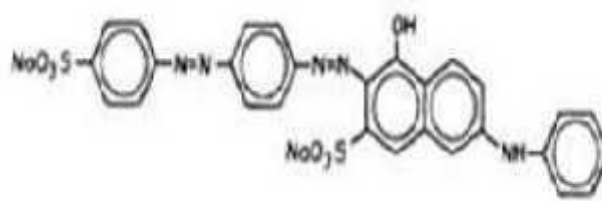


Figure I-8 : structures des colorants directs

I-5-4-3. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

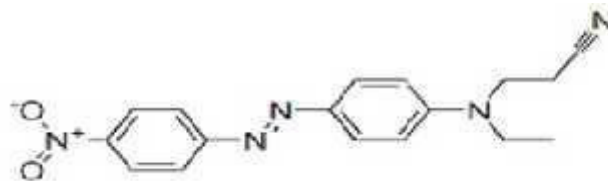


Figure I-9 : structures des colorants dispersés

I-5-4-4. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. [18]

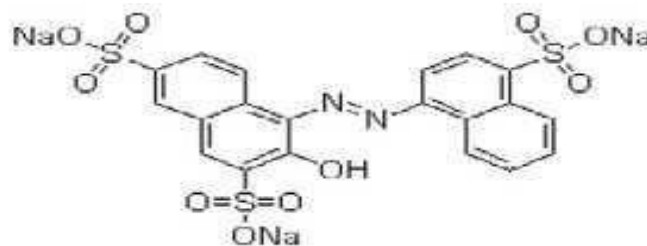


Figure I-10 : structures des colorants acides ou anioniques

I-5-4-5. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des Colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistante

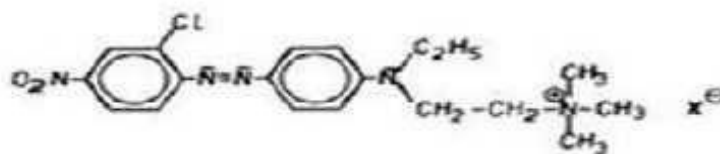


Figure I-11 : structures des colorants basiques ou cationiques

I-5-4-6. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. [19]

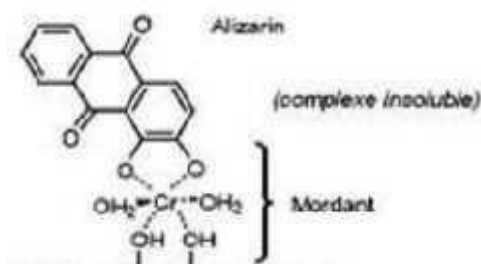
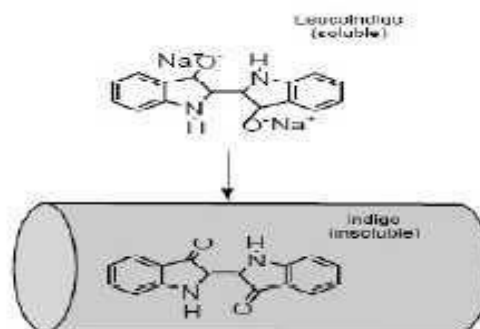


Figure I-12 : Structure des colorants à mordant**I-5-4-7. Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière. [19]

**Figure I-13** : Structure des colorants de cuve**I-5-4-8. Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque

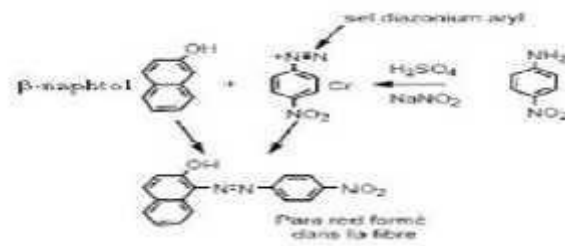


Figure I-14 : Structure des colorants développés ou azoïques insolubles

I-5-4-9. Les Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).

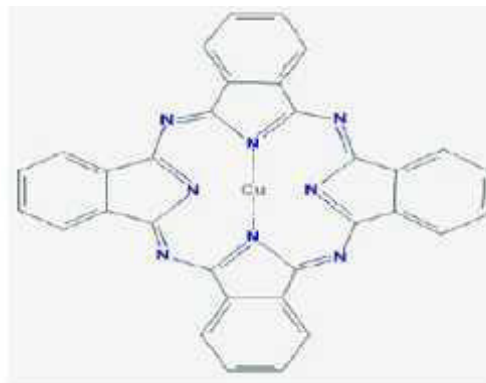


Figure I-15 : Structure des Pigments

I-6. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants : [20 ,21]

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir, textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I-7. Impact des colorants sur l'environnement et la sante

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

➤ Sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. Une partie de ces colorants, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées. [22]

➤ Les impacts sur la santé

Sont dus à certaines capacités 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-8. Colorants étudiés

I-8-1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et du méthyle orange

I-8-1-1. Le bleu de méthylène


Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine, un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncé sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté,

Trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène.

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'odontaire et l'industrie des colorants : - un antiseptique, un antirhumatismal ;

- Coloration du coton, bois, soie et papier ;
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [23] ;


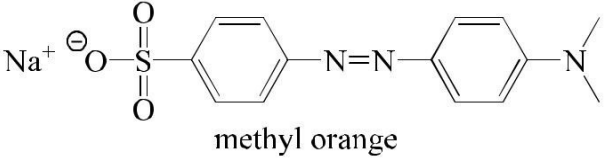
Tableau I-2 : Les propriétés physico -chimiques du BM

Propriétés	BM
Apparence	Cristaux bleu
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau à 20 °C	50 g. L ⁻¹
Point de fusion °C	180
PH	5,9
structure chimique	

I-8-1-2. Le méthyle orange (MO)

Le méthyl orange, connu aussi sous le nom d'hélianthine, noté MO, est un colorant azoïque (rouge orange) utilisé dans l'industrie textile. Une solution de méthyl orange n'est pas décolorée par l'eau oxygénée seule mais l'est par le réactif de Fenton. Cette résistance à l'oxydation s'explique par la présence de cycles aromatiques et de la liaison azo (très forte délocalisation électronique). [24]

Tableau I-3 : Les propriétés physico -chimiques du MO

Propriétés	MO
Apparence	Poudre fine de couleur orange
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	327.34
Solubilité dans l'eau à 20 °C	5.2 g.L ⁻¹
Point de fusion °C	300
structure chimique	  methyl orange

I-8-2. Toxicité des deux colorants

I-8-2-1. Le BM

Bien que le BM ne soit pas trop dangereux, il a des effets nocifs sur les organismes vivants dans les eaux. Il peut provoquer l'augmentation du rythme cardiaque, des vomissements, choc, Cyanose, la jaunisse et une nécrose tissulaire chez l'homme. [25]

I-8-2-2. Le MO

Un contact prolongé ou répété avec le produit peut donner lieu à une élimination de la graisse de la peau, susceptible de provoquer une dermatose de contact non allergique et permettant l'absorption du produit par la peau. La projection du produit dans les yeux peuvent provoquer des irritations et causer des dommages réversibles. [26]

I-9. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, industrie chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

Chapitre II
Procédé d'oxydation avancée

II-1. Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA).

II-2. Définition et principe de base des POA

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH^\bullet . [27] Les radicaux libres NH_2 et leur nombre de base conjuguée O_2 . Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. On peut distinguer trois types de procédés d'oxydations avancées :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ H_2O_2),
- POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
- POA basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro-fenton)

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [19], elles sont caractérisées par la production des radicaux OH^\bullet (FigureII-1) ces procédés offrent de nombreux avantages :

- Simple à réaliser.
- Elimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produisent pas de déchets secondaires.
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et

non biodégradables.

Chaque procédé a des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- La consommation relativement importante de réactif nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rends très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés ;
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement des grands volumes ;

- Ce sont des procédés émergents ;

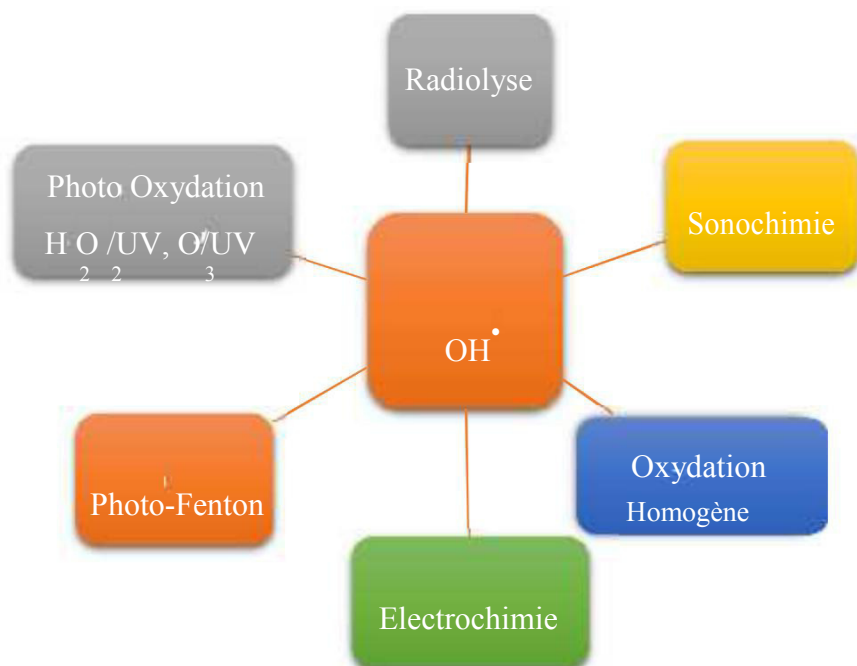


Figure II- 1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

II- 3. Classification des POA

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (II-1) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux (OH^\bullet produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique).

Tableau II-1 : différents procédés d'oxydation avancée

Procédés photochimique	Procédés non photochimique
UV/H ₂ O ₂	Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
Photo Fenton	Sono chimie
Photo catalyse hétérogène	Radiolyse
Sono –photo –catalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)	Oxydation électrochimique

II-4. Utilisation des procédés d'oxydations avancées

Les POA sont utilisés

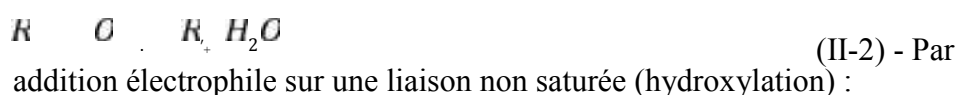
- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO).
- Pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) [8].

II-5. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile (figure II-2). C'est un acide faible. Son pK_a est égal à 11,9 dans le couple OH[•] / O^{•-}. Il se trouve sous forme de OH[•] à pH acide et neutre. Le couple redox (OH[•], H⁺ / H₂O) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L mol⁻¹ cm⁻¹ à 188 nm. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de 2×10⁵ cm² s⁻¹. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques. En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée O^{•-}. (réaction II-1).



radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction : - Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :



Par transfert d'électrons (oxydoréduction) :



outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau II-2):

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

Tableau II-2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH^\bullet .

Réaction	équation
Initiation :	$R + O \rightarrow R + HO$ (II-2)
Propagation :	$R + RH \rightarrow R + R^\bullet$ (II-5)
	$R + O_2 \rightarrow R + O_2$ (II-6)
Terminaison :	$R + R \rightarrow R + R$ (II-7)
	$R + O \rightarrow R + O$ (II-8)
	$O + O \rightarrow HO$ (II-9)



Figure II-2 : Description et Caractéristiques d' OH^\bullet .

II-6. Différents types du procédés d'oxydation avancées

II-6-1. Procédé électrochimique

Les PAO électrochimiques semblent être des méthodes particulièrement attractives en raison de leur excellente efficacité dans la dégradation des colorants. L'oxydation anodique ou l'Electro-Fenton est couramment appliquée avec une anode de Platine dans une cellule électrochimique. Plusieurs catalyseurs peuvent être utilisés et parmi eux les sels Fe(II) et Cu(I) seuls ou combinés pour catalyser la production des radicaux hydroxyles.

II-6-1-1. Directe : Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH^\bullet) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (équation II-10)



l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. Les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb [29], le dioxyde de plomb dopé le Pt [30]. Un nouveau matériau est apparu : le diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode l'électrode BDD est ainsi un matériau adéquat pour la production des radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés org aniques.

II-6-1-2. Electrochimie indirecte : électro-Fenton

De nombreuses méthodes indirectes d'électro -oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux f ortement chargées en matière organique. Le procédé électro -Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération Catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (équation II-11). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cy cle d'oxydoréduction (équation II-12) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



La production continue de H2O2 en milieu aqueux est assurée par la réduction bi électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure graphite modifier feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène [31]. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO2 le diamant dopé au bore peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode. D'après Grimm et Al, les anodes devraient de préférence montrer des surtensions

élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang et Al. ont montré que l'électro-génération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante.

Cependant, Grimm et Al [32]. Estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode.

Brillas et Al ont montré que les électrodes à diffusion d'oxygène (cathodes) peuvent également être utilisées pour réduire l' O_2 en H_2O_2 en milieu acide.

II-6-1-2-1. Paramètres expérimentaux affectant la dégradation

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation.

Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et Cinétiques (concentration en catalyseur (Fe^{3+}))

➤ Le pH

L'efficacité du traitement dépend fortement du pH. Pour le bleu de méthylène, Diagne et Al. [33]. ont montré que le pH optimal de dégradation obtenu pour le bleu de méthylène était de 3. Pour des pH supérieurs, le taux de minéralisation diminue rapidement. Ce pH optimal de 3 obtenu également pour d'autres composés, correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale : $pH = 2,8$. Selon Pignatello et Arnold et Al. [34], la diminution de la vitesse d'oxydation pour des $pH > 2,8$, diminution encore plus prononcée pour des $pH > 6$, est liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes ferriques [$Fe(OH)_3$] dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible.

➤ Catalyseur (sel de Fe(II) ou Fe(III))

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. (FeII) fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H_2O_2 . La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseur.

Dans leur étude sur l'influence de la concentration de Fe(III) sur la dégradation du BM, Tomat et al, ont conclu que pour une gamme de concentration variant de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu, car la concentration de H_2O_2 dépend de la solubilité de l'oxygène et la quantité de Fe^{2+} régénérés chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang et al. Ont ajouté qu'à potentiel constant une hausse de concentration en Fe^{3+} entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelahi et al. La vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe^{3+} augmente.

➤ Le courant d'électrolyse

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe^{2+} , soit une production plus importante en radicaux OH^\bullet [35]. Au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité du courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder. Ainsi, de faibles courants semblent plus indiqués pour la minéralisation complète. Le transfert de masse de Fe^{3+} gouverne la régénération de Fe^{2+} ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de courant est inutile et sur consommateur d'énergie électrique. De plus la surabondance de courant favorise l'évolution de H_2 et consécutivement réduit l'efficacité de courant.

II-6-2. Procédé photochimique a phase homogène

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

II-6-2-1. Photolyse directe UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison

de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo -excitation initiale (équation II-13) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (équation II-14 et II-15). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [36].

Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable



II-6-2-2. Photolyse de H₂O₂

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂ ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH[•] formés par photon absorbé [37, 38] :



Cette production efficace et rapide de radicaux OH[•] permet d'initier des mécanismes radicalaires.

II-6-2-3. Procédé O₃/UV

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants ; Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec H₂O₂, O₃/H₂O₂, avec H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, O₃/FeII/UV, ou O₃/CuI/UV ont dégradé un colorant azoïque en utilisant la combinaison O₃/Ultrason.

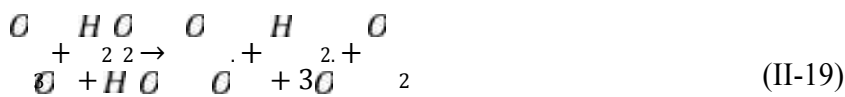
Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des

bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH^\bullet sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels.

II-6-2-4. Photo-oxydation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV

Le système $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, s'apparente au procédé O_3/UV , ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H_2O_2 . La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , équation (II-17), qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux OH^\bullet , équation (II-18). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande,

équation(II-19). (II-18)



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle OH^\bullet

II-6-2-5. Procédé photo -Fenton

Le photo-fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe^{3+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA ($\lambda = 315\text{-}400$ nm), UVB ($\lambda = 285\text{-}315$ nm), et UVC ($\lambda < 285$ nm) comme source d'énergie [39].

II-6-3. Procédé chimique à phase homogène

II-6-3-1. Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horst man Fenton [Fenton. 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement des eaux. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à



Le réactif de fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (II-20), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H₂O, CO₂), ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé fenton a été particulièrement efficace pour le traitement des colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine.

I-6-3-2. Procédé d'ozonation

II-6-3-2-1. L'ozonation simple (O₃)

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être

3génére sur 2 site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone.

La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid. Il se produit alors les réactions suivantes. [41]



Peldg a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse :



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes :

- 1- Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
- 2- Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Les réactions directes par O₃ sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison

du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

II-6-3-2-2. Peroxonation O_3/H_2O_2

Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de O_2^{2-} base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition d' O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation (II-25). Pour cette raison, le couplage O_3/H_2O_2 , plus souvent cité sous le nom de



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [42]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le PH, la température, présence des réactions parasites consommant les OH^\bullet et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

II-7. Avantages et inconvénients du procédé électro fenton

II-7-1. Avantages

- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique Fe^{3+} , Fe^{2+} par exemple
- Simple d'utilisation
- Minéralisation efficace des composés aromatiques

II-7-2. Inconvénients

- Efficacité de courant diminue au cours du traitement
- Evolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts
- Précipitation de Fe^{III} pour des PH trop élevés

II-8. Conclusion

Ce chapitre a montré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieux aqueux pour le traitement des composés organiques. Les pouvoirs oxydants élevés en font des oxydants puissants très réactifs pour la plupart des espèces chimiques.

On peut avoir les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à partir des POA qui permet une minéralisation totale et la dégradation des polluants organiques. L'un des procédés les plus efficaces pour la

dégradation de la matière organique c'est le procédé électro fenton. L'efficacité de cette technique dépend fortement du pH de milieu et l'intensité de courant. En effet elle offre de nombreux avantages tels que la génération in situ de H_2O_2 par barbotage d'air comprimé dans la solution à traiter mais également du Fe^{2+} par réduction d'une faible quantité de Fe^{3+} ajout en début de traitement.

Chapitre III







Matériels et méthodes

expérimentales

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les produits et les réactifs, les équipements d'analyses utilisés pour la réalisation de notre travail de recherche.

III-2. Produits et matériels utilisés**Tableau III-1** : les produits et les matériels utilisés

Produits	Images	Matériels	Images
Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SCl$		Plaque de platine	
Méthyle orange $C_{14}H_{14}N_3NaO_3$		Spectrophotomètre UV –visible	
Feutre de carbone		Générateur d'électricité	

III-3. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)

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

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique

des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;

- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert : $A = \log(I_0/I)$ Avec:

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée ;

I : intensité de la lumière transmise ;

A : absorbance ;

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

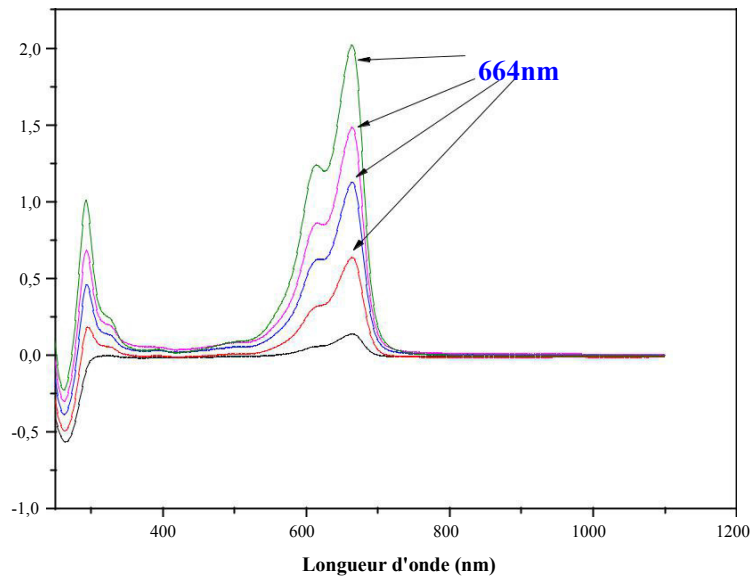
III-4. Spectre d'absorption et droites d'étalonnage des colorants

III-4-1. Préparation des solutions

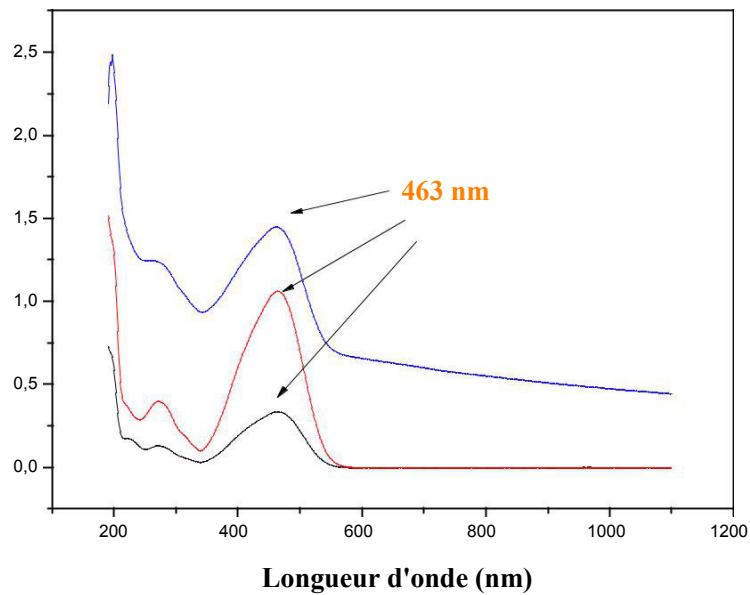
Les solutions mères du méthyle orange et du bleu de méthylène sont préparées dans de l'eau distillée. Pour obtenir 20 ppm de chacun de ces deux colorants, nous avons fait dissoudre 20 mg du MO et 20mg du BM dans des fioles de 1000 ml et les maintient sous agitation pendant une heure. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du MO et du BM au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.

III-4-2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max})

Pour chaque colorant, la mesure de λ_{\max} a été faite avec des solutions de concentrations différentes BM 0.2mg/L, 0.4mg/L, 0.6 mg/L, 0.8 mg/L et MO 0.25mg/L, 0.5mg/L, 0.75mg/L en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère ($C = 20$ mg/L) obtenue précédemment les résultats obtenus sont présentés respectivement sur la Figure III-1 a,b .



Bleu de méthylène



méthyle orange

Figure III-1 : Courbes absorbance = $f(\lambda)$ pour les deux colorants testés :
bleu de méthylène et méthyle orange

Sur la base de ces résultats, on a établi les courbes d'étalonnage de l'appareil avec les deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

III-4-3. Courbes d'étalonnage de deux colorant l'appareil

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0 et 0.75 mg/L pour le méthyle orange et entre 0 et 0.8 mg/L pour le bleu de méthylène. A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentés respectivement et les Figures III-2 et 3.

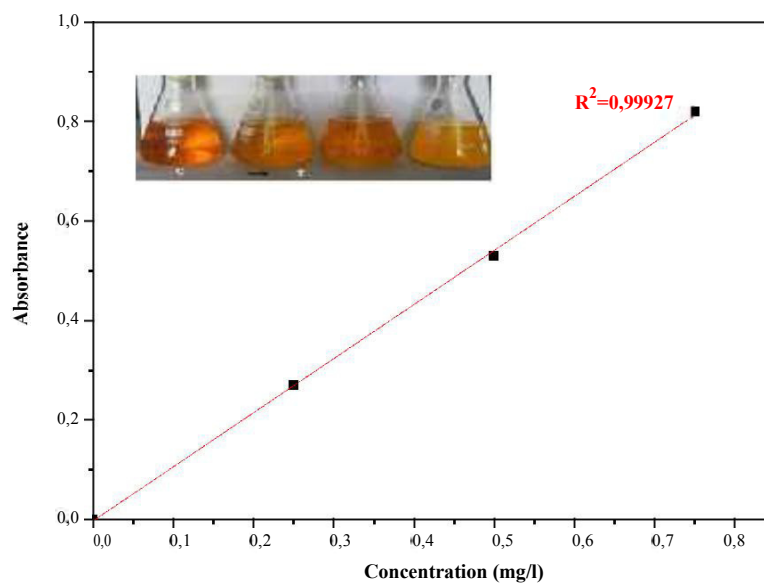


Figure III -2 : Courbe d'étalonnage spectrophotomètre en fonction de l'absorbance.

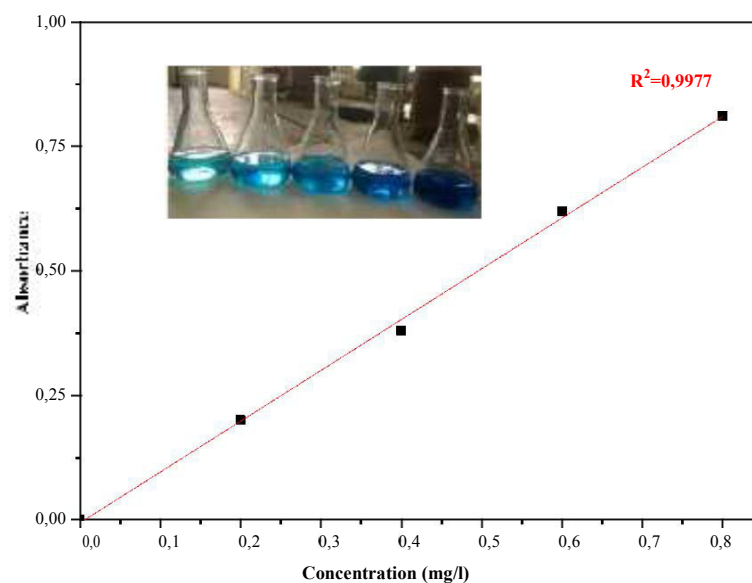


Figure III -3 : Courbe d'étalonnage spectrophotomètre en fonction de l'absorbance.

III-5. Le dispositif expérimental

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée. L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone (un matériau souple, résistant et facile à manipuler). L'anode est une électrode de platine (Figure III-3). Les deux électrodes sont introduites dans la cellule contenant la solution à traiter. La solution est saturée en oxygène pendant une dizaine de minutes avant chaque électrolyse par barbotage d'air comprimé à la température ambiante. Cet air est injecté dans la cellule électrochimique à travers un verre fritté. Le sulfate de fer (FeSO_4) servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique (pH entre 2,8 et 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Une concentration de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfate de sodium (Na_2SO_4) est ajoutée dans la solution. La solution est homogénéisée par agitateur pendant 30 min. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur d'électricité à 40mA. Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes Pasteur à intervalles de temps réguliers.

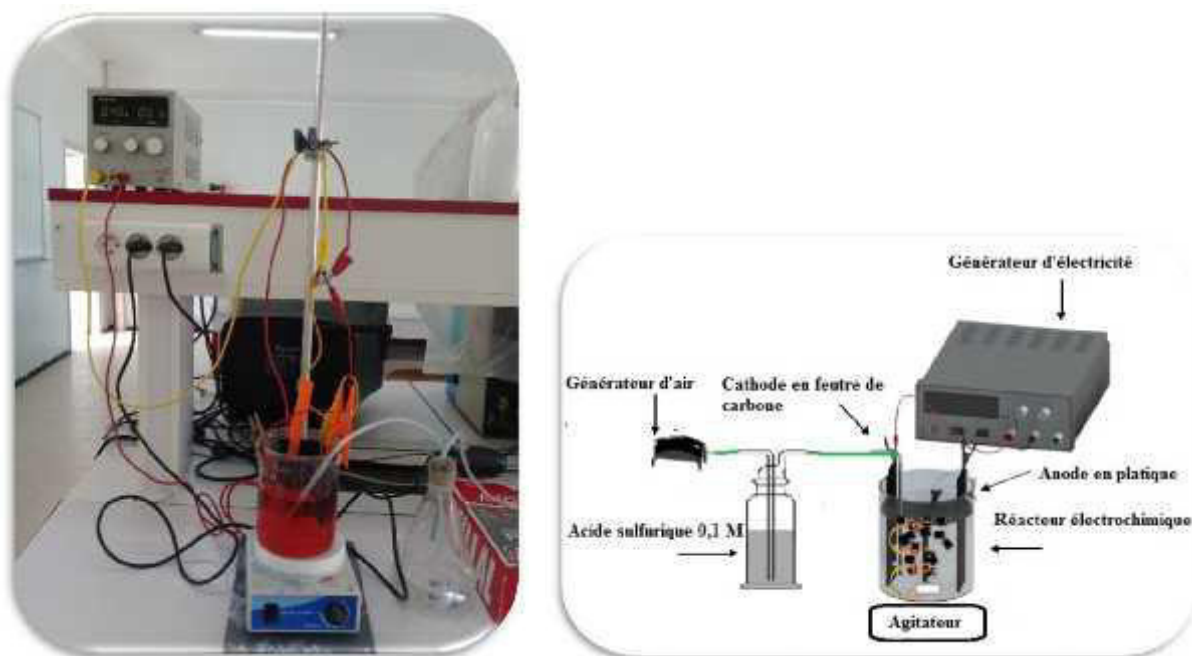


Figure III-4 : Montage électrochimique utilisé

Chapitre IV
Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'oxydation de deux colorants (Bleu de méthylène et Méthyle orange) par le procédé d'oxydation avancée électrochimique « Electro-Fenton »

IV-1. Etude de la cinétique d'oxydation du Bleu de méthylène

IV-1-1. Effet de la présence du cation

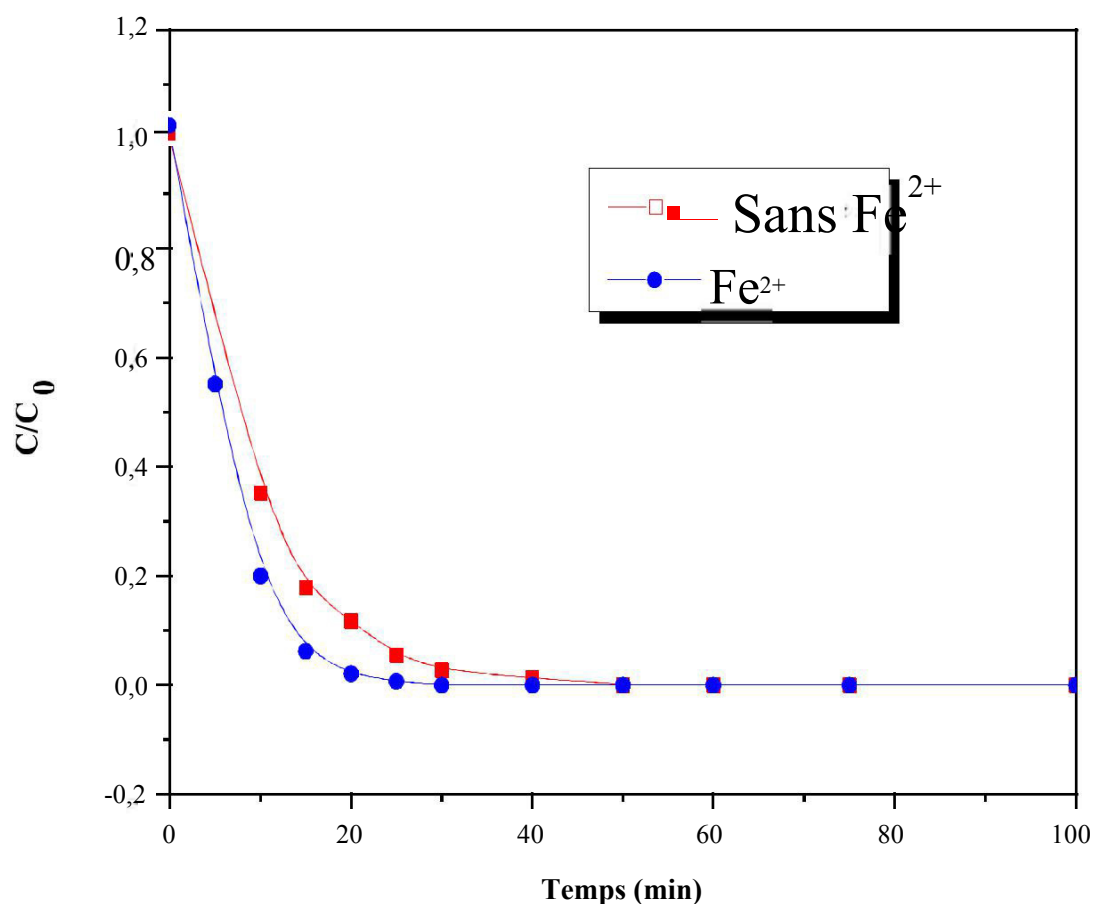


Figure IV-1 : Influence de la présence du cation lors de la dégradation du Bleu de méthylène

On remarque que la présence du cation Fe^{2+} fait augmenter la dégradation par rapport celle sans présence de cations (dégradation avec l'eau oxygénée produit lors de la réduction de l'oxygène).

IV-1-2. Effet de la nature du cation

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet d'un autre cation qui est le Cu^+ . Les courbes de dégradation de colorant sont présentées sur la figure IV -2

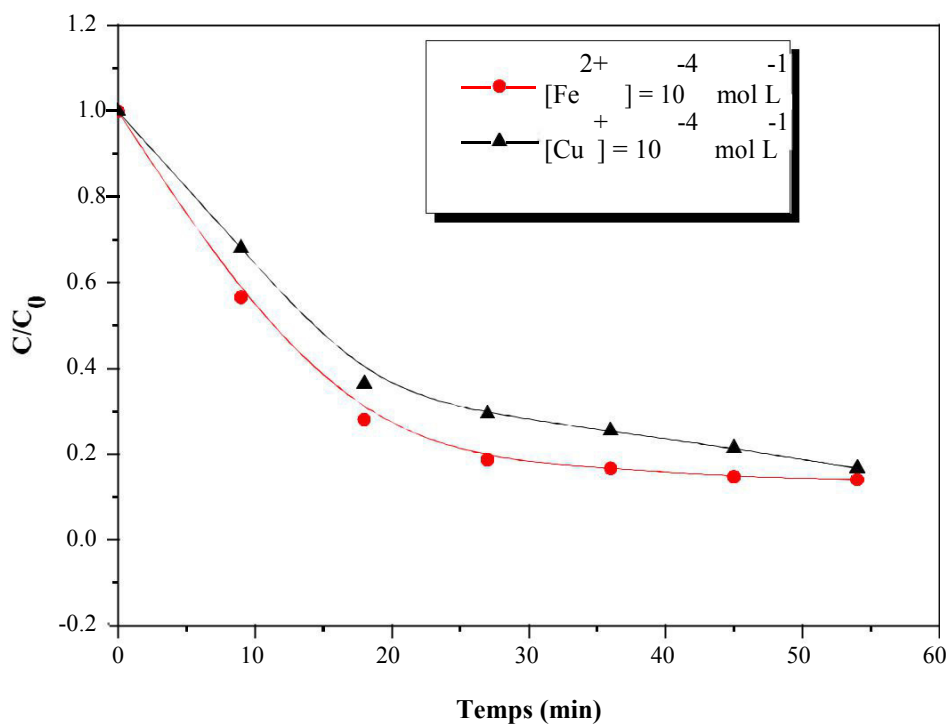


Figure IV-2 : Influence de la nature du cation lors de la dégradation du Bleu de méthylène

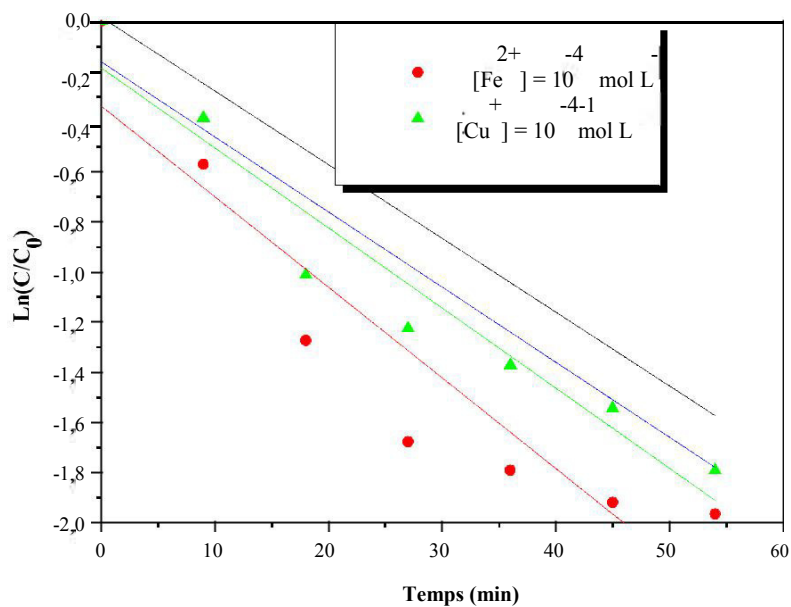


Figure IV-3 : Variation de Ln(C/C₀) en fonction du temps de dégradation du Bleu de méthylène pour différents catalyseurs

On remarque que la décoloration du BM en solution 10^{-4} M FeSO_4 est plus importante ($K=0.12 \text{ min}^{-1}$ par rapport à celle dans 10^{-4} M CuCl ($K=0,096 \text{ min}^{-1}$))

Au vu de ces résultats, on peut constater que la solution de FeSO_4 présente la meilleure performance de dégradation du colorant Bleu de méthylène et est de ce fait choisie pour l'étude de l'effet de la concentration des ions Fe^{2+}

IV-1-3. Effet de concentration de catalyseur

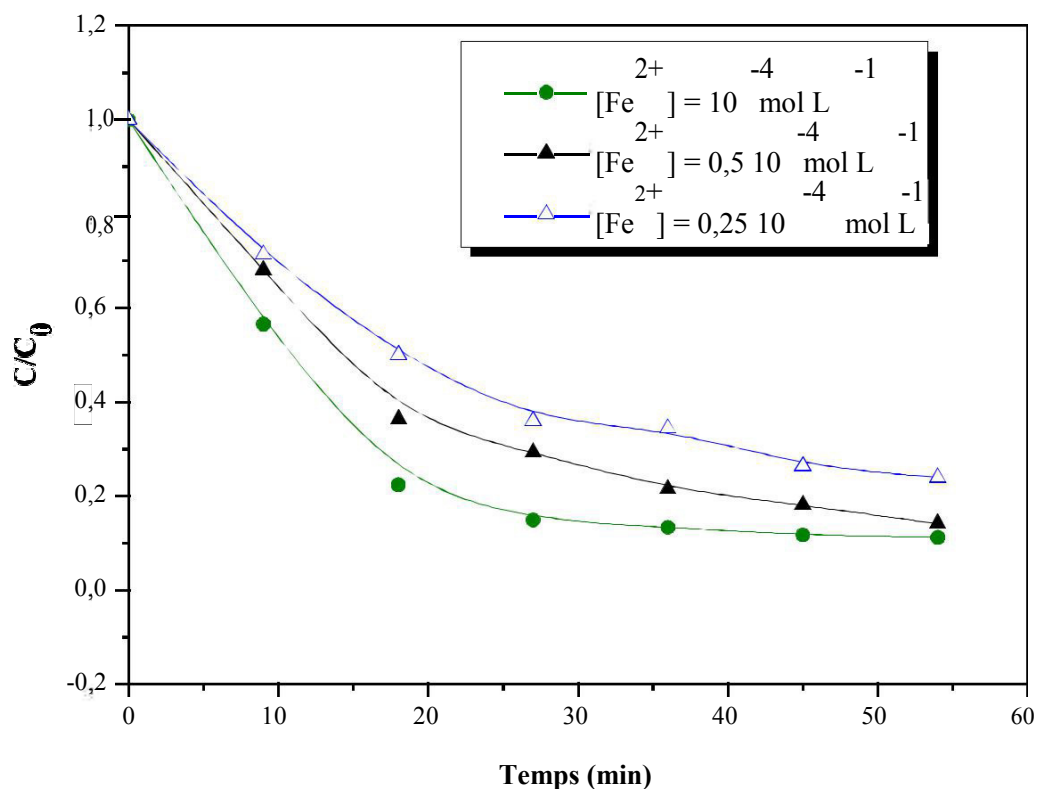


Figure IV-4 : Influence de la concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ sur la dégradation du bleu de méthylène

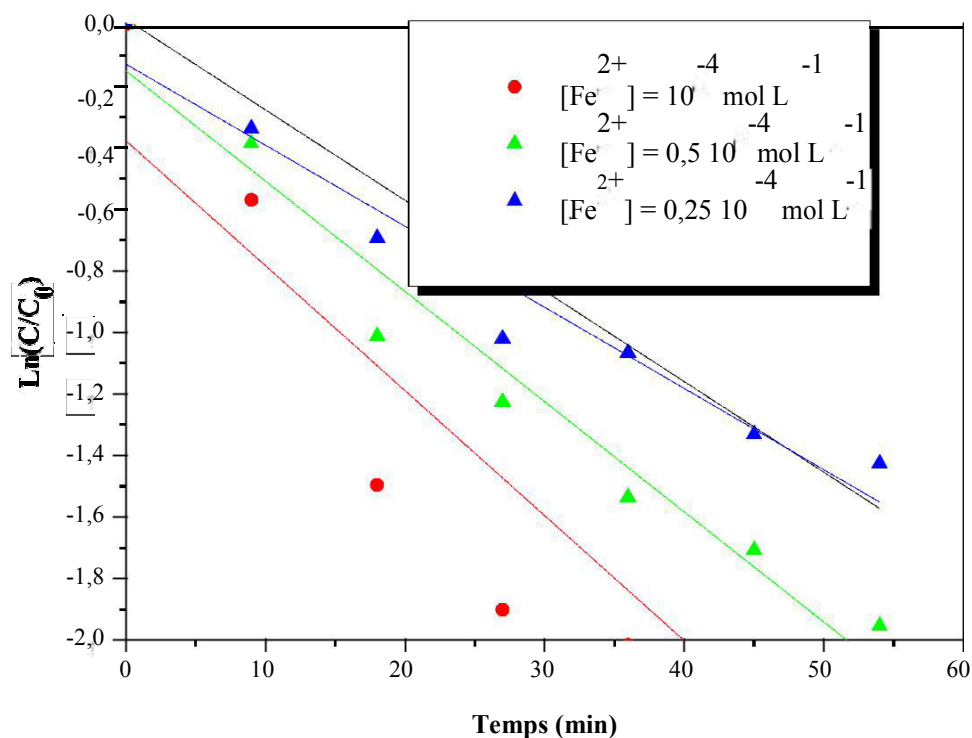


Figure IV-5 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Bleu de méthylène pour différentes concentrations du catalyseurs Fe(II)

D'après les figures IV-4 et IV-5, on constate que la décoloration du BM en solution de 10^{-4} M $FeSO_4$ est plus rapide ($K = 0.12 \text{ min}^{-1}$) par rapport à celle dans $0,5 \cdot 10^{-4}$ M ($K = 0.07 \text{ min}^{-1}$) et dans $0,25 \cdot 10^{-4}$ M ($K = 0,05 \text{ min}^{-1}$)

Au vu de ces résultats, la solution 10^{-4} M $FeSO_4$ présente la meilleure performance de dégradation du colorant BM et est de ce fait choisie pour l'étude des autres paramètres expérimentaux.

IV-1-4. Effet du pH de l'électrolyte

Le pH du milieu est un paramètre très important du procédé électro-Fenton. Une solution de 50 ppm de BM a été choisie pour effectuer une décoloration à différentes valeurs du pH : 2,85 ; 3,00 ; et 3,5. Les résultats sont représentés sur la figure IV -6

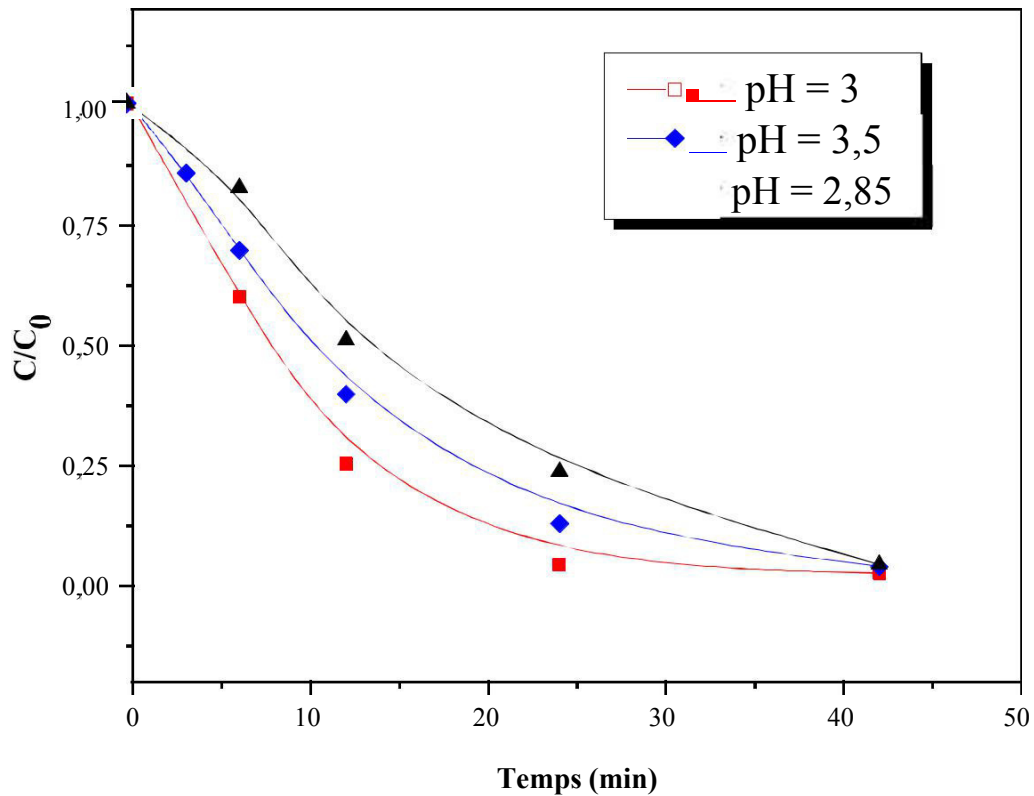


Figure IV-6 : Effet du pH sur la dégradation du BM

La figure montre l'effet du pH sur la cinétique de dégradation du BM, le pH de 3 permet d'obtenir une meilleure efficacité de décoloration par rapport au pH 2,85 et 3,5. dans le cas du pH 3,00, le rendement de décoloration est presque de 100 % après 33 minutes d'électrolyse.

La cinétique devient plus lente pour pH= 2,85 et 3,5.

IV-1-5. Effet de l'intensité du courant

La figure IV-7 montre l'effet du courant appliqué sur le profil des courbes cinétiques du BM pour les OH[•]

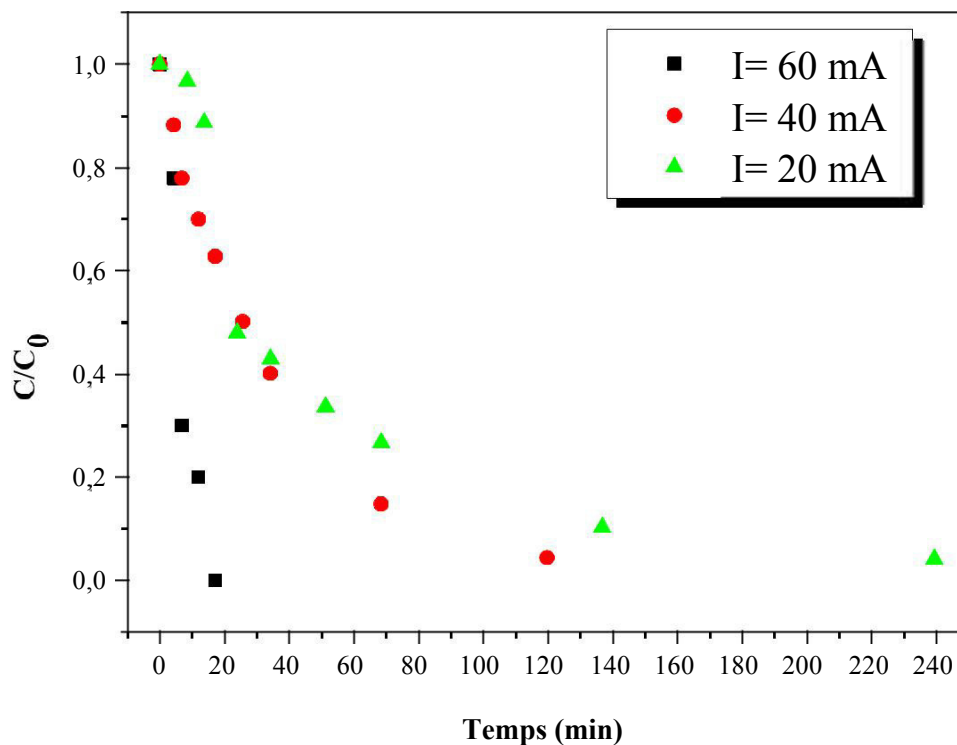


Figure IV-7 : Cinétique de l’oxydation du colorant BM par le procédé Electro-Fenton à différents courant appliqué.

La durée de l’électrolyse pour la disparition complète du BM est de 240 minutes pour un courant de 20 mA, cette durée est de 140 min pour un courant de 40 mA et de 20 min pour un courant de 60 mA.

IV-2. Etude de la cinétique d’oxydation du Méthyle orange

IV-2-1. Effet de la nature du cation

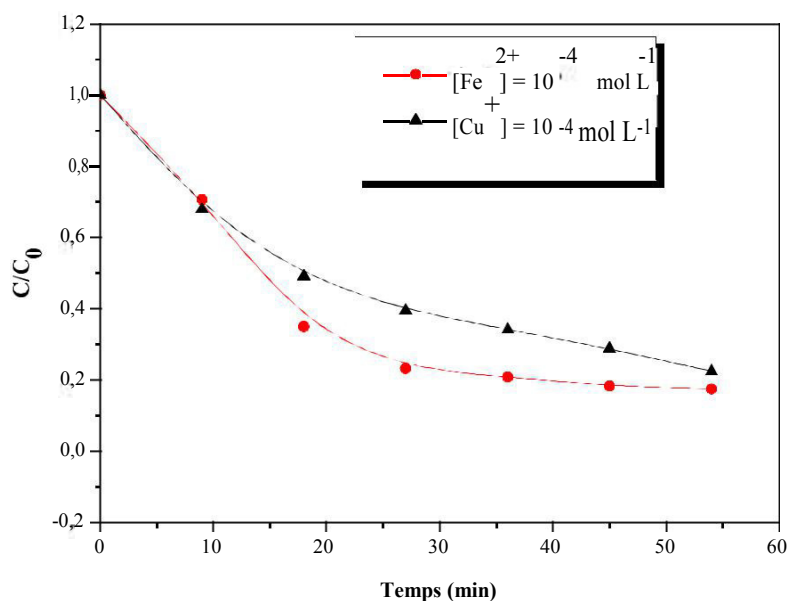
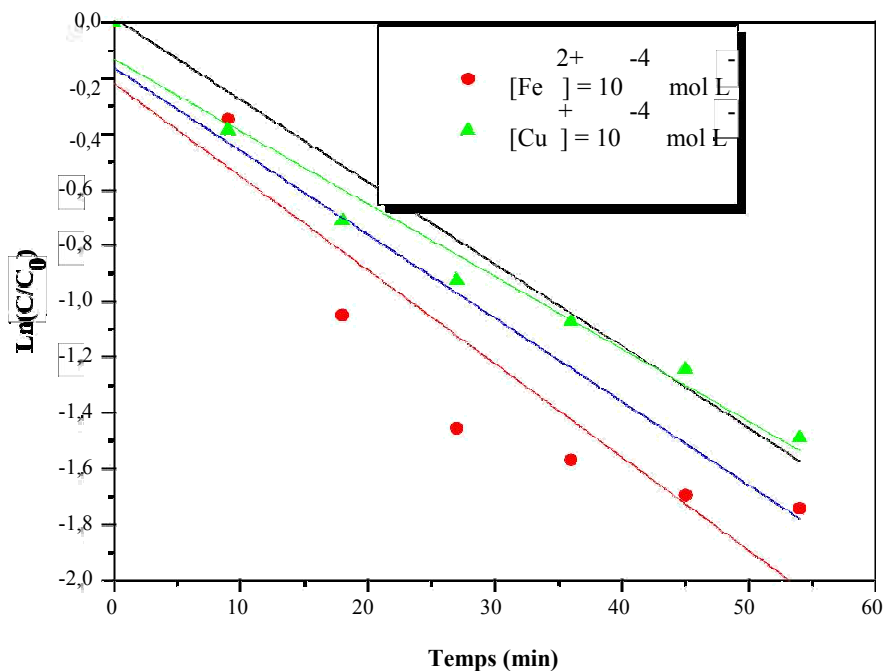
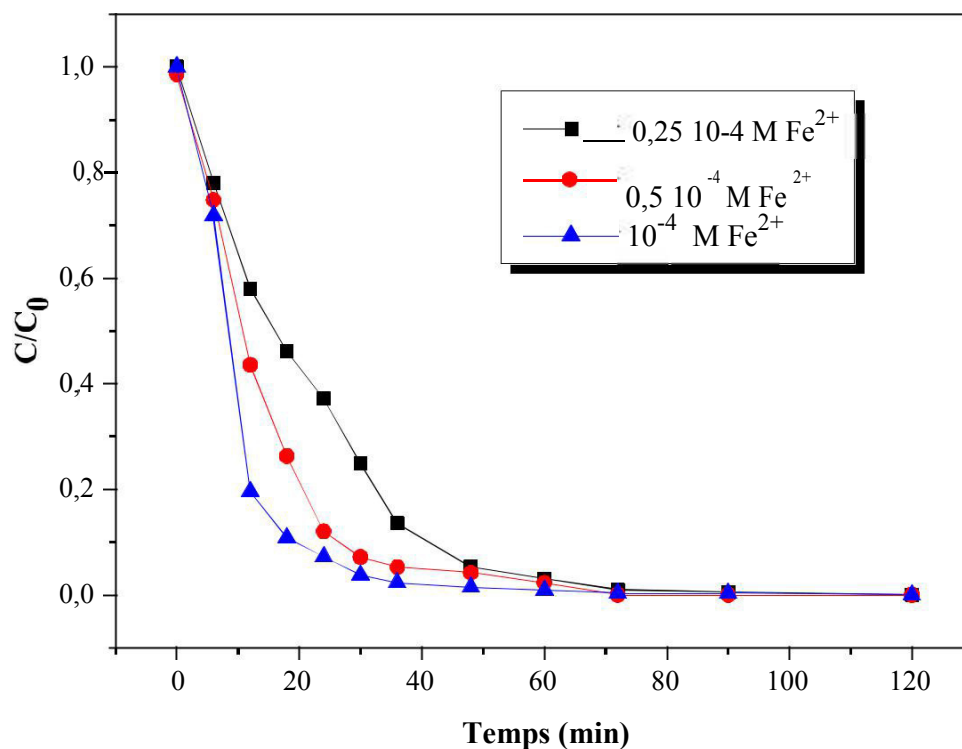
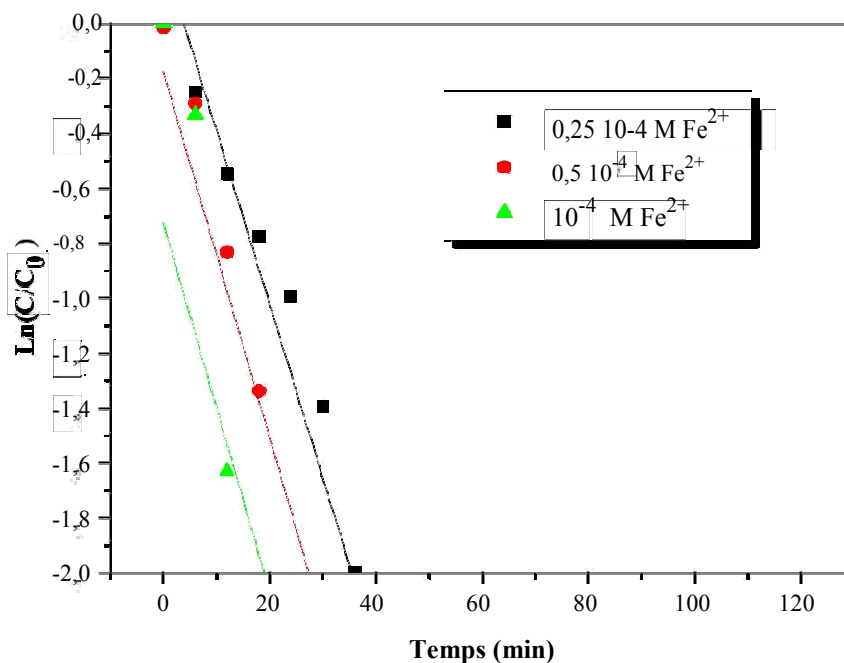


Figure IV-8 : Influence de la nature du cation lors de la dégradation du Méthyle orange**Figure IV-9** : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Méthyle orange pour différents catalyseurs

On remarque que la décoloration du Méthyle orange en solution 10^{-4} M FeSO₄ est plus importante ($K = 0,1042 \text{ min}^{-1}$ par rapport à celle dans 10^{-4} M CuCl ($K = 0,0946 \text{ min}^{-1}$))

Au vu de ces résultats, on peut constater que la solution de FeSO₄ présente la meilleure performance de dégradation du colorant Méthyle orange, et est de ce fait choisie pour l'étude de l'effet de la concentration des ions Fe²⁺

IV-2-2. Influence de la concentration du catalyseur

Figure IV-10 : Influence de la concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ sur la dégradation du Méthyle orangeFigure IV-11 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de dégradation du Méthyle orange pour différentes concentrations du catalyseur $\text{Fe}(\text{II})$

D'après les figures IV-10 et IV-11, on constate que la décoloration du Méthyle orange en solution de 10^{-4} M FeSO₄ est plus rapide ($K= 0.0962 \text{ min}^{-1}$) par rapport à celle dans $0,5 \cdot 10^{-4}$ M ($K= 0.0927 \text{ min}^{-1}$) et dans $0,25 \cdot 10^{-4}$ M ($K= 0,0775 \text{ min}^{-1}$)

Ainsi, la concentration initiale du Fe²⁺ est un paramètre très important dans le p rocédé électro - fenton.

Conclusion générale

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

Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ce travail a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction).

Le procédé électro-Fenton se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les colorants en solution aqueuse. L'efficacité de cette technique dépend fortement du pH du milieu (valeur optimale $\text{pH} = 3$)

Nous avons traité deux colorants (Bleu de méthylène et Méthyle orange) dans une cellule non divisée (la cathode et l'anode plongent alors dans la même solution) et on fait varier quelques paramètres opératoires comme les catalyseurs Fe(II) et Cu(I) et leurs concentration, la nature et la concentration de l'électrolyte support et la nature de l'anode. Les résultats obtenus sont

- La dégradation du Bleu de méthylène en présence d'ions Fe^{2+} est meilleure que celle en absence de cation
- La dégradation du Méthyle orange et du bleu de méthylène est meilleur en présence de Fe^{2+} que celle en présence de Cu^+
- L'électrolyte à $\text{pH} = 3$ donne le meilleur résultat de dégradation du colorant Bleu de méthylène
- La dégradation du Bleu de méthylène est plus rapide à courant plus élevé

Conclusion générale

En perspective, il serait intéressant :

- De choisir d'autres techniques analytiques des produits de dégradation telles que l'HPLC, l'évaluation du COT (le carbone organique total), la DCO, la DBO (demande biochimique et demande chimique en oxygène), la chromatographie ionique etc.
- D'appliquer le procédé d'oxydation électrochimique pour d'autres colorants
- De coupler le procédé d'oxydation avancée (électro-Fenton) avec d'autres procédés

Références bibliographiques

- [1]. Floru, L., Langfeld, H.D. : Colorantiazoici, Editura Tehnica, Bucuresti 1981,15- 16.
- [2]. Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK,1975 [3]. Pagga, U., Brown, D., (1986). The degradation of dyestuffs part II: Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4. Page: 491.
- [4]. Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz, H., 1990. Abrégé de chimie organique, tome 2, Ed. Masson, Paris, pp.206-208
- [5]. Perrin, R., Scharff, J.P.,1999. Chimie Industrielle, Ed. Duodi,Paris, pp.161-678.
- [6]. Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., 2007.Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bio Resource Technology,98 ,2369-2385.
- [7]. BENAMARAOUI FOUZIA (2014). Elimination des colorants cationiques par charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse magister « Université Farhat Abbas Sétif »
- [8].GAFFOUR Hafida. (2011). Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [9]. BOUAFIA Souad, (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse « Université PARIS-EST. »
- [10]. C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A : chem. 140 (2001) 87-92. [11]. LARBI FATMA (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Thèse magister. « University d'oron es-senia »
- [12] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142. –130.
- [13]. D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.
- [14]. Merouni Djillali Redha (2011) « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem »
- [15]. -Fatima Zahra SAIDI (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés D'Oxydation Avancée. Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [16].LEMLIKCHIAHIBA (2012). Élimination de la pollution des eaux industrielles par Différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse doctorat. « Université de Mouloud mameri tizi ouzou »

- [17]. HALIMA CHENINI. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant Organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse doctorat. « Université Mentouri Constantine »
- [18]. ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université mentouri Constantine »Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [19]. Alounia Najete (2009) dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle Orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallinélaboré par la méthode sol -gel. Thèse magister. « Université de badji mokhtari annaba »
- [20]. Tunay O., Kabdasli I., Ohron D., Cansever G., Use and mineralization of water in leathertanning processes, *Water Sci. Technol.*, 40; 1999: 237-44.
- [21].Hunger, K. (éd.) 2003. *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*. Weinheim (Allemagne): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [22]. Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H.,ESSHAIMI M., KHOUHADDO : Caractérisation d'un Colorant Naturel ; Université CadiAyad ; Marrakech, Maroc (2006)
- [23]. T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, The crystalline state of méthylèneblue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem.* 14; 2012: 8074–8082. characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1; 2011: 69-72.
- [24]. Kinetic Study of Méthylorange Oxidation Process from Aqueous Solutions", M. Dumitru et al., *Revista de Chimie*, 60, no 9, 2009, p. 957-960, <http://www.revistadechimie.ro/pdf/DUMITRU\%20MADI\%209.pdf>
- [25]. K. Benhamouda, T. Sehili, K. Djebbar, Factors influencing the photocatalytic decolorizationof methylene blue in the presence of natural iron oxide and oxalic acid under uv irradiation.,*Sci. Technol.* 39; 2014: 61–66. [26].<http://eur-lex.europa.eu/homepage.html>
- [27].ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université mentouri Constantine »
- [28]. CHIMISTE (2012). Article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux Traitements des eaux. Cotisation 2011-2012
- [29]. Comninellis C., Pulgarin C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.

- [30]. Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P -L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4487-4496.
- [31]. Brillas E., Boye B., Dieng M.M., Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 148-154.
- [32]. Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Electro-assisted methods for water purification, *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- [33]. Diagne M, Oturan N, Oturan M.A. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66 (2007) 841-848..
- [34]. Arnold S, Hickey W.J, Harris R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 2083-2089.
- [35]. Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. electroanal. Chem.*, 557 (2003) 135-146.
- [36]. Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.
- [37]. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [38]. Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- [39]. SOUHILA TRABELSi (2012). Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux Lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir ». Thèse doctorat « Université de paris ».
- [40]. Filipa Aleksandrova Velichkova (2014). **Vers** un procédé fenton hétérogène pour le Traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse doctorat. « University de Toulouse »
- [41]. Wei W. K., Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95-108.

[42]. Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

[43]. De Lima Leite R.H., Cognet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 767-778.

Sci. 57 (2002) 767-778.

[44]. Maezawa A., Nakadoi H., Suzuki K., Furusawa T., Suzuki Y., Uchida S., Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 615-620.

Résumé

Le bleu de méthylène et méthyle orange sont des colorants très utilisés en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ces polluants existent dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peuvent influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement. Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène et le méthyle orange par les procédés d'oxydation avancée (POA) suivants : électro-fenton, sous l'influence de plusieurs paramètres (pH, [MB], l'intensité de courant), La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et le meilleur résultat est obtenu par le procédé électro-fenton avec un taux de dégradation de 98% à un temps très court.

Mots clés : Bleu de méthylène Méthyle orange, POA, polluant organique, dégradation,

Abstract

The methylene blue and methyl orange are a very much used in medicine like disinfectant, also in other field such as biology, chemistry, textile industry... etc. This pollutants exists in the nature because of the fluid rejections of industries which can influences directly the living organisms and the environment.

This work consists in the elimination of methylene blue and methyl orange by the advanced oxidation processes (AOP) following: electro-Fenton, under the influence of several parameters (pH, [MB], courant intensity). The degradation of this substance was followed by UV/Visible spectrophotometer, and the best result is obtained by the electro-Fenton process with rate of degradation of 98% at a very short time.

Keywords: Methylene blue, methyl orange, AOP, organic pollutant, degradation.