

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

**Dégradation du bleu de méthylène par le  
procédé Fenton modifié par un chélateur**

Présenté Par :  
Hamlaoui Dounya  
Belkhiter Habiba

Le : 18/ 06 /2023

Jury de soutenance :

Présidente	Bounab Farida	MAA	U BBA
Encadreur	Boubatra Mustapha	MCB	U BBA
Examinatrice	Bouabdellah Mounira	MCA	U BBA

# REMERCIEMENTS

*Nous remercions tout d'abord Allah le tout-puissant, pour nos avoir donnée la force et la patience, santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail. Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj au laboratoire de chimie des matériaux.*

*Puis nous remercions notre encadreur **Dr. boubatra mustapha***

*Pour nous avoir proposé ce sujet,*

*Merci pour votre aide,*

*Merci pour votre temps, merci pour tout,*

*Pour chaque lettre et chaque mot que nous avons appris de vous,*

*Tous les mots de remerciement ne suffisent pas pour vous remercier .*

*Merci en mille langues, Monsieur Boubatra .*

*Nous remercions, **Mr Ziyani issam**, le chef de laboratoire pour tous les aides dans les réalisations des manipulations.*

*Nos vifs remerciements vont autant à **Mme Bounab Farida** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de notre mémoire.*

*Nos remerciements vont aussi au **Mme Bouabdellah Mounira** pour avoir accepté de faire partie du jury.*

***H.dounya – B.habiba***

*Merci à tous...*

# DEDICACE

*A la résidente entre mes côtes, qui m'a donné une vie que personne ne me  
donnera, ma mère bien-aimée*

*A mon soutien, le maître des hommes dans mon cœur, à mon cher père*

*A mes frères qui ont eu un grand impact sur de nombreux obstacles et  
difficultés : Oussama, Aymen, Walid*

*A mes sœurs que ma mère n'a pas enfantées, et mes piliers dans les  
moments d'adversité, amies de la vie et des attitudes, pas des années :*

*Zineb. Widad. Lamia*

*A la plus belle coïncidence de mille choix, et aux visages les plus gentils  
de ma vie A mes amis de l'université: Ghizlen. Fatima.*

*Habiba. Siham. Samra. Intissar. Maissa.*

*A tous mes enseignants.*

*A tous mes collègues.*

*Enfin, a tous les membres du cercle de ma vie, proches ou lointaines,  
nouveaux ou anciens, à tous ceux qui ont semé l'espoir dans mon cœur  
ou ajouté une touche spéciale à ma carrière. Merci, chacun en son nom.*

*Dounya.....*

# DEDICACES

*Je dédie ce présent mémoire A mes chers parents pour leur soutien, leur*

*Patience, leur Encouragement durant mon parcours scolaire.*

*A tous ceux qui m'ont appris une lettre.*

*A mes trèscherssœurs et mes belles sœurs : Nacira. Hanane.*

*Akila. Khalisa. Feyrouz. Manel. et sabira*

*A toute ma famille.*

*A mes bellesamies : Houda. Hakima. Donia. Mbarqa. Siham.*

*Houria et Fatima*

*A tous qui ceux qui m'est chers.*

*Habiba .....*

# Sommaire

---

## Sommaire

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations

### Introduction generale .....1

## **Chapitre I : revue bibliographique**

### Introduction.....3

### I.1. Definition.....3

### I.2. Classification .....4

#### I.2.1. COLORANTS AZOÏQUES .....4

#### I.2.2. LES COLORANTS ANTHRAQUINONIQUES .....4

#### I.2.3. LES COLORANTS INDIGOÏDES.....5

#### I.2.4. LES COLORANTS XANTHENES .....5

#### I.2.5. LES PHTALOCYANINES.....6

#### I.2.6. LES COLORANTS NITRES ET NITROSES.....6

#### I.2.7. LES COLORANTS TRIPHENYLMETHANES .....7

#### I.2.8. ASPECTS TOXICOLOGIQUES.....7

#### I.2.9. ASPECTS ECOLOGIQUES .....8

#### I.2.10. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX.....8

### I.3. Caractéristiques du colorant étudié .....9

#### I.3.1. BLEU DE METHYLENE (BM) .....9

#### I.3.2. IDENTIFICATION ET PROPRIETES .....9

#### I.3.3. UTILISATION .....10

#### I.3.4. TOXICITE DU BLEU DE METHYLENE .....11

### I.4. Procédés Oxydatifs Avancés (AOP) : concept et applications.....11

#### I.4.1. PROCEDE FENTON ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) .....14

#### I.4.2. PROCEDE FENTON MODIFIE .....16

#### I.4.3. PROCESSUS DE FENTON MODIFIE PAR L'EDTA.....18

#### I.4.4. CHOIX DU RAPPORT $H_2O_2 / Fe^{2+}$ .....18

#### I.4.5. PROCEDE PHOTO-FENTON (SYSTEME $H_2O_2 / Fe^{2+}/UV$ ) .....19

### I.5. Conclusion .....20

## **Chapitre II: matériels et méthodes**

### Introduction :.....22

### II.1. Matériel et produits utilisés .....22

#### II.1.1. VERRERIE ET PETIT MATERIEL : .....22

#### II.1.2. PRODUITS UTILISES : .....22

#### II.1.3. PREPARATION DE LA SOLUTION ET DES SOLUTIONS FILLES DE COLORANT BM .....23

### II.2. Méthodes d'analyse .....24

#### II.2.1. PH-METRE:.....24

#### II.2.3. SPECTROPHOTOMETRE UV VISIBLE.....25

## **Chapitre III: résultats et discussion**

# Sommaire

---

<b>Introduction</b> .....	<b>27</b>
<b>III.1. Préparation des solutions de colorant.</b> .....	<b>27</b>
<b>III.2. Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale</b> .....	<b>28</b>
<b>III.3. Etablissement de la droite d'étalonnage du colorant BM</b> .....	<b>28</b>
<b>III.4. Démarche expérimentale pour le procédé Fenton</b> .....	<b>29</b>
III.4.1. DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE APPARENTE.....	30
<b>III.5. Etude de la cinétique de dégradation du BM par le procédé Fenton classique</b> .....	<b>31</b>
III.5.1. STABILITE DU BLEU DE METHYLENE EN FONCTION DU PH.....	31
III.5.2. EFFET DU PH SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU BM.....	31
III.5.3 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DES COLORANTS .....	33
III.5.4. EFFET DE LA CONCENTRATION DE [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] .....	34
III.5.5. EFFET DE LA CONCENTRATION [Fe <sup>2+</sup> ]: .....	36
III.5.6. EFFET DU RAPPORT [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ] SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU BM .....	37
<b>III.6. Etude de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton modifié par l'EDTA</b> .....	<b>38</b>
III.6.1. EFFET DU RAPPORT [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU BM PAR LE PROCEDE FENTON MODIFIE PAR L'EDTA A PH=7 .....	39
a) Concentration initiale en BM= 5 mg/L.....	39
b) Concentration initiale en BM= 10 mg/L.....	40
c) Concentration initiale en BM = 20 mg/L.....	41
III.6.2. EFFET DU RAPPORT [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU BM PAR LE PROCEDE FENTON MODIFIE PAR L'EDTA A PH=5. ....	42
a) Concentration initiale en BM = 5 mg/L.....	42
b) Concentration initiale en BM = 10 mg/L.....	43
c) Concentration initiale en BM = 20 mg/L.....	44
III.6.3. EFFET DU RAPPORT [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION DU BM PAR LE PROCEDE FENTON MODIFIE PAR L'EDTA A PH=2 .....	45
a) Concentration initiale en BM = 5 mg/L .....	45
b) Concentration initiale en BM = 10 mg/L.....	46
c) Concentration initiale en BM = 20 mg/L.....	47
III.6.4. EFFET DE L'EAU OXYGENEE SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION PAR LE PROCEDE FENTON MODIFIE PAR L'EDTA A PH= 7.....	47
<b>III.7. Conclusion</b> .....	<b>49</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>50</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Aspect physique de quelques colorants naturels et artificiels.....	3
<b>Figure I.2</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant azoïque.....	4
<b>Figure I.3</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant anthraquinonique.....	5
<b>Figure I.4</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant indigoïde.....	5
<b>Figure I.5</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant xanthène.....	5
<b>Figure I.6</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant phtalocyanine.....	6
<b>Figure I.7</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant nitré.....	6
<b>Figure I.8</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant nitrosé.....	6
<b>Figure I.9</b> : Exemple de structure chimique d'un colorant nitrosé.....	7
<b>Figure I.10</b> : Quelques exemples de l'effet des colorants sur les effluents liquides.....	8
<b>Figure I.11</b> : Formule développée du bleu de méthylène.....	11
<b>Figure I.12</b> : Propriétés des radicaux hydroxyles.....	13
<b>Figure I.13</b> : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	14
<b>Figure I.14</b> : Distribution des différentes espèces d'hydroxysde du fer (II).....	15
<b>Figure I.15</b> : Variation du potentiel $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ en fonction du pH.....	15
<b>Figure I.16</b> : Structure de l'EDTA.....	16
<b>Figure I.17</b> : Diagramme de spéciation du complexe Fe-EDTA en fonction du pH.....	17
<b>Figure I.18</b> : Représentation du complexe EDTA-Fe.....	17

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Produits utilisés.....	22
<b>Figure II.2</b> : Dispositif expérimental.....	23
<b>Figure II.3</b> : Préparation de la solution mère et des solutions filles de bleu de méthylène.....	24
<b>Figure II.4</b> : pH-mètre avec statif de marque HANNA.....	24
<b>Figure II.5</b> : Spectrophotomètre UV visible 1240 de Shimadzu.....	25
<b>Figure II.6</b> : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV visible à simple faisceau.....	26
<b>Figure II.7</b> : Schéma de la cellule d'un spectrophotomètre UV visible.....	26

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : La série de solutions à différentes concentrations ( de 5 à 25 mg/L).....	27
<b>Figure III.2</b> : Spectre d'absorbance des différentes solutions de bleu de méthylène en fonction de la concentration.....	28
<b>Figure III.3</b> : Courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.....	29
<b>Figure III.4</b> : Schéma du réacteur catalytique utilisé.....	29
<b>Figure III.5</b> : Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du pH.....	31
<b>Figure III.6</b> : Dégradation du colorant BM par le réactif de Fenton à différents pH du milieu $[H_2O_2]/[Fe^{+2}] = 16$ et $[BM] = 6$ mg/L, Température ambiante.....	32
<b>Figure III.7</b> : Dégradation du colorant BM par le procédé Fenton classique à différentes concentration initiales. $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM, $[H_2O_2] = 0.5$ mM, $pH = 3$ , Température ambiante.....	33
<b>Figure III.8</b> : Effet de la concentration en $[H_2O_2]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.....	35
<b>Figure III.9</b> : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.....	36
<b>Figure III.10</b> : Effet de rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.....	37
<b>Figure III.11</b> : Représentation du complexe EDTA- $Fe^{2+}$ .....	39

## Liste des figures

---

<b>Figure III.12</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 5 mg/L, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 7, Température ambiante.....	39
<b>Figure III.13</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 10 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 7, Température ambiante.....	40
<b>Figure III. 14</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 20 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 7, Température ambiante.....	41
<b>Figure III.15</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 5 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 5, Température ambiante.....	42
<b>Figure III.16</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 10 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 5, Température ambiante.....	43
<b>Figure III.17</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 20 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 5, Température ambiante.....	44
<b>Figure III.18</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 5 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 2, Température ambiante.....	45
<b>Figure III.19</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 10 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 2, Température ambiante.....	46
<b>Figure III.20</b> : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] [BM] = 20 mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.1 mM , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,47mM, pH = 2, Température ambiante.....	47
<b>Figure III.21</b> : Courbes de dégradation du BM à différentes concentrations de l'EDTA [BM] = 10 mg/l , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0 mM , [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,118 mM , pH = entre 6 et 7.....	48



# Liste des tableaux

---

## Chapitre I

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	7
--	---

## Chapitre III

<b>Tableau III.1:</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de pH.....	32
<b>Tableau III.2:</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.....	34
<b>Tableau III.3 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de $[H_2O_2]$ .....	36
<b>Tableau III.4 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de $[Fe^{2+}]$ .....	37
<b>Tableau III.5 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ .....	38
<b>Tableau III.6 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH = 7, [BM]= 5 mg/L.....	40
<b>Tableau III.7 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 7 , [BM]= 10 mg/L.....	41
<b>Tableau III.8 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 7 , [BM]= 20 mg/L.....	41
<b>Tableau III.9 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 5 , [BM]= 5 mg/L.....	42
<b>Tableau III.10 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 5, [BM]= 10 mg/L.....	43
<b>Tableau III.11 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 5 , [BM]= 20 mg/L.....	44
<b>Tableau III.12 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 2 , [BM]= 5 mg/L.....	45
<b>Tableau III.13 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 2 , [BM]= 10 mg/L.....	46
<b>Tableau III.14 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ , pH= 2, [BM]= 20 mg/L.....	47
<b>Tableau III.15 :</b> Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton modifié en fonction de la concentration de l'EDTA.....	48
<b>Tableau III.16 :</b> Résumé des rendements et des constantes cinétiques de la réaction de dégradation du MB par différents procédés de traitement. [BM]= 10 mg/L, pH= 7.....	48

## Liste des abréviations

---

**Abs** : Absorbance.

**BM** : Bleu de méthylène.

**C** : Concentration massique ou molaire en soluté ( $\text{mg.L}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale (bleu de méthylène ( $\text{mg.L}^{-1}$ )).

**DCO** : Demande chimique en oxygène.

**POA** : procédé d'oxydation avancée.

**EDTA** : éthylène diamine tétra acétique.

**Fe<sup>2+</sup>** : Fer ferreux.

**Fe<sup>3+</sup>** : Fer ferrique.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : peroxyde d'hydrogène.

**nm** : Nanomètre.

**OH<sup>•</sup>** : Radicaux hydroxyles.

**λ** : Longueur d'onde (nm).

**R** : Rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB}]$ .

**R<sup>•</sup>** : Radical organique.

**RF** : Réaction fenton.

**RFM** : Réaction fenton modifié.

**T** : Température.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**ml** : Milli litre.

**min** : minute.

**Cu** : cuivre.

**Ni** : nickel.

**Co** : cobalt.

**No<sub>2</sub>** : dioxyde d'azote.

**Co<sub>2</sub>** : dioxyde de carbone.

**H<sub>2</sub>O** : eau.



**Introduction**  
**générale**

# Introduction générale

---

L'activité industrielle a entraîné une croissance exponentielle de la consommation d'eau dans le monde. Cette activité génère une quantité importante d'eau usée contenant des colorants hautement toxiques. Les activités industrielles qui génèrent cette pollution des eaux usées sont l'industrie alimentaire, le tannage, le papier et principalement l'industrie textile [1].

L'industrie textile génère environ un million de tonnes de colorants par ans, utilisant plus de 100 000 tonnes de colorants difficiles à éliminer. Environ 2 % des colorants générés par les industries sont directement rejetés dans l'environnement.

Les colorants sont des composés organiques très solubles dans l'eau, capables de donner de la couleur en raison de la présence de groupes chromophores dans leur structure moléculaire.

Le problème des colorants dans les eaux usées est qu'ils interfèrent avec les écosystèmes aquatiques.

Il est donc très important de traiter les effluents contenant ces colorants afin de les éliminer ou de les réduire aux plus faibles concentrations acceptables pour l'environnement.

Plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été décrites pour le traitement des eaux contaminées.

Des méthodes biologiques pour le traitement des eaux contaminées par des colorants ont été décrites, notamment processus tels que la coagulation/floculation, l'adsorption, les processus membranaires (ultrafiltration, nano-filtration) et les procédés de traitement des eaux usées (ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse), l'ozonisation, l'oxydation électrochimique etc.... [2].

Les procédés d'oxydation avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux [2].

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) soit par photo catalyse (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques [3].

Le travail réalisé dans ce mémoire a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant bleu de méthylène (BM) par procédé d'oxydation avancée (Fenton

# Introduction générale

---

modifié) en solution aqueuse. L'utilisation imprudente de cette substance engendre de graves problèmes de la santé humaine et des dommages importants à l'environnement.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

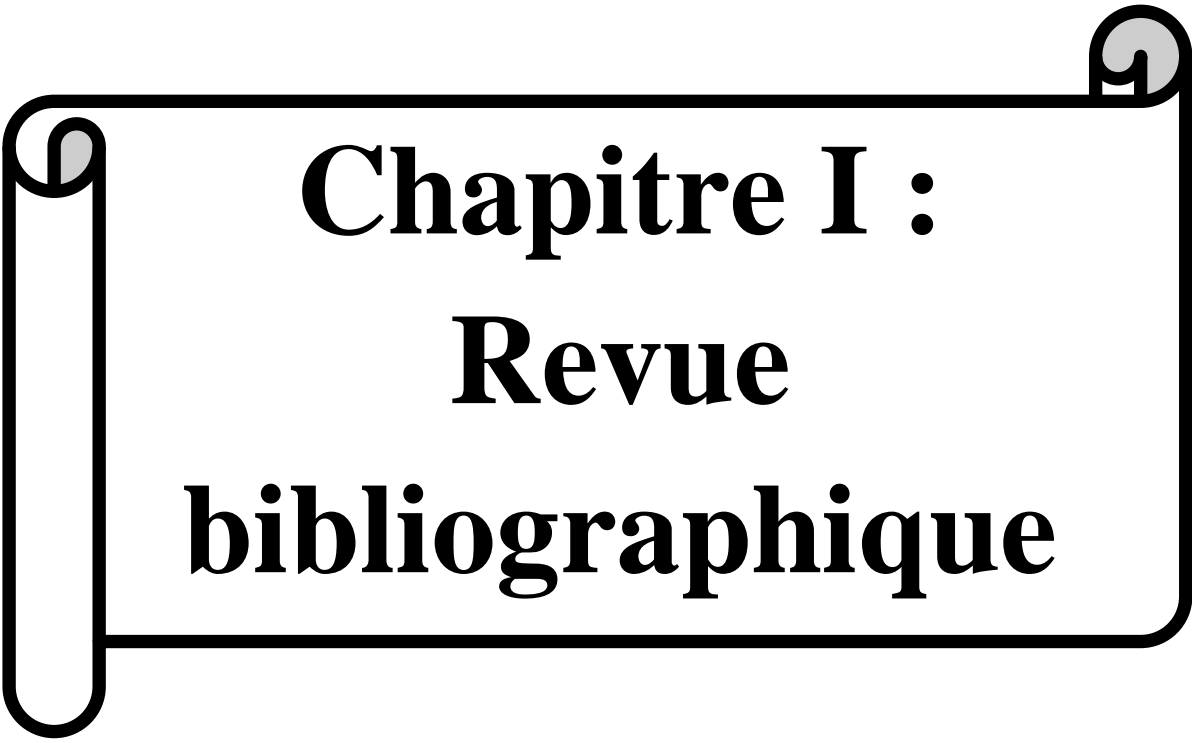
Pour une meilleure compréhension de ce travail, les points suivants sont abordés :

Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur les colorants en générale et sur le colorant, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé ainsi que les procédés d'oxydation avancée.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus des essais de dégradation du bleu méthylène par le procédé fenton et fenton modifié et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du bleu de méthylène ; le pH du milieu la concentration initiale du colorant, la concentration du catalyseur, la concentration de l'eau oxygénée et enfin la concentration du complexant.

Nous terminons ce modeste travail par une conclusion générale des différentes remarques et résultats.



**Chapitre I :**  
**Revue**  
**bibliographique**

## Introduction

Le développement de l'activité industrielle s'est traduit par une série des produits essentiels qui ont joué un rôle essentiel dans la société d'aujourd'hui. Parmi les processus industriels figure l'industrie textile et ses méthodes de teinture utilisant une variété des colorants [4].

L'utilisation des colorants est millénaire, depuis l'aube des civilisations. Ils étaient majoritairement d'origine naturelle, issus de végétaux, de mollusques et de minéraux. De par leur nature même, ils sont facilement détectables à l'œil nu, étant visibles à de très faibles concentrations. Par conséquent, peu importe la quantité, cela peut provoquer des changements drastiques dans la couleur de l'eau.



*Figure 1.1* : Aspect physique de quelques colorants naturels et artificiels.

### I.1. Définition

Un colorant est une substance colorée utilisée pour conférer une couleur permanente à d'autres substances. Son utilisation la plus importante est la coloration des fibres textiles et des tissus. La décoloration des eaux usées des teintureries est actuellement un problème majeur dans le secteur textile. Cet article donne un aperçu des technologies de traitement qui peuvent actuellement être utilisées par la transformation textile et les développements au cours de la dernière décennie en ce qui concerne les propriétés toxicologiques et écotoxicologiques des colorants organiques synthétiques.

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [5-7].

## I.2. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique (anthraquinone, azoïque, etc.) ou selon la méthode par laquelle ils sont fixés à la fibre textile [6-9]. Les principaux groupes de colorants classés par mode de fixation sont présentés ci-dessous.

### I.2.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils reposent sur une quantité importante de la production mondiale de matières colorantes, que celui de la multiplicité des structures étudiées.

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ils sont toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques. Ils constituent 50% de la production mondiale des colorants et se répartissent en colorants acides, basique, direct etc.

Ce des composés colorés, insolubles dans l'eau, qui sont synthétisés sur la fibre au cours du processus de fabrication synthétisés sur la fibre au cours du processus de teinture.

Dans ce processus, la fibre est imprégnée d'un composé soluble dans l'eau appelé "agent de couplage" qui a une grande affinité avec la cellulose. L'ajout d'un sel de diazonium.

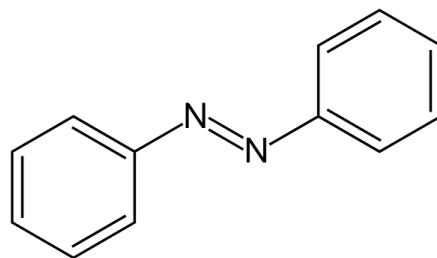


Figure I.2 : Exemple de structure chimique d'un colorant azoïque.

### I.2.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.



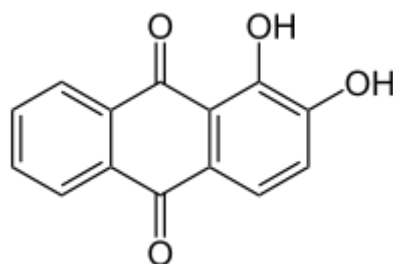


Figure I.3 : Exemple de structure chimique d'un colorant anthraquinonique.

### I.2.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ces colorants peuvent être appliqués sur diverses fibres comme le nylon, la soie ou la laine, mais la plus importante reste le coton [9-11].

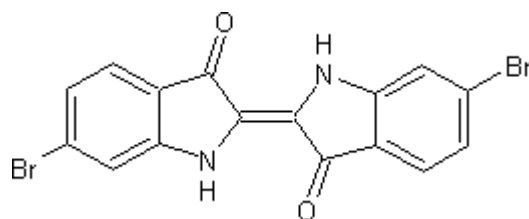


Figure I.4 : Exemple de structure chimique d'un colorant indigoïde.

### I.2.4. Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

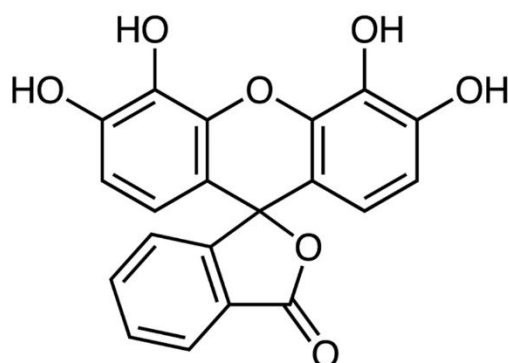


Figure I.5 : Exemple de structure chimique d'un colorant xanthène.

### I.2.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

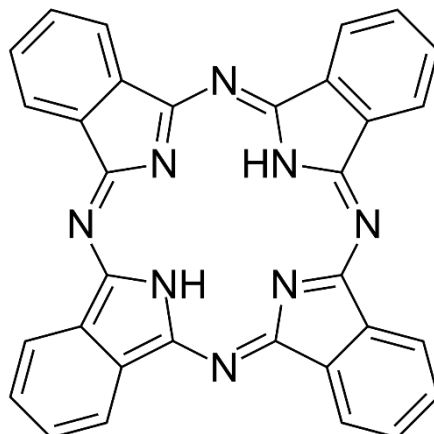


Figure I.6 : Exemple de structure chimique d'un colorant phtalocyanine.

### I.2.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe 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 (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel (figure I.7 et I.8).

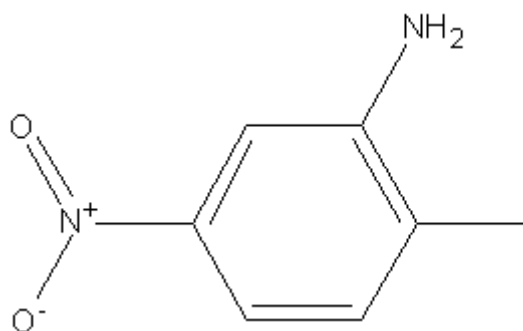


Figure I.7 : Exemple de structure chimique d'un colorant nitré.

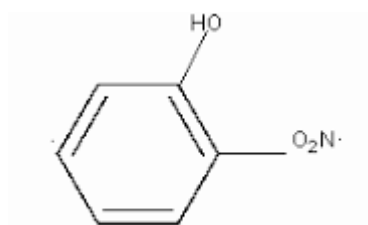


Figure I.8 : Exemple de structure chimique d'un colorant nitrosé.

### I.2.7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur

d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (figure I.9).

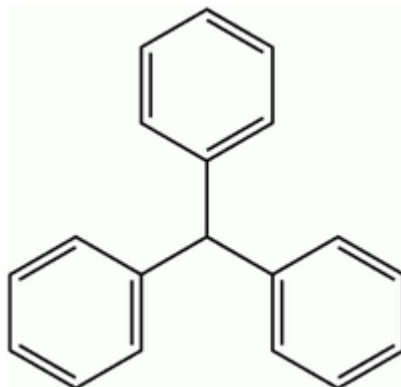


Figure I.9 : Exemple de structure chimique d'un colorant nitrosé

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

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

### I.2.8. Aspects toxicologiques

Les risques toxicologiques des colorants synthétiques pour la santé humaine sont intrinsèquement liés au mode et au temps d'exposition, c'est-à-dire l'ingestion orale, la sensibilisation cutanée, la sensibilisation des voies respiratoires [12].

Des études biocinétiques ont montré que les colorants azoïques solubles dans l'eau, s'ils sont administrés par voie orale, sont métabolisés dans la microflore intestinale et excrétés plus rapidement que les composés moins solubles [13-16].

D'autre part, les colorants insolubles dans l'eau pourraient être biodégradés dans le foie, formant des conjugués hydrosolubles qui seraient ensuite transportés vers l'intestin et soumis à une réduction par les bactéries de la flore normale. Ainsi, il est fort possible que ni le colorant ni ses métabolites ne présentent une bioaccumulation potentielle. Cependant, les risques chroniques de ces types de colorants et d'intermédiaires tiennent compte de leurs propriétés cancérigènes et mutagènes [13-19].

### I.2.9. Aspects écologiques

Les effluents de l'industrie de la teinture ou des procédés impliquant la teinture des textiles, mal traités, avant d'être rejetés dans les eaux naturelles, susceptibles d'atteindre les réservoirs et les stations d'épuration, constituent la préoccupation écologique la plus émergente. Ainsi, les colorants hautement insolubles qui nécessitent une faible solubilité dans le processus d'application ont une biodisponibilité inférieure à celle des autres colorants contenant des groupes sulfoniques, qui augmentent la solubilité, bien qu'ils présentent des résidus toxiques dans l'eau de lavage en raison d'une fixation plus faible.



*Figure I.10* : Quelques exemples de l'effet des colorants sur les effluents liquides.

### I.2.10. Impacts environnementaux

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation. Le rejet de ces eaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [20-25].

**I.3. Caractéristiques du colorant étudié****I.3.1. Bleu de méthylène (BM)**

Le bleu de méthylène (MB) a été choisi comme substrat modèle dans ce travail car ce colorant cationique a été largement utilisé dans les industries du textile, de la pharmacie, du cuir, des plastiques, de l'alimentation et du papier, ainsi que dans le domaine médical; Or, ce colorant est responsable d'effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement. Il peut causer des lésions permanentes aux yeux des humains et des animaux, des nausées, de la diarrhée, des vomissements, une détresse respiratoire et une confusion mentale [26-27].

Le bleu de méthylène est un colorant organique aux multiples fonctions. Il est également connu sous le nom de chlorure de méthylthionine; c'est un colorant organique aux multiples fonctions. Son utilisation principale est comme colorant à usage industriel, utilisé comme peinture colorante pour les observations au microscope et pour les différentes utilisations au niveau des laboratoires de chimie. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et aussi comme indicateur [27].

Le bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine [28], et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [27], le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [27]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène.

**I.3.2. Identification et propriétés**

Nom : Bleu de méthylène.

Synonymes : Chlorure de méthylthionine.

Formule chimique :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ .

CAS : 61-73-4.

EC : 200-515-2.

Masse molaire : 319,85 g/mol.

Concentration : 75-95 %.

État physique (20°C): Poudre-Solide.

Couleur: bleue.

Odeur : inodore.

Pression de vapeur : négligeable.

Point de fusion : > 100 (180-190) °C.

Température de décomposition : > 190 °C.

pH: 4-6 (10g/L, 20°C).

Solubilité dans l'eau: 50 g/L (20 °C).

Densité apparente : 400-600 kg/m<sup>3</sup>.

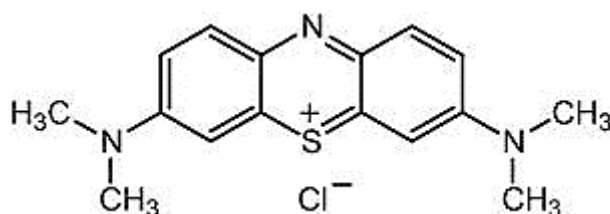


Figure I.11 : Formule développée du bleu de méthylène.

### I.3.3. Utilisation

- C'est le plus important des colorants basiques. On peut utiliser le bleu de méthylène en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon. En biologie le bleu de méthylène est un colorant extrêmement pratique pour étudier les cellules en milieu aqueux. Il s'agit d'un colorant vital c'est à dire susceptible d'être utilisé sur les cellules vivantes.

Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleu tandis que sa forme réduite est incolore [28].

- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure.
- C'est un bon antiseptique à usage interne et externe.

### I.3.4. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg [21].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

Ainsi, l'investissement dans la recherche de méthodologies de traitement des effluents de plus en plus efficaces en sortie d'industrie, lorsque la caractérisation et la quantification du polluant est facilitée, peut être bien inférieur à celui consacré aux traitements tertiaires pour éliminer ces produits en dessous du niveau de concentration et en présence de nombreux autres interférents. Pour cela, il est nécessaire que le rapport coût/bénéfice soit revu et que le développement des nouvelles techniques de traitement des effluents capables d'éliminer efficacement ces colorants soit intensifié et rendu économiquement viable.

## **I.4. Procédés Oxydatifs Avancés (AOP) : concept et applications**

L'élimination inappropriée des effluents des eaux usées dans l'environnement suscite l'inquiétude du public et constitue un défi technique important pour la communauté scientifique impliquée dans la résolution des problèmes environnementaux. La contamination de l'eau par les colorants génère des impacts environnementaux majeurs. De nombreuses études ont été menées dans le but de développer des technologies capables de minimiser le volume et la toxicité des effluents industriels, afin de permettre non seulement l'élimination des substances contaminantes, mais également leur minéralisation complète. Les procédés physico-chimiques peuvent présenter une grande efficacité dans l'élimination des matières organiques dans le traitement des effluents à forte charge en composés récalcitrants. Dans ce contexte, les Procédés Oxydatifs Avancés (POA) se sont imposés comme des voies alternatives prometteuses dans le traitement des eaux usées et des effluents industriels.

Les AOP surviennent donc principalement en raison de caractéristiques telles que la grande capacité et la vitesse de dégradation.

Les POA sont largement utilisés dans le traitement des eaux usées, montrant une grande efficacité dans l'élimination des polluants organiques, principalement les récalcitrants.

L'efficacité des AOP dépend de la génération de radicaux libres réactifs, le plus important étant le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) [29].

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être résumés comme suit : Procédé Fenton, photolyse et photocatalyse, sonolyse, en plus des technologies d'oxydation électrochimique, qui ont la capacité de détruire complètement de nombreux polluants organiques.

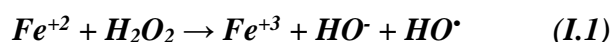
Les radicaux hydroxyles générés dans les AOP réagissent rapidement avec de nombreux composés organiques, ce qui donne des radicaux organiques moins stables qui fournissent une série de réactions de dégradation aboutissant à des produits de minéralisation, tels que le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O.

Le réactif de Fenton se distingue par sa simplicité d'application, sa rapidité et son efficacité dans la dégradation de plusieurs composés.

Le réactif de Fenton est un mélange de peroxyde d'hydrogène et de sels de fer.

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est un oxydant fort qui est utilisé depuis des décennies dans des applications environnementales à travers le monde. Il est utilisé pour la génération de radicaux hydroxyles, cependant, l'ajout d'activateurs, tels que les sels de fer, l'ozone et/ou la lumière ultraviolette, est nécessaire pour produire une quantité plus importante de radicaux hydroxyles. [29]

Le mécanisme réactionnel du procédé de Fenton est décrit ci-dessous :



Ensuite, la réaction du radical hydroxyle sur tout composé organique RH a lieu, selon l'équation (2) :



Cette réaction doit se produire à un pH compris entre 2 et 6, afin que le Fe(III) reste en solution, au lieu de précipiter sous forme d'hydroxydes ferriques, Fe(OH)<sub>3</sub> et FeOOH, ce qui se produit à un pH plus élevé.

L'efficacité de l'oxydation par le réactif de Fenton dépend des conditions du milieu réactionnel et leur étude est très importante.

Les facteurs pouvant affecté le processus d'oxydation sont :

- la concentration du colorant.
- La concentration du catalyseur.
- Le type de catalyseur.
- La concentration de l'eau oxygénée.
- Le temps de réaction.
- Le pH du milieu.
- La température.



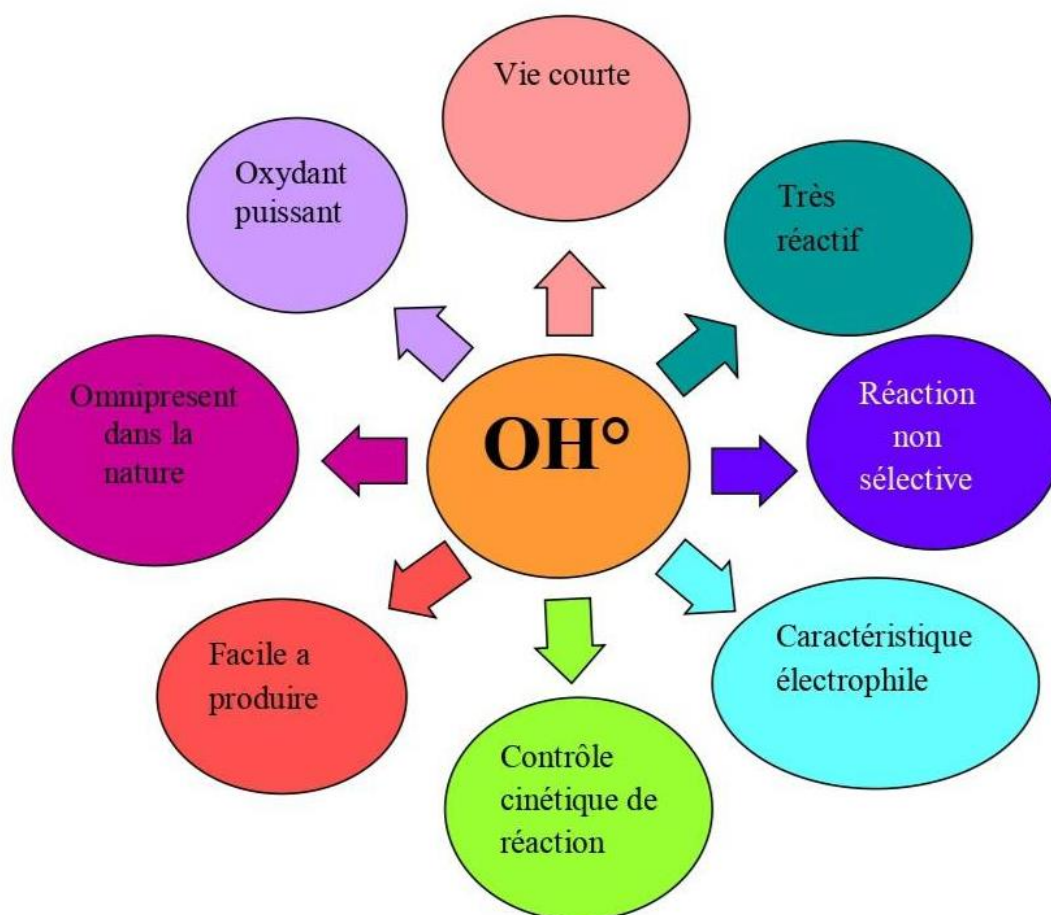


Figure I.12 : Propriétés des radicaux hydroxyles.

Le pH de la réaction est très important en raison des plusieurs facteurs tels que, par exemple, la stabilité des réactifs utilisés, le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux étant plus stables à un pH acide. A pH alcalin,  $H_2O_2$  est instable et peut se décomposer en oxygène et en eau et son potentiel d'oxydation diminue. Le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles diminue avec l'augmentation du pH [25-27].

Le réactif de Fenton peut avoir différentes fonctions de traitement en fonction du rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Lorsque la quantité de  $Fe^{2+}$  dépasse celle de  $H_2O_2$ , le traitement a tendance à avoir un effet de coagulation chimique. Avec le rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  opposé, le traitement a un effet d'oxydation chimique. La définition de la gamme de dosage des réactifs varie selon le type d'effluent. La plage typique de rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  est de 5:1 à 25:1 en poids.

Les taux de réaction avec le réactif de Fenton augmentent avec l'augmentation de la température. Cependant, lorsque la température augmente au-dessus de 40 à 50 °C, l'efficacité d'utilisation du  $H_2O_2$  diminue, en raison de sa décomposition accélérée en oxygène et en eau. La plupart des applications commerciales du réactif de Fenton se produisent à des températures comprises entre 20 et 40°C. Le temps de réaction dépendra de variables telles que la température et le dosage du réactif [28-31].

La fin de l'oxydation dépend du rapport entre le peroxyde d'hydrogène et le substrat (composé organique), et la vitesse d'oxydation est déterminée par la concentration initiale en fer et la température.

En ce qui concerne l'efficacité, des études indiquent que les effluents traités avec le procédé Fenton ont montré des éliminations de DCO supérieures à 50 %, et peuvent atteindre jusqu'à 75 % d'élimination.

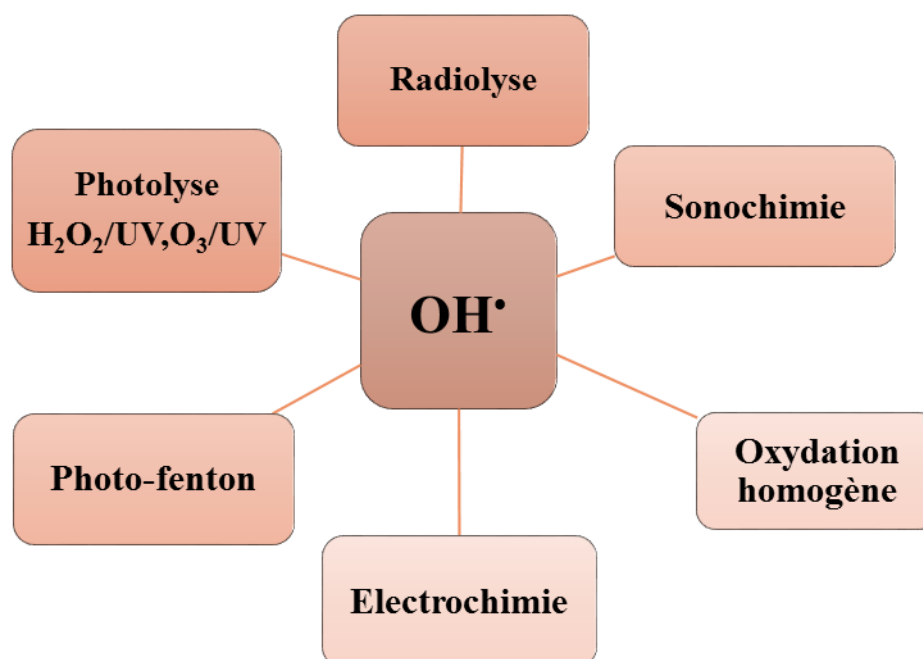
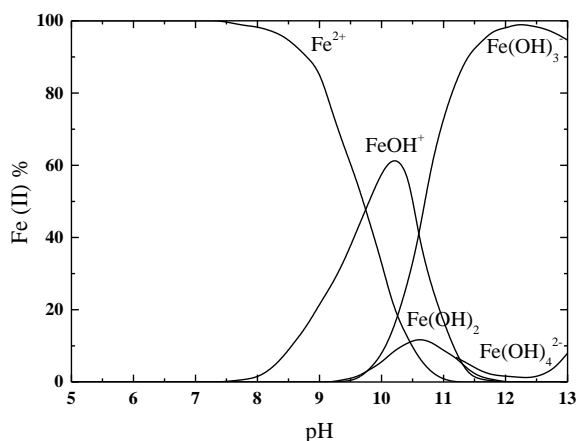


Figure I.13: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

#### I.4.1. Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

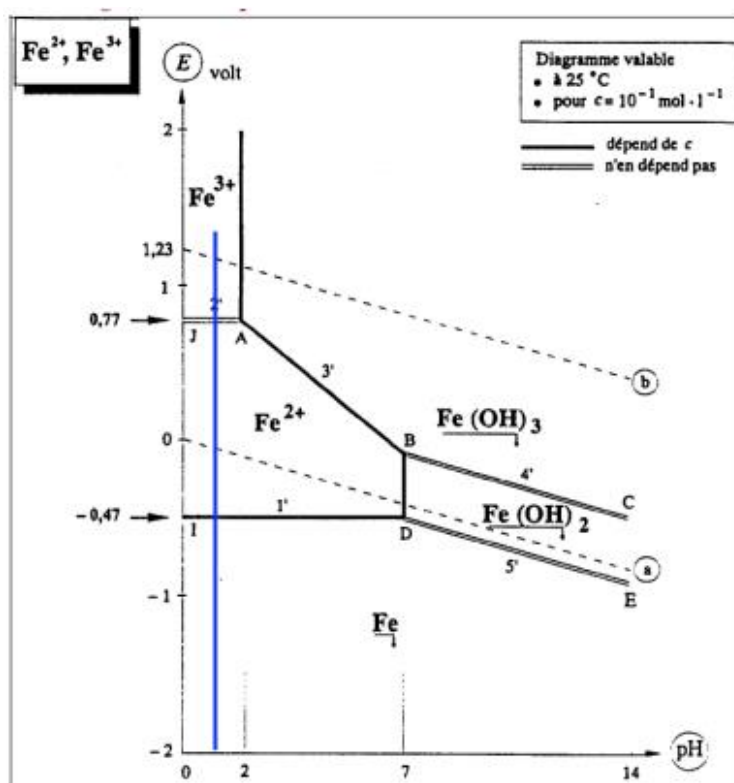
Fenton décrit à la fin du 19<sup>e</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [32], mais son application en tant que procédé d'oxydation n'a été effectué qu'en 1960 [33]. Le procédé Fenton est connu comme très efficace pour le traitement des eaux polluées, La réaction de Fenton génère les radicaux hydroxyles espèces très réactives responsables de la destruction des polluants organiques. La figure I.14, montre les pourcentages à l'équilibre des espèces de fer (II), en fonction du pH à 25°C.



**Figure I.14 :** Distribution des différentes espèces d'hydrolyse du fer (II) ( $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) en fonction du pH [13,14].

L'oxydation des ions ferreux conduit au fer ferrique qui s'hydrolyse facilement en de nombreuses espèces connues.

La figure I.15 montre la courbe de variation du potentiel du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH.



**Figure I.15:** Variation du potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH [13-14].

#### I.4.2. Procédé Fenton modifié

L'une des limites du procédé Fenton traditionnel est la nécessité de travailler en milieu acide, à un indice d'acidité de dans un milieu acide, à un pH inférieur à 3, avec neutralisation ultérieure de l'effluent. Par conséquent, la recherche actuelle est donc en train de développer

des méthodes capables d'obtenir des résultats similaires, voire meilleurs, à des valeurs de pH proches de la neutralité de meilleurs résultats à des valeurs de pH proches de la neutralité [14].

Parmi les modifications apportées à ces méthodes, on peut citer l'immobilisation du fer dans des matrices solides, qui peuvent être synthétiques comme le Nafion ou le polyacrylonitrile.

L'immobilisation du fer dans des matrices solides, qui peuvent être synthétiques comme le Nafion ou le polyacrylonitrile synthétiques telles que les fibres de Nafion ou de polyacrylonitrile et certains biopolymères tels que les alginates.

D'autres modifications étudiées sont la formation de complexes organométalliques, qui permettent un traitement homogène. Des agents chélateurs ont été utilisés tel que l'EDTA, l'oxalique, gluconique ou citrique, etc.,. La structure de l'EDTA est représentée par la figure I.16.

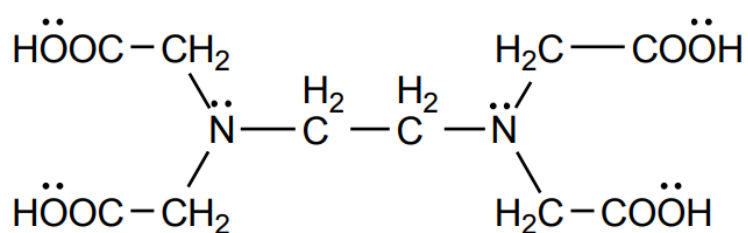


Figure I.16 : Structure de l'EDTA.

Cet agent chélateur est généralement utilisé dans des systèmes qui présentent des ions métalliques multivalents, car le chélateur est un agent chélateur des ions métalliques multivalents et le complexe chélate-métal formé est stable et soluble dans l'eau. La stabilité du complexe est liée au nombre de groupes de coordination de l'agent chélateur avec l'atome de métal, il a été constaté que pour que la formation des radicaux catalysée par la présence de fer soit efficace, il faut qu'il y ait une présence du fer.

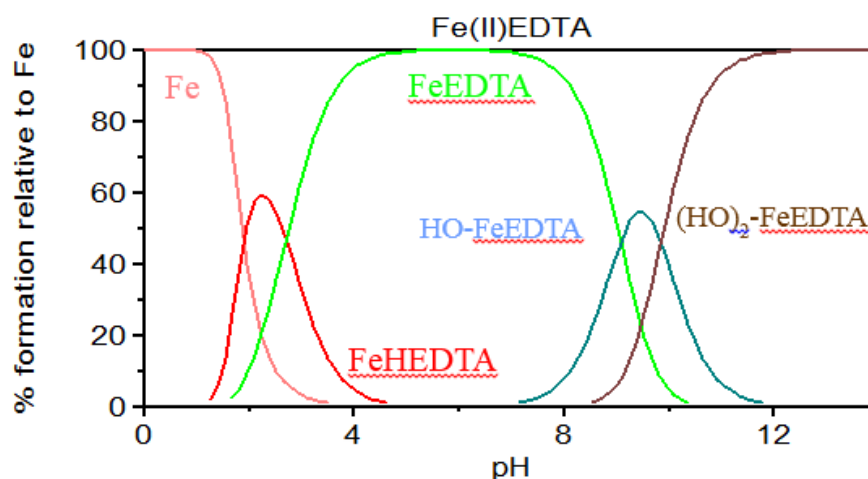
Dans le cas de l'EDTA un site de coordination sur le fer reste ouvert en solution aqueuse et ceci est favorable pour la génération de radicaux hydroxyles.

Il a été démontré que les agents chélateurs peuvent influencer la cinétique des réactions de deux manières :

- Ils peuvent modifier le potentiel de réduction du métal, ce qui rend le cycle plus ou moins facile.
- Ils peuvent entraver l'accès du dioxygène ou des réducteurs.

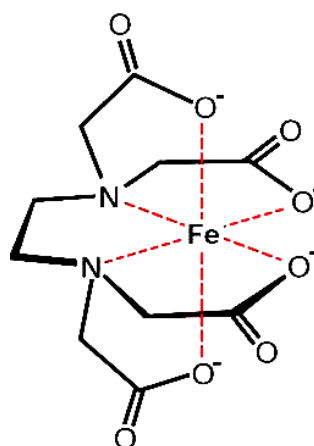
L'un des ligands les plus célèbres est l'EDTA, qui est hexadenté, c'est-à-dire qu'il se coordonne avec le métal par six liaisons. La figure ci-dessous illustre bien cela, où une seule molécule d'EDTA se lie à travers six points différents au métal [15].

Le nombre des points aux quels le ligand se lie au métal est appelé nombre de coordination.



*Figure I.17* : Diagramme de spéciation du complexe Fe-EDTA en fonction du pH [13-14].

L'EDTA comporte six sites basiques, quatre correspondant aux bases conjuguées (carboxylates) des fonctions carboxyliques et deux correspondant aux fonctions amines. Ces sites basiques sont également des sites de complexation, faisant de l'EDTA un ligand hexadentate (ou parfois tétradentate, lorsque seuls les sites carboxyliques sont utilisés). C'est d'ailleurs sa principale caractéristique, son fort pouvoir chélatant (ou complexant) par lequel il forme des complexes métalliques très stables, ce qui en fait un traitement en cas d'intoxication aux métaux lourds comme le plomb, avec une concentration adaptée. [16]



*Figure I.18* : Représentation du complexe EDTA-Fe.

### I.4.3. Processus de Fenton modifié par l'EDTA

Le complexe EDTA-Fe(II) a été étudié depuis 1970 par Walling, qui, au moyen de mesures spectrophotométriques, a constaté que le complexe avait la capacité de s'adapter à l'environnement spectrophotométrique, il a constaté que le complexe avait la capacité de décomposer le peroxyde d'hydrogène et d'éliminer les toxines décomposer le peroxyde d'hydrogène et de produire des composés oxydés à partir de substrats organiques, tels que l'éthylène des substrats organiques, tels que l'éthylène glycol, le méthylène glycol ou même l'agent chélateur EDTA lui-même.

Les produits d'oxydation obtenus étaient très similaires à ceux obtenus à partir de l'agent chélateur EDTA lui-même. Les produits d'oxydation obtenus sont très similaires à ceux obtenus dans les réactions impliquant des radicaux hydroxyles, ce qui a conduit les chercheurs à proposer qu'il s'agissait de l'espèce de l'EDTA.

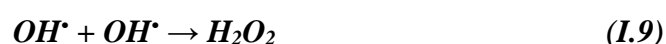
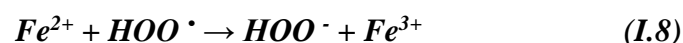
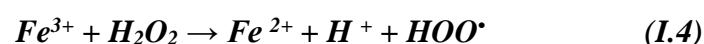
Le complexe EDTA-métal agit non seulement comme catalyseur de la réaction, mais il est également très stable, ce qui lui permet d'être utilisé dans les réactions de Fenton.

Dans la figure I.18, on peut observer comment la molécule d'EDTA forme le complexe avec le fer et, grâce à ses groupes fonctionnels, elle est très stable.

Dans le cas du processus Fenton modifié par l'EDTA, plusieurs mécanismes de dégradation des polluants ont également été proposés. La génération de radicaux libres qui peuvent être utilisés comme source d'énergie génération de radicaux libres qui pourraient être responsables de l'oxydation des substrats organiques [17-20].

Les espèces générées sont moins réactives mais oxydent l'éthanol, ce qui confirmerait qu'il ne s'agit pas d'une réaction radicalaire.

La production des radicaux hydroxyles s'est également avérée être régie par la nature de l'agent chélateur.



En raison des inconvénients mentionnés précédemment, les scientifiques ont dû modifier les réactions de Fenton pour devenir plus efficaces et efficaces, et au cours de ce

processus, le peroxyde d'hydrogène réagit avec le catalyseur métallique solide pour éviter de formuler des boues de fer en plus de la large gamme de pH.

Le potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  est de 0,78 volts à pH=0. Ce potentiel est constant tant que l'hydroxyde ferrique ne précipite pas, c'est à dire tant que le pH reste inférieur à une certaine limite de pH, dépendant de la concentration et qui est liée au produit de solubilité  $K_{s2}$  de l'hydroxyde ferrique.

Les sels ferreux ne se conservent pas à l'air. Cette oxydation, déjà lente normalement, devient pratiquement nulle si le sel ferreux est parfaitement pur. En milieu neutre ou alcalin, le potentiel  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  est très bas: l'hydroxyde ferrique n'est plus oxydant. Par contre, l'hydroxyde ferreux devient très réducteur.

#### I.4.4. Choix du rapport $H_2O_2/Fe^{2+}$

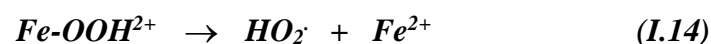
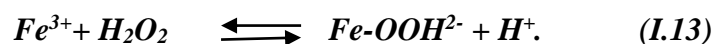
Le réactif de Fenton consiste à un mélange du peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux assurant la production des radicaux hydroxyles [21-24]. Les ions ferreux initie et catalyse la décomposition de l'eau oxygénée en donnant des radicaux hydroxyles. La génération de ces radicaux engendre des réactions complexes dans les solutions aqueuses :



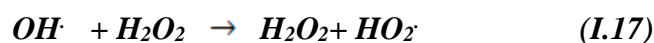
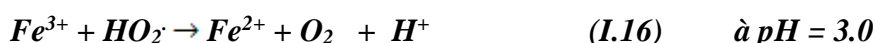
Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- (I) Les radicaux hydroxyles produits dans la réaction I.16 réagissent très rapidement.
- (II) Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- (III) Les produits finaux ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Les ions ferriques formés décomposent à leurs tours le peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène. Les ions ferriques et les radicaux hydroxyles sont aussi formés selon les réactions I.13 et I.14:



Il est à noter que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions ferriques est référée entant que réaction Fenton (Réac.I.16 et I.17).



Comme il a été montré dans la réaction I.22 le peroxyde d'hydrogène peut jouer le rôle d'un piège à radicaux hydroxyle et celui de l'initiateur de la réaction Fenton (Réac.I.20).

Les radicaux hydroxyles peuvent oxydés les molécules organiques (RH) par arrachement d'un proton et production du radical (R·) espèce très réactive peut contribuer à l'oxydation à son tour.



Avec un faible rapport  $H_2O_2 / Fe^{2+}$ , seuls les réactions I.16 et I.17 sont prépondérantes. Avec l'augmentation de ce rapport, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre l'ion fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pour réagir avec les radicaux hydroxyles (Réac.I.17 et I.18), la réaction I.22 ce passe avec un rapport  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  encore plus élevé, les réactions de hydroperoxyde (Réac. I.20 et I.21) prédominent avec production d'oxygène.

Un rapport  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  faible, la réaction globale, somme des réactions I.16 et I.17 peut s'écrire



Cette réaction suggère que la présence de  $H^+$  est nécessaire pour la décomposition de  $H_2O_2$ , afin de produire la quantité maximum de radicaux hydroxyles.

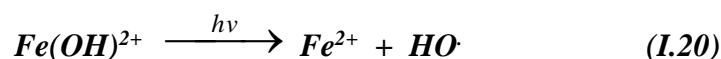
La séquence de réactions : I.16, I.17 constituent l'arrangement actuel admis pour la chaîne de réactions de Fenton.

Le système Fenton présente les inconvénients suivants :

- particulièrement quand la minéralisation complète du polluant est le but du traitement. En effet les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides dicarboxylique (L) sont connus pour former les complexes stables avec le fer, empêchant toute autre réaction avec le peroxyde d'hydrogène.

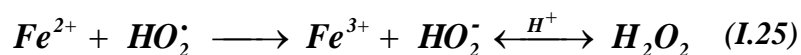
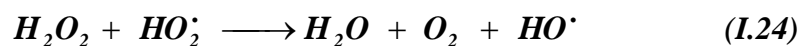
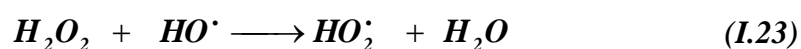
#### I.4.5. procédé Photo-Fenton (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ )

Dans le cas du réactif de Fenton, l'irradiation avec une lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm (UV et lumière visible) permet d'améliorer les vitesses d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photo induite du fer ferreux [25,26] et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire. Cette dernière conduit à la production de radicaux hydroxyles sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :



Pour mieux expliquer ce mécanisme, Barb *et coll.* ont proposé une séquence de réactions :





Pour des valeurs initiales du rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  faibles, les étapes I.21 et I.27 sont prépondérantes. Lorsque ce rapport augmente, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  pour réagir avec  $HO\cdot$  (réactions I.26 et I.27). Avec un rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  encore plus élevé, c'est à dire lorsque le peroxyde d'hydrogène se trouve en excès, les réactions de  $HO_2\cdot$ .

## I.5. Conclusion

On peut conclure que les colorants textiles synthétiques représentent un groupe important de substances organiques susceptibles d'avoir des effets indésirables sur l'environnement ; en outre, certains d'entre eux peuvent présenter des risques pour les utilisateurs. Le point principal qui doit être souligné est la prise de conscience des fabricants et des utilités de ce type des composés, dans le sens de s'attaquer au problème à la source.

Ce chapitre à montrer que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieux aqueux pour le traitement des composés organiques. Les pouvoir oxydant élevé en font des oxydants puissants très réactifs pour la plupart des espèces chimiques.

On peut avoir les radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) à partir des POA qui permettent 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 tel que 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  $Fe^{3+}$  ajout en début de traitement. La modification de la réaction Fenton va certainement améliorer la cinétique et le rendement de dégradation du bleu de méthylène.



**Chapitre II:  
Matériels et  
méthodes**

### Introduction

Ce chapitre présente les procédures expérimentales, les produits chimiques, les méthodes analytiques ainsi que les différents appareillages utilisés au cours de ce travail.

### II.1. Matériel et produits utilisés

Dans ce travail, nous allons voir les produits et matériels utilisés pour la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (BM).

#### II.1.1. Verrerie et petit matériel

- Fiole de 1000 ml (2)
- Fiole de 250ml (5)
- Becher de 500 ml forme haute (2)
- Pipette de pasteur (4)
- Agitateur magnétique avec barreaux (1)
- Le spectrophotomètre (UV-Visible)
- pH-mètre

#### II.1.2. Produits utilisés

Les produits utilisés sont de qualité analytique et de marque LABOSI

- Colorant bleu de méthylène.
- Le sulfate de fer heptahydraté.
- L'eau oxygénée 10 v/v.
- L'acide sulfurique concentré.
- L'acide éthyle diamine tétra acétique (EDTA).



*Figure II.1* : Produits utilisés.

### II.1.3. Préparation de la solution et des solutions filles de colorant BM

La solution mère du B.M de concentration  $30 \text{ mg L}^{-1}$  a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. 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 B.M au cours de temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.

Tous les échantillons traités et non traités ont été conservés.

Tous les réactifs chimiques étaient de qualité analytique.

#### Dispositif expérimental

Pour la réalisation des expériences de RF et RFM, un réacteur à l'échelle du laboratoire, en batch, a été utilisé. Ce réacteur se compose d'un bécher en borosilicate de 250 ml forme haute et d'un agitateur magnétique pour l'homogénéisation de la solution. De plus, le réacteur est équipé d'un pH-mètre (Hanna, HI 3221).



*Figure II.2* : Dispositif expérimental.

#### Procédure expérimentale

Dans un premier temps, le réacteur a été rempli avec la solution non traitée (200 mL) contenant le colorant azoïque BM, ensuite sous agitation constante, le pH de la solution a été ajusté et le colorant azoïque. Ensuite, le réactif  $\text{Fe}^{2+}$  a été ajouté et pour démarrer la réaction,

l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été ajouté, tous deux selon des valeurs préétablies. De plus, les réactions ont été effectuées à température ambiante ( $\sim 22-27^\circ\text{C}$ ).

Durant la dégradation du colorant, des prélèvements sont faits pour être analysés par spectroscopie UV visible à l'aide d'une pipette.

Les conditions opératoires du réacteur telles que les concentrations des réactifs  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ont été obtenues après des tests préliminaires. En se basant sur les recherches récentes qui confirment la meilleure efficacité catalytique de l'ion fer dans des pH autour de 2,8-3,6, le pH de la solution a été maintenu à environ 3.

Après avoir déterminé ces valeurs, l'influence de ces conditions opératoires a été étudiée.

Pour la réaction de Fenton modifiée, le complexant Fe-EDTA a été préparé dans un rapport 1:1-10. Pour ces réactions, le pH naturel de la solution ( $\sim 6,5$ ) a été maintenu en permanence.



*Figure II.3* : Préparation de la solution mère et des solutions filles de bleu de méthylène.

## II.2. Méthodes d'analyse

### II.2.1. pH-mètre



*Figure II.4* : pH-mètre avec statif de marque HANNA.

### II.2.3. Spectrophotomètre UV visible

Le spectrophotomètre (UV-Visible) Shimadzu UVmini-1240:



Figure II.5 : Spectrophotomètre UV visible 1240 de Shimadzu.

### Principe

L'absorption UV-Visible, appelée aussi "Colorimétrie" est une technique d'analyse quantitative de molécules capable d'absorber de l'énergie dans le domaine UV-Visible, c'est à dire entre 190 et 900 nm.

Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté appelé chromophore avec la lumière. Les chromophores, ce sont des groups d'atomes liés dans une molécule qui sont responsables de pics d'absorption importants dans l'ultraviolet ou le visible.

Le schéma de la figure II.5 représente un spectrophotomètre VU-visible à simple faisceau. Une seule cuve sert de solvant et l'échantillon, cette cuve est placée sur le trajet optique d'un rayonnement monochromatique. Un signal d'absorption relative (par rapport à la référence) appelé densité optique est mesuré.

Pour les dosages en spectroscopie UV-visible, il est nécessaire de réaliser préalablement une expérience qui consiste à mesurer la densité optique (D.O) ou l'absorbance (A) d'une série de solutions de concentrations précises et de tracer la droite d'étalonnage  $A = f(C)$  servant à déterminer les concentration **C** des solutions inconnues à partir des mesures de l'absorbance (A) [34].

Les solutions dosées en U.V-visible suivent la loi de BEER-LAMBERT dans le domaine des faibles concentrations :

$$A = \epsilon LC$$

On définit l'absorbance (A) d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I$$

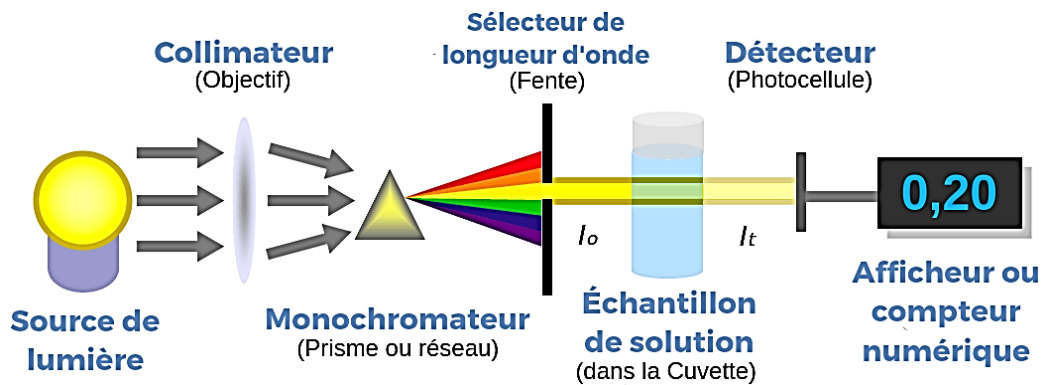
$I_0$  : Intensité du faisceau après traversée de la cellule de référence.

$I$  : Intensité du faisceau après traversée de la cellule de mesure.

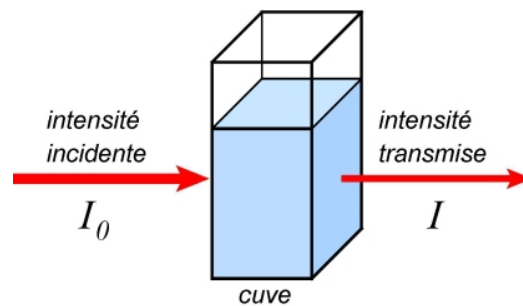
$C$  : Concentration en soluté de la solution dosé (mg/l).

$L$  : Longueur du chemin optique (cm).

$\epsilon$  : Coefficient d'adsorption molaire (cm<sup>-1</sup> .mol<sup>-1</sup>).



**Figure II.6** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV visible à simple faisceau. Ainsi, le spectrophotomètre analyse la relation entre l'intensité incidente et l'intensité transmise.



**Figure II.7** : Schéma de la cellule d'un spectrophotomètre UV visible.



**Chapitre III:  
synthèse, résultats  
et discussion**



## Introduction

L'une des limites du procédé classique de Fenton est la nécessité de travailler dans un milieu acide, pH inférieure à 3. Par conséquent la recherche est donc en train de mettre au point des méthodes capables d'obtenir des résultats similaires, voire meilleurs, à des valeurs de pH proche de la neutralité. Parmi les modifications qui ont été essayées dans le cadre de ces méthodes, on peut citer la formation de complexes organométalliques, qui permettent d'homogénéiser le traitement. Notre étude porte sur l'utilisation de l'EDTA comme complexant [35-42].

Ainsi dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'oxydation du colorant (Bleu de méthylène) par le procédé Fenton classique et le procédé Fenton modifié par un chélateur qui est l'EDTA.

Pour commencer, nous allons donner la procédure expérimentale utilisée pour la préparation des solutions, l'étalonnage de l'appareil UV visible ainsi que la procédure de la dégradation en réacteur discontinu.

### III.1. Préparation des solutions de colorant.

Un litre d'une solution mère du colorant bleu de méthylène (BM) à 30 mg/L a été préparé en dissolvant le BM dans de l'eau distillée. La solution ainsi préparée est mise en agitation pendant une heure.

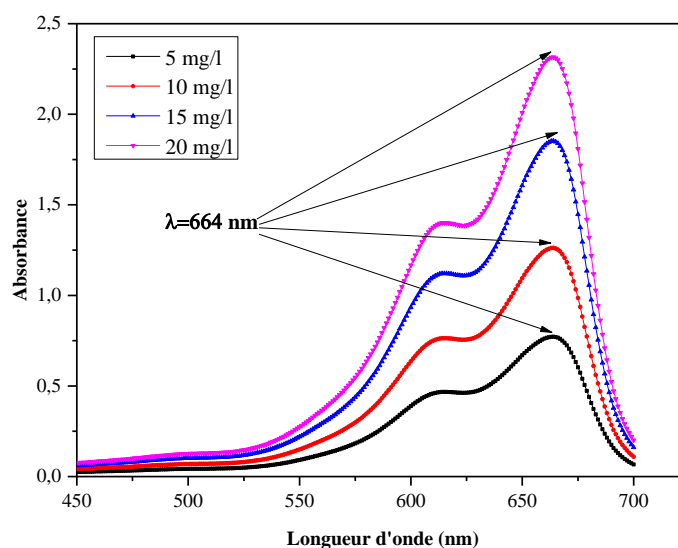
A partir de la solution mère, quatre solutions filles ont été préparées par simple dilution de la solution mère dans de l'eau distillée, les quatre solutions préparées sont: 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L et 25 mg/L.



*Figure III.1* : La série de solutions à différentes concentrations (de 5 à 25 mg/L).

### III.2. Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale

Les spectres d'absorbance des quatre solutions filles de BM (5 à 25 mg/L) ont été tracés dans une plage de longueur allant de 450 et 750 nm. Le maximum d'absorbance observé pour les différentes solutions est de 664 nm (Figure III.2). Il est à noter qu'à chaque concentration de BM correspond une absorbance ce qui va nous permettre de tracer la droite d'étalonnage de notre colorant par spectroscopie UV visible. La longueur d'onde maximale pour les quatre solutions est  $\lambda = 664$  nm.



*Figure III.2* : Spectre d'absorbance des différentes solutions de bleu de méthylène en fonction de la concentration.

### III.3. Etablissement de la droite d'étalonnage du colorant BM

Avant de commencer les essais de dégradation du colorant et étudier la cinétique, une courbe d'étalonnage a été réalisée à partir d'une solution mère du colorant BM.

Les absorbances des quatre solutions ont été mesurées à la longueur d'onde maximale  $\lambda = 664$  nm. La figure III.3 représente la courbe d'étalonnage de MB.

Pour la droite d'étalonnage, nous avons obtenu un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,99548$ .

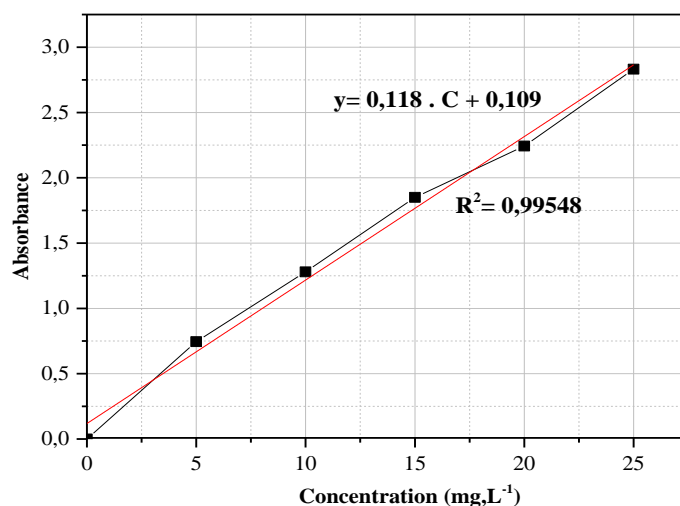


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.

#### III.4. Démarche expérimentale pour le procédé Fenton

Pour les procédés d'oxydation avancés, le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

Le pH de la solution du bleu de méthylène est ajusté entre 2 et 3 en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Par la suite le sulfate de fer est introduit. Le mélange préparé est mis en agitation pour dissoudre le sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution.

Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation. La figure III.4 représente le schéma du réacteur catalytique utilisé.

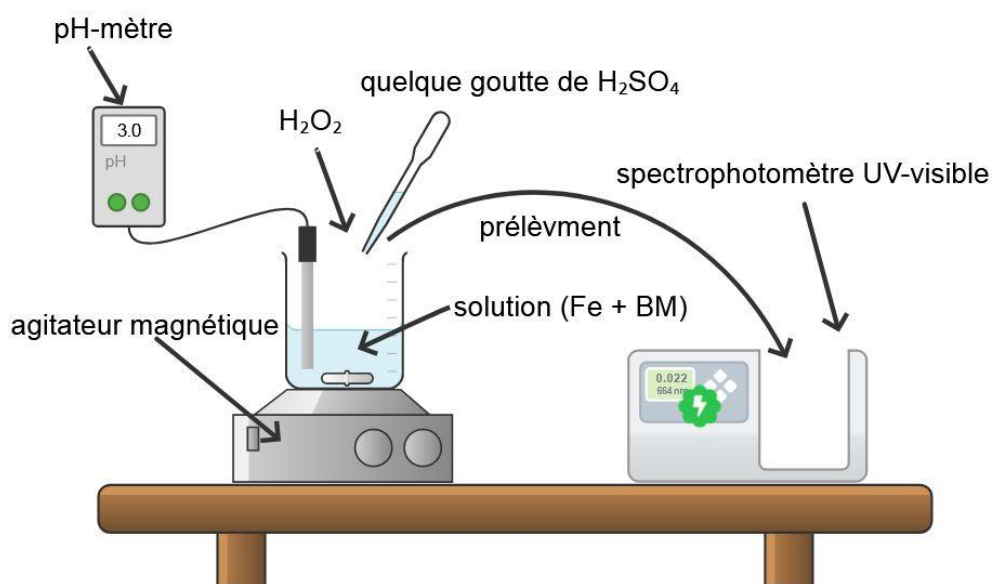


Figure III.4.: Schéma du réacteur catalytique utilisé.

Le processus de dégradation a été réalisé dans un récipient à compartiment unique d'une capacité de 250 ml et contenant au total 200 ml de solution de colorant.

Après l'ajout de tous les réactifs, le mélange est laissé sous agitation.

Des aliquotes (1,5 ml) ont été prélevées chaque 5 minutes jusqu'à dégradation totale du colorant. La mesure de l'absorbance a été effectuée dans un spectrophotomètre UV-Vis à  $\lambda = 664$  nm. Il convient de mentionner que toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ( $\pm 27$  °C). Pour l'analyse du contrôle de la réduction spectrale ( $\lambda = 664$  nm) dans toutes les expériences, l'équation III.1 a été utilisée pour déterminer le rendement d'élimination de la couleur [42].

$$\delta = \text{Ln} \frac{[C_o - C_t]}{[C_o]} \cdot 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec  $C_o =$  Absorbance initiale à  $t = 0$

$C_t =$  Absorbance au temps  $t$

#### III.4.1. Détermination de la constante de vitesse apparente

Dans le but de mieux comprendre le phénomène de dégradation catalytique du bleu de méthylène, et connaître l'ordre de la réaction de dégradation nous nous sommes inspirés de la littérature qui explique que la cinétique du phénomène de dégradation de nombreux polluants organiques obéit à une cinétique de réaction d'ordre 1 [43-45].

Sachant que les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs et extrêmement réactifs sur les composés organiques et sont, par conséquent non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils sont de très courte durée de vie. Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'hydroxylation des colorants peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.



$$V = - \frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{colorant})} [\text{colorant}] [\text{HO}^\bullet] = k_{\text{app}(\text{colorant})} [\text{colorant}] \quad (\text{III.2})$$

Avec  $k_{\text{app}(\text{colorant})} = k_{\text{abs}(\text{colorant})} [\text{HO}^\bullet]$

L'intégration de l'équation III.2 donne :

$$\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = k_{\text{app}(\text{colorant})} t \quad (\text{III.3})$$

Ainsi, le graphe  $\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = f(t)$  permet de déterminer les constantes de

vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du colorant par les radicaux hydroxyles (Equation III.3) [43-45].

### III.5. Etude de la cinétique de dégradation du BM par le procédé Fenton classique

#### III.5.1. Stabilité du bleu de méthylène en fonction du pH

Pour vérifier la stabilité de notre colorant en fonction du pH, nous avons utilisé quatre solutions de colorant pour lesquelles nous avons ajusté le pH en ajoutant l'acide sulfurique dilué (1N) ou la soude caustique (1N) (pH = 1.4, pH = 2.8, pH = 5.3, pH = 7.6). Les spectres d'absorbance du BM ont été tracés dans la gamme des longueurs d'onde allant de 400 et 800 nm.

On peut noter que quel que soit pH de notre colorant, les spectres présentent une absorbance maximale unique à 664 nm (figure III.5) [46-52].

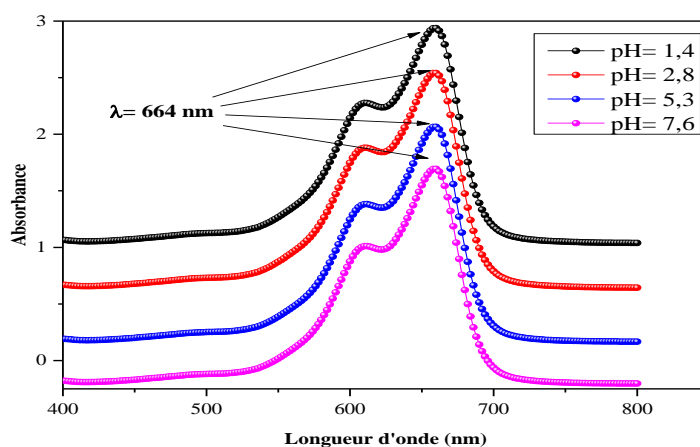


Figure III.5 : Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du pH.

#### III.5.2. Effet du pH sur la cinétique de dégradation du BM

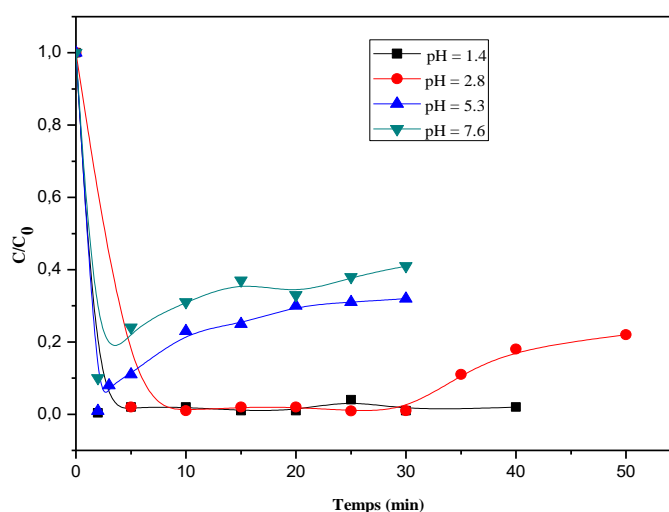
Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dépend du pH du milieu. Ainsi, nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. La cinétique de dégradation du colorant BM en utilisant le réactif de Fenton a été étudiée à pH 3, 5 et 7. Les courbes de dégradation du colorant BM sont représentées sur la figure III.6.

L'augmentation des valeurs du pH provoque la diminution des valeurs des constantes cinétiques apparentes de dégradation du BM. Ce résultat pourrait être attribué à une

diminution dans la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . En effet, le pH de la solution contrôle la production de ces espèces réactives de l'oxygène [52].

La diminution du pourcentage d'élimination en fonction du pH pourrait s'expliquer comme suit :

- Lorsque le pH de la solution augmente, la précipitation des ions de fer sous forme de complexes d'hydroxyde est favorisée, diminuant ainsi la décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour former les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,
- Pour un  $\text{pH} > 3$ , le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  tout en perdant ses capacités [53-55].



**Figure III.6 :** Dégradation du colorant BM par le réactif de Fenton à différents pH du milieu.  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}] = 16$  et  $[\text{BM}] = 6 \text{ mg/L}$ , Température ambiante.

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes de dégradation du BM par le procédé Fenton et pour différents pH sont reportées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1:** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de pH.

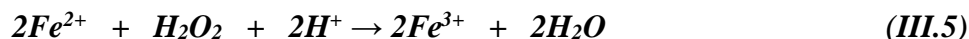
pH	Rendement (%)	$K_{app} (\text{min}^{-1})$
1.4	99,6	$1,35 \cdot 10^{-2}$
2.8	99,06	$8,36 \cdot 10^{-2}$
5.3	99,06	$2,05 \cdot 10^{-2}$
7.6	89,16	$5,72 \cdot 10^{-3}$

Pour les valeurs de pH supérieur à 5,3, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,8 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [53-60] :

- 1) Formation de complexes ferreux (Equation I.5),
- 2) Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des  $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



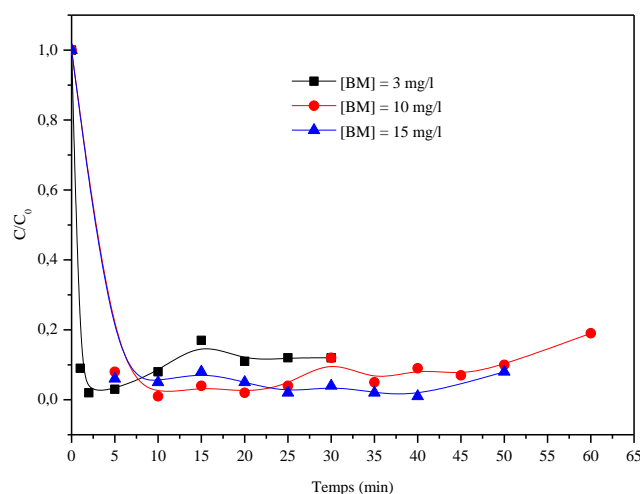
- 3) Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :



Le pH optimal dans notre cas est de 2,8

### III.5.3 Effet de la concentration initiale des colorants

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du procédé de Fenton. Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène (BM) de 3 à 15 mg/L, en fixant les autres paramètres (pH = 3,  $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] = 5$  et à température ambiante). Les résultats représentés sur la figure III.7 montrent que le processus de dégradation du colorant est nettement ralenti lorsque sa concentration initiale augmente. Le tableau III.2 résume les constantes cinétiques apparentes par le procédé de Fenton relatif à la dégradation du BM. Ces résultats montrent clairement que la constante de vitesse de dégradation du colorant est inversement proportionnelle à sa concentration initiale. Le radical hydroxyle est l'élément principal responsable de la dégradation du colorant.



**Figure III.7 :** Dégradation du colorant BM par le procédé Fenton classique à différentes concentration initiales  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mM}$ , pH = 3, Température ambiante.

D'après les courbes de dégradation du BM présentées sur la figure III.7 nous avons pu constater que l'efficacité du procédé Fenton diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant [61].

Les résultats montrent bien l'influence de la concentration initiale en colorant sur l'oxydation de la molécule de BM. La constante de vitesse apparente de dégradation du BM est presque dix fois (exactement 9,75 fois) plus faible pour une concentration initiale cinq fois plus grande. (De 3 à 15 mg/L). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure et le tableau suivant :

**Tableau III.2:** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé fenton en fonction de sa concentration.

[BM] (mg/L)	Rendement (%)	Kapp (min <sup>-1</sup> )
3	99,3	8,88 10 <sup>-2</sup>
10	98,7	8,57 10 <sup>-2</sup>
15	97,7	8,3 10 <sup>-3</sup>

On constate que la dégradation du bleu de méthylène en solution de 3 mg/l est plus rapide par rapport que celle de 10 mg/L et 15 mg /L. Avec des rendements respectivement 99.3 % (3 mg/L), 98.7 % (10 mg/L) et 97.7 % (15mg/L) . Ceci est confirmé par les valeurs des constantes cinétiques apparentes. Cela signifie que lorsque la concentration en BM est faible, le rendement de dégradation est élevé car l'augmentation de la concentration de BM augmente le nombre des molécules à dégrader pour un même nombre de radical hydroxyle OH<sup>•</sup> [62,63].

#### III.5.4. Effet de la concentration de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

La concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un facteur important dans le procédé Fenton il influe de manière significative la cinétique de la réaction puisque le nombre des radicaux OH<sup>•</sup> générées dans la réaction fenton est directement lié à la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

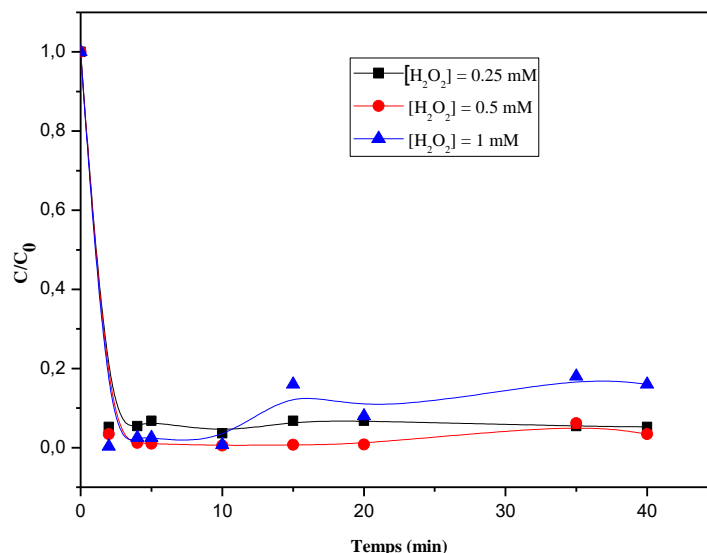
Afin d'étudier l'effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la décomposition de BM par le procédé Fenton, nous avons fait varier les concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme suit (0.25 ; 0.5 ; 1 mM ) en fixant les autres paramètres [BM] = 30 mg/l , [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM , pH = 3 et à température ambiante [63].

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8 et le tableau III.3.

Les taux de dégradation obtenus pour les différents échantillons, à différents moments, après le début de la réaction de Fenton, ont été calculés.



La comparaison des vitesses de dégradation obtenues avec les différentes quantités de peroxyde d'hydrogène utilisés a permis de constater qu'elles se maintenaient sans grande oscillation dans les différents volumes.



**Figure III.8 :** Effet de la concentration en [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.

D'après la figure III.8, on constate que la dégradation du Bleu de méthylène en solution pour [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 mM est plus rapide par rapport à celle de à 0,25 mM et dans 0,5 mM. Les rendements sont respectivement 84 % (1mM), 96,6 % (0,5 mM) et 94,8 % (0,25mM) [64,65].

L'augmentation graduelle de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) nécessaire à l'oxydation de colorant pour atteindre une valeur optimale de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mM.

Lorsque la concentration de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] dépasse la valeur optimale le rendement de dégradation diminue en raison de l'effet de structure des radicaux hydroxyles. En effet l'excès de la [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] réagit avec OH<sup>-</sup> ce qui réduit cette espèce (OH<sup>•</sup>) disponible pour la dégradation de BM [66].

La concentration molaire optimale pour l'eau oxygénée est égale à 0,25 mM.

**Tableau III.3 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de  $[H_2O_2]$ .

$[H_2O_2]$ mM	Rendement (%)	$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )
0.25	94,8	$8,33 \cdot 10^{-2}$
0.5	96,6	$7,45 \cdot 10^{-2}$
1	84	$3,86 \cdot 10^{-2}$

Pour une concentration en  $H_2O_2$  quadruplée, la constante de vitesse apparente est divisée par 2.

### III.5.5. Effet de la concentration $[Fe^{2+}]$ :

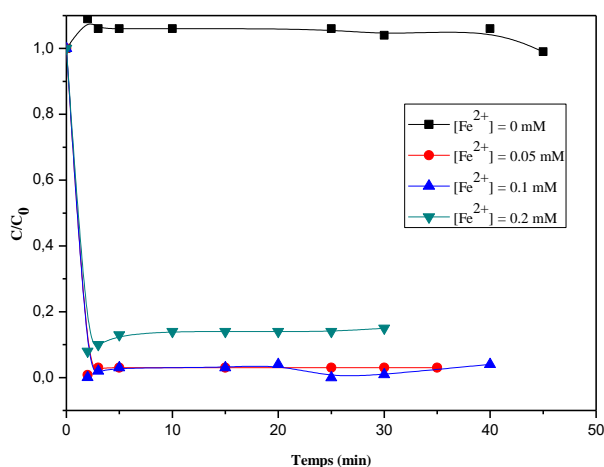
L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de  $[Fe^{2+}]$  comme suit [0 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.2 mM].

Les conditions opératoires  $[H_2O_2] = 0.5$  mM,  $[BM] = 10$  mg/l,  $pH = 3$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9 et le tableau III.4.

On peut constater d'après les résultats que lorsque la concentration des ions ferreux augmente à 0,2 mM, le rendement diminue et la constante cinétique apparente est divisée par 2, ceci est probablement dû au fait que formation de plus grandes quantités de  $O_2H^\bullet$  ainsi que d'éventuelles réactions intermédiaires.

La valeur optimale pour la concentration des ions ferreux est  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM avec un rendement de 96 % et une constante cinétique apparente de  $8,29 \cdot 10^{-2} min^{-1}$ .



**Figure III.9 :** Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

**Tableau III.4 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	Rendement (%)	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
0	0.9	Nulle
0.05	97	$8.09 \cdot 10^{-2}$
0.1	96	$8.29 \cdot 10^{-2}$
0.2	85	$4.09 \cdot 10^{-2}$

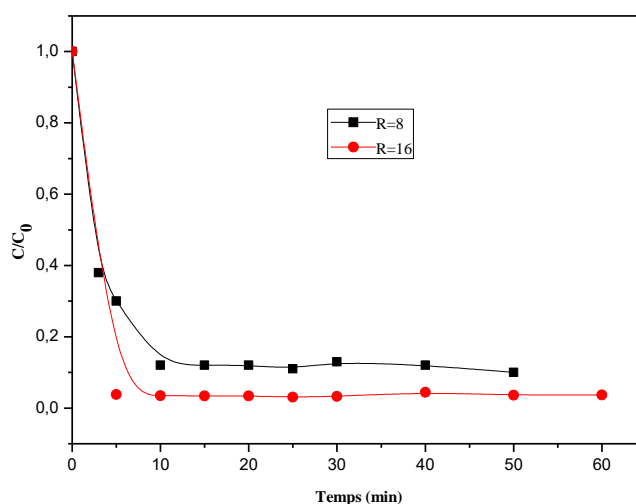
### III.5.6. Effet du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation du BM

D'après la figure III.10, on constate que la dégradation du Bleu de méthylène en solution de  $R = 16$  en Bleu de méthylène est plus rapide par rapport à celle de  $R = 8$ , Avec des rendements respectivement 96,3 % ( $R = 16$ ) et 90 % ( $R = 8$ ) [52].

Avec un faible rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , seuls les réactions III.6 et III.7 sont prépondérantes.



Avec l'augmentation de ce rapport, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre l'ion fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pour réagir avec les radicaux hydroxyle, Ainsi, l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de dégradation mais a Forte Dose en réactifs peut piéger les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  [53].



**Figure III.10:** Effet de rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

**Tableau III.5** : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ .

$R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Rendement (%)	$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )
8	90	$8,12 \cdot 10^{-2}$
16	96,3	$8,54 \cdot 10^{-2}$

D'après la figure III.10, on constate que la dégradation du Bleu de méthylène en solution avec des rapports  $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  allant de 8 à 16 montrent que pour  $R = 16$  la cinétique est plus rapide ( $K = 8,64 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) par rapport à celle dans  $R = 8$  ( $K = 8,12 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) [54].

Ainsi, le rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  est un paramètre très important dans le procédé Fenton.

Ce fait est toujours attribué à la participation importante des radicaux  $OH^\bullet$ .

On remarque que la vitesse de dégradation est proportionnelle au rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ . Ce résultat confirme la dépendance des constantes de vitesse apparentes de réaction de la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite dans le milieu réactionnel. En effet, plus la quantité du peroxyde d'hydrogène introduite est élevée plus la production des radicaux hydroxyles est importante [55].

Le rapport optimal  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  est égal à 16.

### III.6. Etude de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton modifié par l'EDTA

Le phénomène de chélation est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur, et un cation métallique. Il existe des chélatants faibles, qui forment des complexes faibles et instables, et des chélatants forts, tel que l'EDTA, qui peut former des complexes extrêmement stables [50].

La nécessité de travailler dans des conditions acides (pH environ 3,0) est indispensable, sinon la production effective de  $OH^\bullet$  est négativement affectée et/ou la précipitation du fer sous forme d'oxyhydroxydes est provoquée. L'ajout d'un agent chélatant le fer permet au procédé d'être modifié en raison de la formation du complexe chélateur-métal, qui maintient le fer soluble dans une plus large gamme de valeurs de pH [57]. L'agent chélateur utilisé est l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), qui se distingue par son efficacité dans la chélation du fer et, par conséquent, ce complexe EDTA- $Fe^{2+}$  a été utilisé comme catalyseur dans le procédé Fenton modifié [51-55].

Le complexe tel que l'EDTA-Fe<sup>2+</sup> est un catalyseur efficace pour la génération des radicaux hydroxyles. La structure moléculaire du complexe EDTA-Fe<sup>2+</sup> est représentée par la figure III.11.

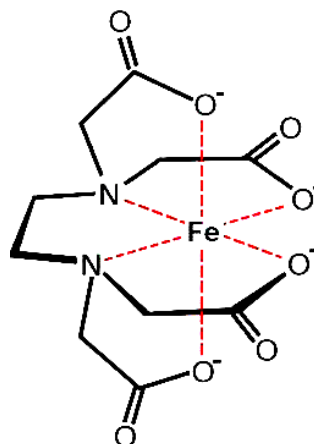


Figure III.11 : Représentation du complexe EDTA-Fe<sup>2+</sup>

### III.6.1. Effet du rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>] sur la cinétique de dégradation du BM par le procédé Fenton modifié par l'EDTA à pH=7

#### a) Concentration initiale en BM= 5 mg/L

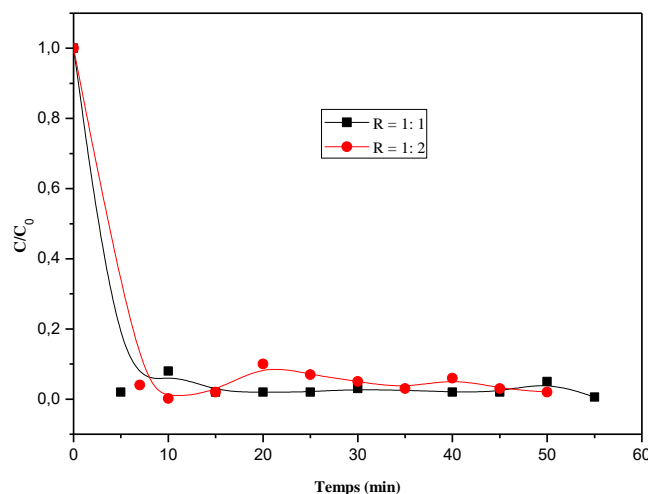


Figure III.12 : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>] , [BM] = 5 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,47mM, pH = 7, Température ambiante.

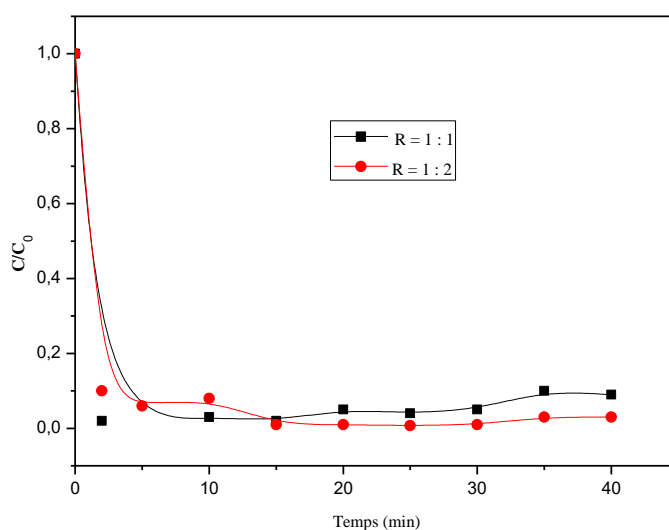
**Tableau III.6 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

$[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$	Rendements (%)	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$
1:1	99.4	$9,13 \cdot 10^{-2}$
1:2	99.8	$8,24 \cdot 10^{-2}$

Pour la concentration de 5 mg/L de bleu de méthylène, nous pouvons remarquer que lorsque le rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue.

L'explication que nous pouvons donner, c'est que lorsque la quantité de l'EDTA est plus importante par rapport aux ions ferreux, à pH élevé les ions ferreux précipitent en ions ferriques.

#### b) Concentration initiale en BM= 10 mg/L



**Figure III.13:** Courbes de dégradation du BM à différents rapports  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 10 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,47 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7$ , Température ambiante.

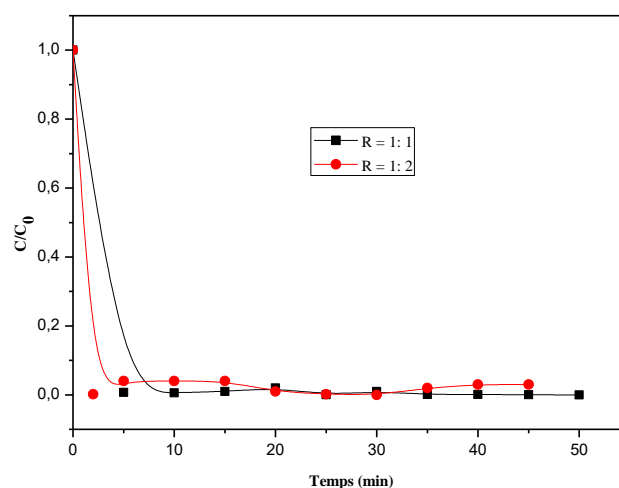
**Tableau III.7 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM]= 10 mg/L pH= 7.

[EDTA]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	Kapp (min <sup>-1</sup> )
1:1	97.7	8,69.10 <sup>-2</sup>
1:2	99.3	7,43 .10 <sup>-2</sup>

Pour une concentration de bleu de méthylène de 10 mg/L et d'après les résultats expérimentaux, nous pouvons remarquer que lorsque le rapport [EDTA]/ [Fe<sup>2+</sup>] augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue.

L'explication que nous pouvons donner, c'est que lorsque la quantité de l'EDTA est plus importante par rapport aux ions ferreux, on assiste à un empoisonnement des radicaux hydroxyles.

**c) Concentration initiale en BM= 20 mg/L.**



**Figure III. 14:** Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 20 mg/l, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,47 mM, pH = 7, Température ambiante.

**Tableau III.8 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM]= 20 mg/L, pH = 7.

[EDTA]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	K app (min <sup>-1</sup> )
1:1	100	7.75 .10 <sup>-2</sup>
1:2	100	7,04 .10 <sup>-2</sup>

Pour une concentration de bleu de méthylène de 20 mg/L , nous pouvons remarquer que lorsque le rapport  $[EDTA]/ [Fe^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent augment aussi mais pas aussi rapidement que pour les concentrations 5 et 10 mg/L.

L'explication que nous pouvons donner, c'est que lorsque la quantité de l'EDTA est plus importante par rapport aux ions ferreux précipitent en ions ferriques.

### III.6.2. Effet du rapport $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation du BM par le procédé Fenton modifié par l'EDTA à pH=5.

#### a) Concentration initiale en BM = 5 mg/L

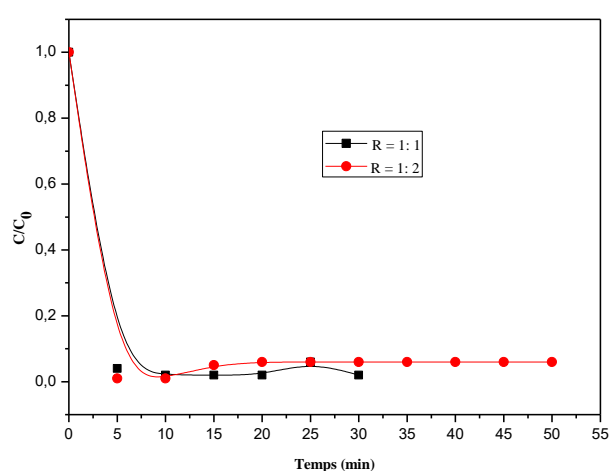


Figure III.15: Courbes de dégradation du BM à différents rapports  $[EDTA]/[Fe^{2+}]$  ,  $[BM] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$  ,  $[H_2O_2] = 1,47 \text{ mM}$ ,  $pH = 5$ , Température ambiante.

Tableau III.9 : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport  $[EDTA]/[Fe^{2+}]$ ,  $[BM]= 5 \text{ mg/L}$ ,  $pH= 5$ .

$[EDTA]/ [Fe^{2+}]$	Rendements (%)	K app ( $\text{min}^{-1}$ )
1:1	98	$8,06. 10^{-2}$
1:2	98.6	$7,42. 10^{-2}$

Pour la concentration de 5 mg/L et un pH de 5, nous constatons une légère diminution du rendement et des constantes cinétiques apparentes par rapport au  $pH = 7$ .

Lorsque le rapport  $[EDTA]/ [Fe^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue. L'explication que nous pouvons donner, c'est que le pH joue un très grand rôle dans la stabilité du complexe.



b) Concentration initiale en BM = 10 mg/L

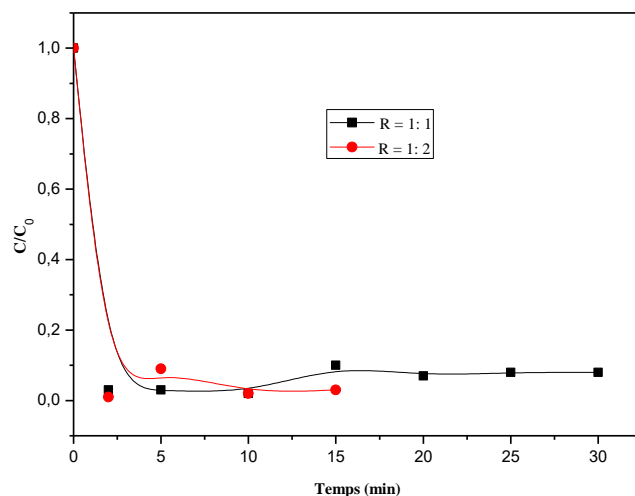


Figure III.16: Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 10 mg/l, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,47 mM, pH = 5, Température ambiante.

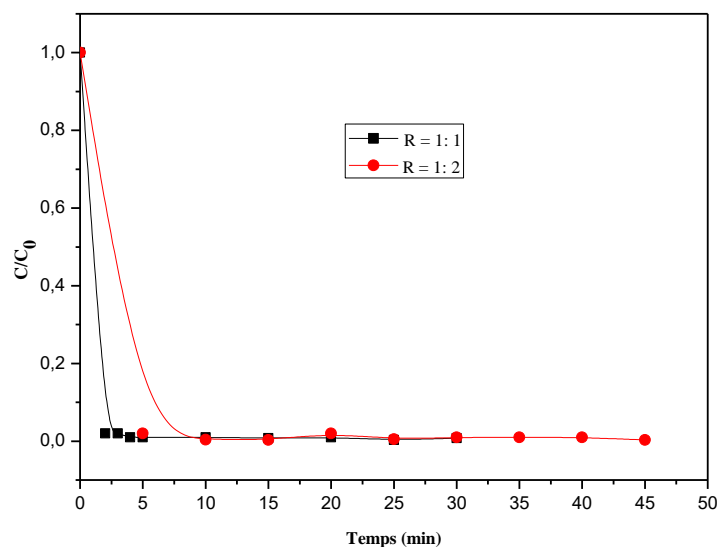
Tableau III.10 : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM]= 10 mg/L, pH= 5.

[EDTA]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	K app (min <sup>-1</sup> )
1:1	97.4	7,29 . 10 <sup>-2</sup>
1:2	98.3	7.09. 10 <sup>-2</sup>

Pour la concentration de 10 mg/L et un pH de 5, nous constatons une légère diminution du rendement et des constantes cinétiques apparentes par rapport au pH= 5 et [BM] = 5 mg/L

Lorsque le rapport [EDTA]/ [Fe<sup>2+</sup>] augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue. L'explication que nous pouvons donner, c'est que le pH joue un très grand rôle dans la stabilité du complexe.

## c) Concentration initiale en BM = 20 mg/L



**Figure III.17:** Courbes de dégradation du BM à différents rapports  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,47 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 5$ , Température ambiante.

**Tableau III.11 :** Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

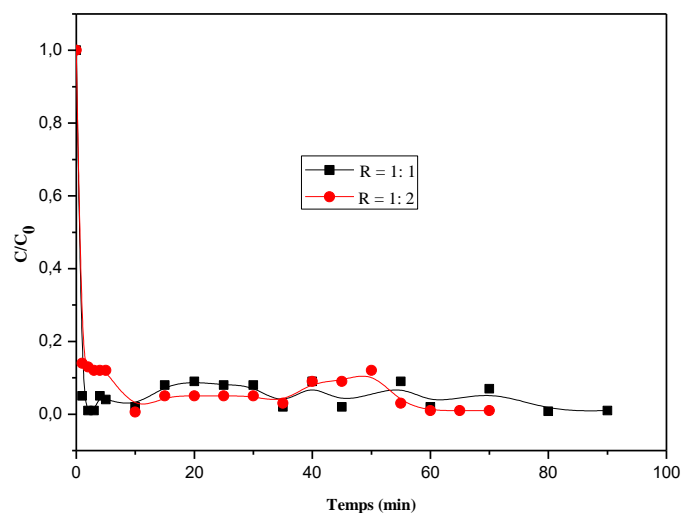
$[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$	Rendements (%)	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$
1:1	99.7	$8,13 \cdot 10^{-2}$
1:2	99.7	$7,72 \cdot 10^{-2}$

Pour la concentration de 20 mg/L et un pH de 5, nous constatons une légère diminution du rendement et des constantes cinétiques apparentes par rapport au pH= 5 et  $[\text{BM}] = 5 \text{ mg/L}$  et 10 mg/L

Lorsque le rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue et on assiste à une inhibition de la production des radicaux hydroxyles.

### III.6.3. Effet du rapport $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation du BM par le procédé Fenton modifié par l'EDTA à pH=2

#### a) Concentration initiale en BM = 5 mg/L



**Figure III.18** : Courbes de dégradation du BM à différents rapports  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,47 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ , Température ambiante.

**Tableau III.12** : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{BM}] = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

$[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$	Rendements (%)	K app ( $\text{min}^{-1}$ )
1:1	99.2	$8,14 \cdot 10^{-2}$
1:2	99.4	$7,74 \cdot 10^{-2}$

Pour la concentration de 5 mg/L et un pH de 2, nous constatons un rendement de 99,2 et 99,4 % et une diminution des constantes cinétiques apparentes. A notre avis et suite au diagramme de spéciation du complexe EDTA-Fe II, des espèces nouvelles se sont formées et ont influé sur la cinétique de la réaction de dégradation du BM.

Lorsque le rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue.

b) Concentration initiale en BM = 10 mg/L

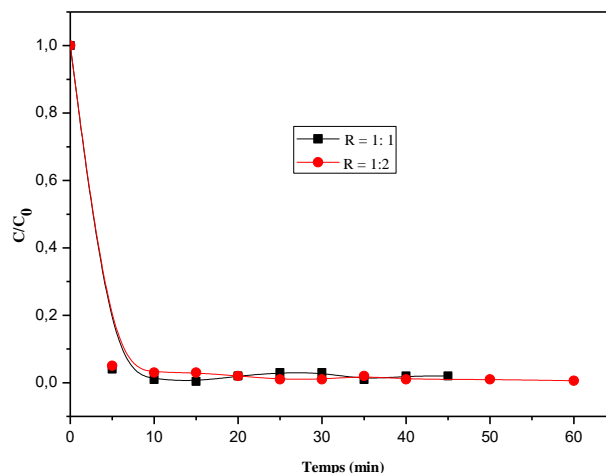


Figure III.19 : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 10 mg/l, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,47 mM, pH = 2, Température ambiante.

Tableau III.13 : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 10 mg/l, pH = 2.

[EDTA]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	K app (min <sup>-1</sup> )
1:1	99.8	8,00 . 10 <sup>-2</sup>
1:2	99.4	7.34. 10 <sup>-2</sup>

Pour la concentration de 10 mg/L et un pH de 2, nous constatons un rendement de 99,8 et 99,4 % et une diminution des constantes cinétiques apparentes. A notre et suite au diagramme de spéciation du complexe EDTA-Fe II, des espèces nouvelles se sont formées et ont influée sur la cinétique de la réaction de dégradation du BM.

c) Concentration initiale en BM = 20 mg/L

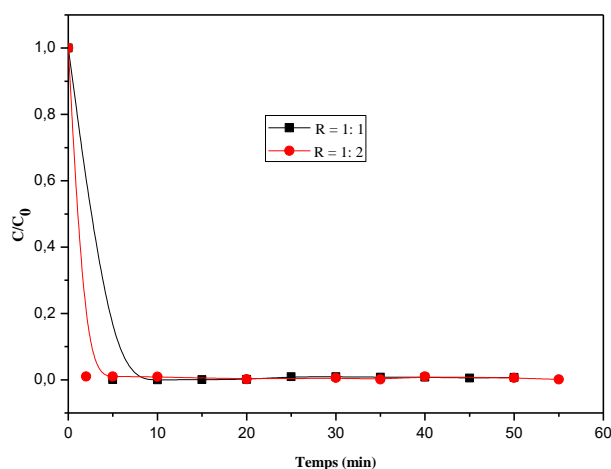


Figure III.20 : Courbes de dégradation du BM à différents rapports [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 20 mg/l, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,47 mM, pH = 2, Température ambiante.

Tableau III.14 : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>], [BM] = 20 mg/l, pH = 2.

[EDTA]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	K app (min <sup>-1</sup> )
1:1	100	8,28. 10 <sup>-2</sup>
1:2	99,9	6,24. 10 <sup>-2</sup>

Pour la concentration de 20 mg/L et un pH de 2, nous constatons un rendement de 100 et 99,9 % et une diminution des constantes cinétiques apparentes. Suite au diagramme de spéciation du complexe EDTA-Fe II, des espèces nouvelles se sont formées et ont influé sur la cinétique de la réaction de dégradation du BM. Lorsque le rapport [EDTA]/ [Fe<sup>2+</sup>] augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent diminue.

On peut conclure que le pH neutre est très favorable à la dégradation du BM par le procédé Fenton modifié par l'EDTA. La vitesse de dégradation se produit à une vitesse plus élevée lorsque le rapport de chélation est de 1:1.

### III.6.4. Effet de l'eau oxygénée sur la cinétique de dégradation par le procédé Fenton modifié par l'EDTA à pH= 7

Pour essayer de mieux comprendre ce qui se passe à pH = 7, nous avons éliminé et nous avons fait varier le rapport [EDTA]/[Fe<sup>2+</sup>] de R= 0,093 à 0,279

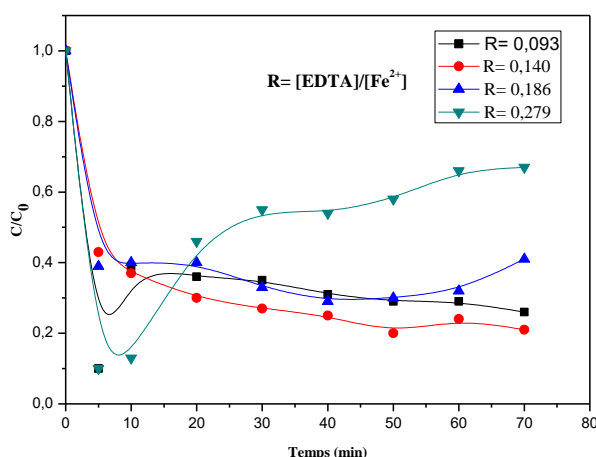


Figure III.21 : Courbes de dégradation du BM à différentes concentrations de l'EDTA [BM] = 10 mg/l , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0 mM , [Fe<sup>2+</sup>] = 0,118 mM , pH = entre 6 et 7.

Tableau III.15 : Rendements et paramètre cinétique de dégradation du MB par le procédé Fenton modifié en fonction de la concentration de l'EDTA.

[EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ]	Rendements (%)	K app (min <sup>-1</sup> )
0,093	89.1	6,22.10 <sup>-2</sup>
0,140	79.6	6,52.10 <sup>-2</sup>
0,186	70.4	7,63.10 <sup>-2</sup>
0,279	90	7,86 10 <sup>-2</sup>

Nous remarquons que l'absence de l'eau oxygénée affecte directement le rendement de dégradation et la constante cinétique apparente comme indiqué dans le tableau III.15

Tableau III.16 : Résumé des rendements et des constantes cinétiques de la réaction de dégradation du MB par différents procédés de traitement. [BM]= 10 mg/L , pH= 7.

Traitement	K (min <sup>-1</sup> )	Rendement (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup> (Fenton classique) , pH=2,8, [BM] = 10 mg/L	8.57.10 <sup>-2</sup>	98,7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -EDTA-Fe <sup>2+</sup> (Fenton modifié) pH= 7, [BM]= 10 mg/L, [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ] = 1,2	8.69.10 <sup>-2</sup>	99,3
EDTA-Fe <sup>2+</sup> (Fenton modifié sans)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [BM] = 10 mg/L pH= 7 , [EDTA]/[Fe <sup>2+</sup> ]= 0,279	7,86 10 <sup>-2</sup>	90

**III.7. Conclusion**

Ces résultats montrent que la réaction de Fenton classique est favorisée en milieu acide pH inférieur à 3 et supérieur à 1,4 plus exactement pH égale à 2,8, car, le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux étant plus stables à un pH acide.

Par contre, A pH proche du neutre,  $H_2O_2$  est instable et peut se décomposer en oxygène et en eau et son potentiel d'oxydation diminue. Le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles diminue avec l'augmentation du pH.

Ainsi nous pouvons dire que le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton classique est  $pH = 2,8$ .

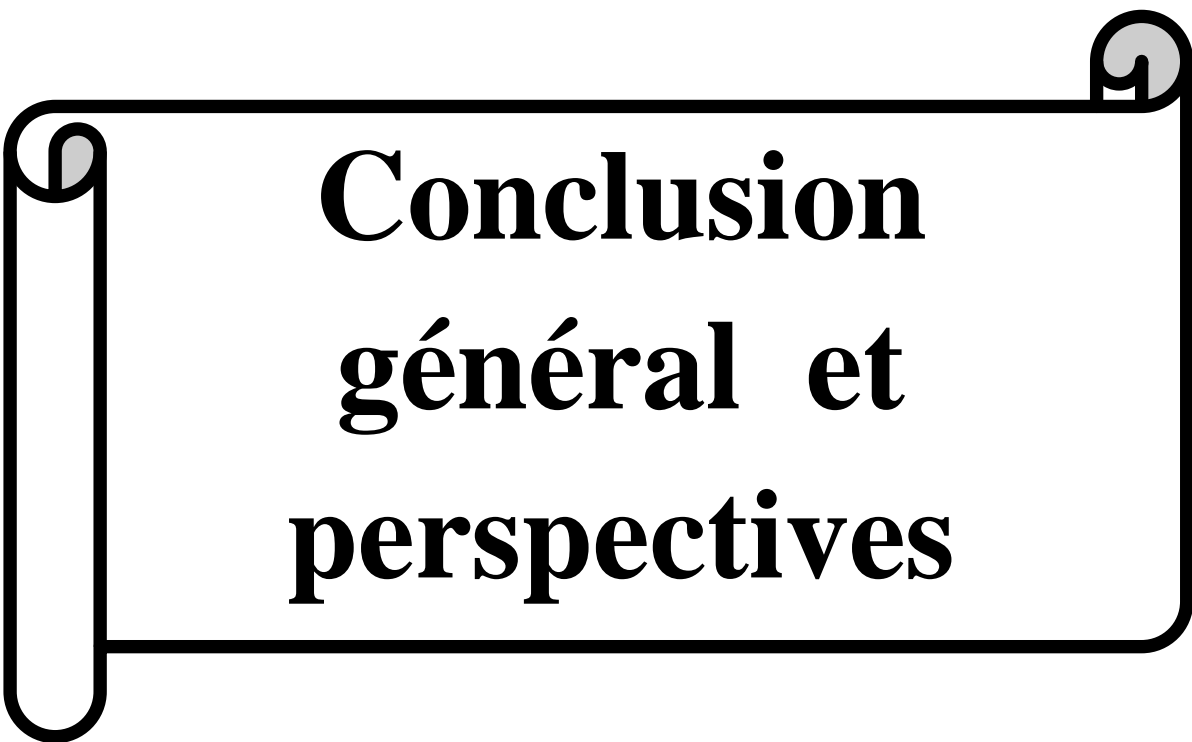
La vitesse de dégradation du BM est proportionnelle au rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ . Les variations des constantes de vitesses apparentes dépendent de la quantité de  $H_2O_2$ .

En effet, plus la quantité du peroxyde d'hydrogène introduite est élevée plus la production des radicaux hydroxyles est importante et plus la vitesse de dégradation est grande.

L'étude de la dégradation du colorant BM a mis en évidence la forte capacité de dégradation par les processus Fenton classique et Fenton modifié.

Le procédé Fenton modifié par l'EDTA donne des résultats très satisfaisants en termes de rendement de dégradation et de constante cinétique apparente.

Les résultats sont similaires à ceux du procédé classique Fenton ce qui nous fait des économies et de temps.



**Conclusion  
général et  
perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

---

### Conclusion générale

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons affirmer que le réactif de Fenton apparaît comme un procédé d'oxydation avancée intéressant pour la dégradation des solutions colorées. Toutefois, ce procédé de Fenton a des inconvénients comme la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4 ce qui consomme beaucoup d'acide et produit un rejet qui contient du fer et qu'il est impératif de neutraliser avant rejet final dans la nature. Pour pallier à cet inconvénient majeur, nous avons modifié le réactif Fenton par un chélateur qui est l'éthyle diamine tétra acétique (EDTA).

Le pH de travail est proche de la neutralité ce qui va résoudre un problème technique et économique en même temps. Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dépend du pH du milieu. Ainsi, nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Les résultats ont indiqué que le procédé Fenton fonctionnait car une efficacité de dégradation. Dans ces conditions optimales, les constantes de taux d'élimination de pseudo-premier ordre sont trouvées à partir des résultats de dégradation. Ainsi, nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que le pH optimal de dégradation est égal à 3. Pour des pH  $> 3$ , la vitesse de dégradation du BM ralentie.

Pour une concentration de bleu de méthylène de 10 mg/L et d'après les résultats expérimentaux, nous pouvons remarquer que lorsque le rapport  $[\text{EDTA}]/[\text{Fe}^{2+}]$  augmente le rendement augmente et le constant cinétique apparent augmente aussi.

L'explication que nous pouvons donner, c'est que lorsque la quantité de l'EDTA est plus importante par rapport aux ions ferreux, on est sûr que toute la quantité des ions ferreux a été complexée et que ce complexe joue le rôle de catalyseur.

Le procédé Fenton modifié par l'EDTA donne des résultats très satisfaisants en termes de rendement de dégradation et de constante cinétique apparente.

### Perspectives

Pour essayer d'améliorer les performances du procédé Fenton modifié et comprendre l'effet des autres paramètres, il est recommandé de :

- 1- Étudier l'influence du rapport molaire entre le complexe  $\text{EDTA-Fe}^{2+}$  et le peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du bleu de méthylène.
- 2- Étudier l'influence du rayonnement ultraviolet dans un processus de Fenton modifié avec le complexe  $\text{EDTA-Fe}^{2+}$ .
- 3- Étudier la possibilité d'effectuer un traitement Fenton modifié avec un autre agent chélateur et un autre métal.



**Références  
bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

- [1]: M. Daoud, O. Benturki, "Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile," Revue des Energies Renouvelables SIENR Ghardaïa, 2014, pages 14:155-62.
- [2]: H. Kaur, " Polluted Environment and Mental Sickness, Shaheed Udham Singh College of Education," Mehlan Chowk, Tehsil Sunam, Distt. Sangrur, March 2015.
- [3]: M.J. Ahmed, S.K. Dhedan," Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons," Fluid Phase Equilibria, 317 (2012), pages 9-14.
- [4] : S. Khaoula & T. Fatma," Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier," Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, pages 4,6,16,17,19.
- [5] : B. Hicham & M. Ouassini," Etude des performances épuratoires d'une station d'épuration des eaux usées de l'industrie textile : cas de la STEP de Sebdou," Mémoire de master, universite abou baker belkaid tlemcen, 2016, page 11.
- [6] : Mr M. Abdallah, "Adsorption du bleu méthylène par charbon actif," Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued-, 2018, pages 4, 5,12, 27,28.
- [7] : CH. Derradji," Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique," Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, 2012, page 5.
- [8] : B. Nour, "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>," Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014, pages 7, 9 ,12,13,17.
- [9] : Mr N Lamri," Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010, pages 9,10,11,26,27,29,31,32.
- [10] : CH. Halima," Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G »en milieu aqueux homogène et hétérogène, " Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, pages 5,8.
- [11] : G. Samira," Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau," thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2014, page 18.

## Références bibliographiques

---

- [12] : A. Soumia," Adsorption Du Colorant Jaune D'alizarine Sur Différents Biomatériaux, Mémoire de master," Université Larbi Ben M'Hidi Oum el Bouaghi, 2015/2016, pages 9,24,25,27.
- [13] : Mlle B. Faouzia," Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture," Diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014, pages 10,11.
- [14] : B. Asma," Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle," Mémoire de master, Université Abou Bakr Balkaid ,Tlemcen-Algérie, 2012, page 14.
- [15] A. Georgi, et al," Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range," Appl. Catal. B-Environ. 72 (1-2) (2007) 26–36.
- [16] W.Y. Huang, et al," Enhanced heterogeneous photo-Fenton process modified by magnetite and EDDS: BPA degradation," Environ. Sci. Pollut. Res. - Int. 24 (11) (2017) 10421–10429 .
- [17] A. lattes," Du développement durable à la chimie verte, Résumé de la conférence l'Assemblée générale "Chercheurs Toujours", 17 Janvier 2012, pages 9,10,11 .
- [18] N. Klammerth, et al," Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents," Catal. Today 161 (1) (2011).
- [19] V.A.B. Paiva, et al," Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process," J. Environ. Chem, Eng, 6 (1) (2018), pages 1086–1092.
- [20] E.A. Serna-Galvis, et al," Inactivation of carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* by photo-Fenton: residual effect, gene evolution and modifications with citric acid and persulfate," Water Res, 161 (2019), pages 354–363.
- [21] I. Gulkaya, G.A Surucu, F.B Dilek," Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water ," J. Hazardous Materials, Vol 136, 2006, P 763-769.
- [22] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng," A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective," Sci, Total Environ, 670 (2019), pages 110–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [23] S. Ziembowicz, M. Kida," Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: a critical review," Chemosphere 296 (2022), 134041.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>.

## Références bibliographiques

---

- [24] X. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, L. Luo, Y. Yang, H. Huang, H. Peng, L. Tang, Y. Mu, "Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps," *Chem, Eng, J*, 347 (2018), pages 379–397, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.142>.
- [25] H.J.H. Fenton, "LXXIII.—oxidation of tartaric acid in presence of iron," *J. Chem, Soc, Trans*, 65 (1894), pages 899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- [26] E. Neyens, J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J. Hazard, Mater*, 98 (2003), pages 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0).
- [27] N. Kang, D.S. Lee, J. Yoon, "Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols," *Chemosphere* 47 (2002), pages 915–924. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00067-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00067-X).
- [28] S. Meriç, D. Kaptan, T. Olmez, "Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process," *Chemosphere* 54 (2004), pages 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.010>.
- [29] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry," *Crit, Rev, Environ, Sci, Technol*. 36 (2006), pages 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [30] B.C. Faust, J. Hoign'e, "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds," *fog and rain, Atmos, Environ, Part A. Gen, Top*, 24 (1990), pages 79–89. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90443-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q).
- [31] S.F. Kang, C. Huey-Min, "Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent," *Water Sci, Technol*, 36 (1997), page 215. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00707-5)
- [32] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review," *Environ, Sci. Pollut, Res*, 20 (2013), pages 2099–2132. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>.

## Références bibliographiques

---

- [33] A. Oonnittan, M. Sillanpää a," Chapter 2 - application of electrokinetic Fenton process for the remediation of soil contaminated with HCB," ed, in: M. Sillanpää a (Ed.), *Advanced Water Treatment*, Elsevier, 2020, pages, 57–93.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819225-2.00002-8>
- [34]: L. Deng, Z. Shi," 2015. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalciteloaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution," *Journal of Alloys and Compounds* 637, Pages 188–196.
- [35] A.V. Vorontsov," Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design," *J. Hazard, Mater.* 372 (2019), pages 103–112.
- [36] H.J.H. Fenton," LXXIII.—oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*," *Transactions* 65 (0) (1894), pages 899–910.
- [37] F.J. Benitez, et al," Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes," *J. Chem, Technol, Biotechnol*, 82 (1) (2007), pages 65–73.
- [38] H. Zhang, H.J. Choi, C.P. Huang," Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate," *J. Hazard. Mater.* 125 (1-3) (2005) 166–174.
- [39] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang," The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo Fenton processes," *Chem, Eng, J*, 155 (3) (2009), pages 637–646.
- [40] N. Klammerth, et al," Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents," *Catal, Today* 161 (1) (2011), pages 241–246.
- [41] V. Leifeld, et al," Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater," *J. Environ, Manage*, 222 (2018), pages 284–292.
- [42] V.A.B. Paiva, et al," Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process," *J. Environ, Chem, Eng*, 6 (1) (2018), pages 1086–1092.
- [43] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara," Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation," *J. Environ, Chem, Eng*, 3 (2015), pages 46–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.009>.
- [44] M. Su, H. Sun, Y. Zhao, A. Lu, X. Cao, J. Wang," Degradation kinetics and mechanism of a  $\beta$ -lactam antibiotic intermediate, 6-aminopenicillanic acid, in a new integrated production process," *J. Pharm, Sci*, 105 (2016), pages 139–146.

## Références bibliographiques

---

<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2015.11.026>.

[45] N. Yan, M. Li, Y. Liu, F. Liu, M.L. Brusseau, " Kinetic and thermodynamic studies of chlorinated organic compound degradation by siderite-activated peroxide and persulfate," *Water Air Soil Pollut.* 228 (2017), page 453.

<https://doi.org/10.1007/s11270-017-3631-y>.

[46] Z.S.B. de Souza, M.P. Silva, T.J.M. Fraga, M.A. Motta Sobrinho, " A comparative study of photo-Fenton process assisted by natural sunlight, UV-A, or visible LED light irradiation for degradation of real textile wastewater: factorial designs, kinetics, cost assessment, and phytotoxicity studies," *Environ, Sci, Pollut, Res*, 28 (2021), pages 23912–23928.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-12106-y>.

[47] E. Bocos, O. Iglesias, M. Pazos, M.A. Sanroman, " Nickel foam a suitable alternative to increase the generation of Fenton's reagents," *Process Saf, Environ, Prot*, 101 (2016), pages 34–44.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.04.011>

[48] Y.C. Lopez, H. Viltres, N.K. Gupta, P. Acevedo-Pena, C. Leyva, Y. Ghaffari, A. Gupta, S. Kim, J. Bae, K.S. Kim, " Transition metal-based metal–organic frameworks for environmental applications: a review," *Environ, Chem, Lett*, 19 (2021), pages 1295–1334.

<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01119-1>.

[49] C. Weller, S. Horn, H. Herrmann, " Effects of Fe (III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron (III)-oxalato complex photolysis," *J. Photochem; Photobiol, A. Chem*, 255 (2013), pages 41–49.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.014>.

[50] B. Jain, A.K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V.K. Sharma, " Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes," *Environ, Chem, Lett*, 16 (2018), pages 947–967.

<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>.

[51] A. De Luca, R.F. Dantas, S. Esplugas, " Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH," *Water Res*, 61 (2014), pages 232–242.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>.

[52] U.J. Ahile, R.A. Wuana, A.U. Itodo, R. Sha'Ato, R.F. Dantas, " Stability of iron

## Références bibliographiques

---

chelates during photo-Fenton process: the role of pH, hydroxyl radical attack and temperature," *J. Water Process Eng*, 36 (2020), page 101320.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101320>.

[53] N. Lopez-Vinent, A. Cruz-Alcalde, C. Lai, J. Gimenez, S. Esplugas, C. Sans, " Role of sunlight and oxygen on the performance of photo-Fenton process at near neutral pH using organic fertilizers as iron chelates," *Sci, Total Environ*, 803 (2022), page 149873.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149873>.

[54] W. Gao, J. Tian, Y. Fang, T. Liu, X. Zhang, X. Xu, X. Zhang, " Visible-light-driven photo-Fenton degradation of organic pollutants by a novel porphyrin-based porous organic polymer at neutral pH," *Chemosphere* 243 (2020), page 125334, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125334>.

[55] V.K.H. Bui, D. Park, T.N. Pham, Y. An, J.S. Choi, H.U. Lee, O.H. Kwon, J.Y. Moon, K.T. Kim, Y.C. Lee, " Synthesis of MgAC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites via sol-gel chemistry for water treatment by photo-Fenton and photocatalytic reactions," *Sci, Rep*, 9 (2019), pages 1–11.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48398-5>.

[56] L.O. Conte, A.V. Schenone, O.M. Alfano, " Ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of a herbicide at pH conditions close to neutrality," *Environ, Sci, Pollut, Res*, 24 (2017), pages 6205–6212.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6400-3>.

[57] A.J. Exposito, J.M. Monteagudo, A. Duran, I. San Martín, L. Gonzalez, " Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound," *J. Hazard, Mater*, 342 (2018), pages 597–605, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.069>.

[58] C. Lai, F. Huang, G. Zeng, D. Huang, L. Qin, M. Cheng, C. Zhang, B. Li, H. Yi, S. Liu, " Fabrication of novel magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH," *Chemosphere*, 224 (2019), pages 910–921.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.193>.

[59] X. Si Amina, K. Wu, Y. Si, B. Yousaf, " Mechanistic insights into the reactive radicals-assisted degradation of sulfamethoxazole via calcium peroxide activation



## Références bibliographiques

---

by manganese-incorporated iron oxide–graphene nanocomposite: Formation of radicals and degradation pathway," *Chem, Eng, J*, 384 (2020), page 123360.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123360>.

[60] J. Peng, Y. Zhang, C. Zhang, D. Miao, J. Li, H. Liu, L. Wang, S. Gao," Removal of triclosan in a Fenton-like system mediated by graphene oxide: reaction kinetics and ecotoxicity evaluation," *Sci, Total Environ*, 673 (2019), pages 726–733.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.354>

[61] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool," Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution," *J. Ind, Eng, Chem*, 97 (2021), pages 111–128.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>.

[62] J. Li, Q. Su, H. Yuan, L. Zhang, L. Hou, Y. Wang, B. Liu, B. Wang, Y. Li," Photocatalytic degradation of sulfamonomethoxine by mesoporous phosphorusdoped titania under simulated solar light irradiation," *Chemosphere* 285 (2021), pages 131553.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131553>.

[63] G. Vanthana Sree, P. Nagaraaj, K. Kalanidhi, C.A. Aswathy, P. Rajasekaran," Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants," *J. Clean, Prod*, 270 (2020), page 122294.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122294>.

[64] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan," Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4," *Chemosphere* 46 (2002), pages 1173–1181.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00284-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00284-3).

[65] S. Ziembowicz, M. Kida, P. Koszelnik," The use of alternative catalysts in processes of the chemical degradation of di-n-butyl phthalate in aqueous solutions," *Chemosphere* 237 (2019), page 124450.

<https://doi.org/10.1016/j.>

[66] P. Mahamallik, A. Pal," Photo-Fenton process in Co(II)-adsorbed admicellar softtemplate on alumina support for methyl orange degradation," *Catal, Today* 348 (2020), pages 212–222.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.045>.

[67] M.C.V.M. Starling, L.A.S. Castro, R.B.P. Marcelino, M.M.D. Leao, ~C.C. Amorim," Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic

## Références bibliographiques

---

processes under UV and visible light sources," Environ, Sci, Pollut, Res, 24 (2017), pages 6222–6232

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6157-8>



# Résumé

# Résumé

## خلاصة

كان الهدف الرئيسي من هذه العمل هو نمذجة وفهم تفاعل فنتون المعدل بالمركب الكيميائي حمض التترايسيتيك الإيثيلديامين EDTA، وهو مركب كيميائي غير سام من أجل إزالة صبغة الميثيلين الأزرق. إضافة بالمركب الكيميائي حمض التترايسيتيك الإيثيلديامين مكنتنا من العمل في درجة حموضة معتدلة والتحكم التام في أيونات ثاني و ثلاثي الحديد بالاستعمال كميات مدروسة. أن زيادة كمية المركب بالنسبة لأيونات الحديد  $Fe(II)/Fe(III)$  يؤثر سلبا على سرعة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق. وأظهرت التجربة أن تفاعل فنتون العادي يمكننا من إزالة ب صبغة ارق الميثيلين باستعمال  $H_2O_2$ :  $[Fe]$  16:1 كما اظهرت الدراسة أيضا ان إزالة الصبغة في الكسر  $[Fe]: [H_2O_2]$  (10:1) بالنسبة للفتون المعدل. زيادة الكسر  $L:Fe$  أكثر من 1 يأتري سلبا الثابت الحركي الظاهر لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة الحموضة شبه معتدلة. لذلك تم استخدام عملية فتون المعدل بمركب حمض التترايسيتيك الإيثيلديامين المعادلة بنجاح وأعطت نتائج مقنعة.

**الكلمات المفتاحية:** أزرق الميثيلين، تعقيد، تحلل، عملية فتون المعدلة

## Abstract

The main objective of this thesis was to model and understand the chelate-modified Fenton reaction for the degradation of methylene blue (MB). The addition of a non-toxic chelate (L), such as ethyl diamine tetra acetic acid (EDTA), allowed operation at near-neutral pH and controlled release of  $Fe(II)/Fe(III)$ . For the classical Fenton reaction at low pH, an optimum  $[H_2O_2]:[Fe(II)]$  molar ratio was found to be 16:1. Experimentation showed that the chelate-modified Fenton reaction efficiently degraded BM at pH 7 using a low  $[H_2O_2]:[Fe(II)]$  molar ratio (10:1). Increasing the L:Fe ratio was found to decrease the apparent kinetic constant for BM degradation at near-neutral pH. The modified Fenton process was therefore used successfully and gave convincing results.

**Key words:** Methylene blue, chelate's degradation, modified Fenton process.

## Résumé

L'objectif principal de ce mémoire était de modéliser et de comprendre la réaction de Fenton modifiée par un chélate pour la dégradation du bleu de méthylène (BM). L'ajout d'un chélate non toxique (L), tel que l'éthyle diamine tétra acétique (EDTA), a permis un fonctionnement à pH proche de la neutralité et une libération contrôlée de  $Fe(II)/Fe(III)$ . Pour la réaction de Fenton conventionnel à faible pH, un rapport molaire optimal  $[H_2O_2]:[Fe(II)]$  s'est avéré être 16:1. L'expérimentation a prouvé que la réaction de Fenton modifiée par le chélate dégradait efficacement le BM à pH 7 en utilisant de un faible rapport molaire  $[H_2O_2]:[Fe(II)]$  (10:1). L'augmentation du rapport L:Fe s'est avérée diminuer la constante cinétique apparent de dégradation du BM à un pH proche de la neutralité. Ainsi le procédé Fenton modifié a été utilisé avec succès et a donné des résultats probants.

**Mots clés :** Bleu de méthylène, dégradation Chélate, Fenton modifié