

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTRE 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 des matériaux  
Intitulé

## Elimination du Rouge Congo par le procédé photo Fenton

Présenté par :

Chebhi Imane  
Batli Amina

Le : 18 / 06 /2023

Jury de soutenance :

Présidente	Saiad Amira	MCB	U BBA
Encadrant	Boubatra Mustapha	MCB	U BBA
Examinatrice	Bounab Farida	MAA	U BBA



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Remerciements

Au terme de ce mémoire, nous tiens à exprimer mes remerciements au bon "**DIEU**" qui m'a donné la force et le courage pour mener à bien ce modeste travail.

Que mes sincères remerciements et ma profonde gratitude aillent à mon encadreur **Dr Boubatra Mustapha** pour m'avoir aidé et proposé ce sujet, et pour ses conseils, sa bonne humeur, son aide quotidienne pour faire avancer ce travail.

Nous tenons également à remercier plus particulièrement **Mr Ziani Issam** pour leurs aides durant mon séjour de stage au niveau de laboratoire chimie à université Mohamed el-Bachir el Ibrahim

À l'ensemble des enseignants du département des sciences de la matière et plus particulièrement ceux de la filière chimies des matériaux

Nous tenons également à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Nous espérons que ce mémoire servira d'exemple et de support pour les années à venir

Nous adressons nos respectueux remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail et de l'enrichir.



# *Dédicace*



*A mes chers parents Mostapha et Zaidi Safia, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mon mari, Oussama Belhadj, qui a toujours été à mes côtés*

*A mes chères sœurs Rima, Chaïma, Asma pour leurs encouragements permanents leurs enfants et leurs maris (Amelaze Messoude, CHacha Yakoube et a Slïmani Abd el basset)*

*A mes chers frères Saïf edïn, Bahaa edïn et Imad edïn est sa femme Hanane et son fils  
Pour leur appui et leur encouragement,*

*J'adresse mes remerciements à ma deuxième famille Belhadj*

*A ma collègue CHEbhi Imane*

*Ames amies A mes collègues de promotion 2023*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aime*



*Mdm B. Amina*



# *Dédicace*



*A mon cher père Djamel*

*Et ma chère mère khalidi Bouchra*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur*

*Soutien et leurs prières tout au long de mes études*

*Une pensée à mes grands-parents paix a*

*Leurs amés Sacia, Ammar, Lakhdar et Zohra*

*Qui auraient été fier de moi*

*A mon soleil de ma vie ma sœur Aya,*

*Et mes frères, Salih et Yacine,*

*Mon mari (O.Z)*

*Mon cher oncle khalidi Houssine*

*Ma belle-sœur Wissam*

*Ma belle-mère Samira et mon beau père Amor*

*A mon collègue Batli Amina*

*A mes amies de promotion 2022/2023*

*A ma grande famille Chebhi et khalidi*

*A tous ceux et celles qui me sont chers ;*

*Avec toute mon affection*



*Mdm Cime*

## ملخص

صبغة الكونغو الحمراء عبارة عن مركب كيميائي يتميز بمجموعته الوظيفية آزو (-N=N-). يتم استخدامه في العديد من المجالات على سبيل المثال (صبغة الجلود والفراء والورق والحمام المغزلي للألياف الكيميائية) هذا النوع من الأصباغ ثابت وغير قابل للتحلل الحيوي والملوثات العنيدة لها تأثيرات سامة على صحة الإنسان وكذلك البيئة. يتكون هذا العمل من القضاء على صبغة الأزو هذه عن طريق عمليات أكسدة ضوئية متطورة لفنتون ، تحت تأثير بعض العوامل مثل: التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية ، ودرجة الحموضة الأولية للمحلول ، وكمية ملوث "كونغو الأحمر" ، والمول  $Fe^{2+}$  أيونات و  $H_2O_2$  المحتوى. تمت مراقبة تحلل هذه المادة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية / القياس الطيفي المرئي وتم الحصول على أفضل النتائج باستخدام العملية ( UV /  $H_2O_2$  ) لتدمير RC.

الكلمات المفتاحية: كونغو أحمر ، أكسدة متقدمة ، أصباغ أزو ، إزالة

## Abstract

Congo Red dye is a chemical compound that is characterized by its chromophore azo (-N=N-) functional group. It is used in several fields for example (the dyeing of leather, fur, paper, and the spinning bath of chemical fibers) This type of dyes are persistent, non-biodegradable and recalcitrant pollutants present toxic effects on human health and also the environment. This work consists in eliminating this azo dye by advanced Fenton photo oxidation processes, under the influence of a few parameters such as: UV irradiation, the initial pH of the solution, the amount of "Congo red" pollutant, the molar  $Fe^{2+}$  ions and  $H_2O_2$  content. UV monitored the degradation of this substance / visible spectrophotometry and the best results are obtained using the process (UV/ $Fe^{2+}$  /  $H_2O_2$ ) for the destruction of RC.

Key words: Congo Red, POA, Azo Dyes, Degradation.

## Résumé

Le colorant Rouge Congo est un composé chimique qui est caractérisé par son groupement fonctionnel azo (-N=N-) chromophore. Il est utilisé dans plusieurs domaines à titre d'exemple (la teinture du cuir, de la fourrure, du papier, et du bain de filage des fibres chimiques) Ce type de colorants est des polluants persistants, non biodégradables et récalcitrants présent des effets toxiques sur la santé humaine et aussi l'environnement. Ce travail consiste à dégrader ce colorant azoïque par les procédés d'oxydation avancée photo Fenton, sous l'influence de quelques paramètres comme : l'irradiation UV, le pH initial de la solution, la quantité du polluant « rouge Congo », le titre molaire des ions  $Fe^{2+}$  et la teneur de  $H_2O_2$ . La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/visible et les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le procédé ( $Fe^{2+}$ /UV/ $H_2O_2$ ) pour la destruction du RC.

Les mots clés : Rouge Congo, POA, Colorants Azoïques, Dégradation.

# Sommaire

## Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction générale.....	1
Chapitre I.....	4
Etude bibliographique .....	4
I.Généralités sur les colorants (Types, propriétés, classification et élimination).....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Types de colorants .....	4
I.2.1. Colorants basiques .....	4
I.2.2. Colorants acides .....	5
I.2.3. Colorants directs.....	5
I.2.4. Colorants mordants .....	5
I.2.5. Colorants soufrés.....	5
I.2.6. Colorants azoïques .....	5
I.2.7. Colorants réactifs .....	5
I.3. Définition d'un colorant.....	6
I.4. Classification des colorants.....	6
I.4.1. Les colorants solubles dans l'eau.....	6
I.4.2. Les colorants insolubles dans l'eau .....	8
I.4.3. Les colorants pigmentaires .....	10
I.5. Application des colorants.....	11
I.6. Aspect environnemental, écologique et toxicologique des colorants .....	11
I.7. Méthodes d'élimination des colorants .....	12
I.7.1. Méthodes biologiques .....	12
I.7.1.1. Traitement aérobie .....	12
I.7.1.2. Traitement anaérobie .....	13
I.7.2. Méthodes physiques.....	13
I.7.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	13
I.7.2.2. Filtration sur membrane.....	13
I.7.2.3. Méthode physico-chimique (coagulation-floculation).....	13
I.7.2.4. Méthode chimiques.....	13
I.7.4. Les techniques d'oxydation avancée .....	14

## Chapitre II: Matériel et méthodes

II. Matériel et méthodes .....	16
II.1 Colorant étudié .....	16
II.3. Traitement de dégradation du rouge Congo .....	17
II.4. Procédé photo Fenton .....	17
II.5. Procédures analytiques .....	17
a)Détermination de la concentration du colorant .....	17
b)Détermination du pH.....	18
II.6. Les produits utilisés .....	18
II.7. Matériel utilisé.....	18
II.8. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible) .....	21
II.9. Principes fondamentaux de la photochimie.....	22
II .10. Les lois de la photochimie .....	22

## Chapitre III : Résultat et discussion

III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale du RC.....	23
III.1.1. Préparation de la solution mère et des solutions filles du Rouge Congo .....	23
III.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale du RC.....	23
III.1.3 Détermination de la droite d'étalonnage .....	25
III.1.4. Stabilité du Rouge Congo en fonction du pH .....	26
III.1.5. Détermination des constantes cinétiques du Rouge Congo .....	28
III.2 Essai préliminaire de dégradation du RC par le procédé photo-Fenton.....	28
III.3. Etude de la cinétique d'oxydation du Rouge Congo en fonction de quelques paramètres.....	31
III.3.1 Effet de la présence de la lumière ultraviolette (UV).....	31
III.3.1.1. Les Rayonnements ultraviolets.....	31
III.3.1.2. Définition .....	31
III.3.1.3. Effet des rayons ultraviolets (UV) sur la cinétique de dégradation du Rouge Congo.....	32
III. 3.3. Effet du pH de la solution de Rouge Congo.....	33
III.3.4. Effet de la concentration des ions $Fe^{2+}$ .....	36
III.3.5. Effet de la concentration du Rouge Congo .....	38
III.3.6. Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ .....	40
III.3.9. Effet du rapport $R= [H_2O_2]/[RC]$ .....	42
Conclusion générale .....	45
Références bibliographiques.....	57

## Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique	Page
<i>Figure I.1</i> : Illustrations de colorants	4
<i>Figure I.2</i> : Structure du colorant Rouge Congo	7
<i>Figure I.3</i> : Structure de la colorant alizarine	7
<i>Figure I.4</i> : Structure du Bleu Capri	8
<i>Figure I.5</i> : Structure du colorant gris Irgalane BL	8
<i>Figure I.6</i> : Structure de l'Indigo	9
<i>Figure I.7</i> : Structure du colorant phtalocyanine	9
<i>Figure I.8</i> : structure du colorant azoïque	10
<i>Figure I.9</i> : Structure du colorant 1-amino -2-hydroxy –anthraquinone	10
<i>Figure I.10</i> : Structure du colorant Rouge permanent R	11
<i>Figure I.11</i> : Illustration de la pollution des effluents liquides par les colorants textiles	12
Chapitre II : Matériels et méthodes	
<i>Figure II.1</i> : Aspect visuel de la poudre et structure chimique du colorant rouge Congo	16
<i>Figure II.2</i> :Préparation de la solution du rouge Congo	17
<i>Figure II.3</i> : Les produits utilisés	18
<i>Figure II.4</i> : La spectrophotométrie (UV-Visible)	19
<i>Figure II.5</i> : Agitator magnétique	19
<i>Figure II.6</i> : Balance	19
<i>Figure II.7</i> : pH- meter	20
<i>Figure II.8</i> : Lampe UV	20
<i>Figure II.9</i> : Verrerie de laboratoire utilisée	21
<i>Figure II.10</i> : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV visible	22
Chapitre III: Résultats et discussion	
<i>Figure III. 1</i> : Solution mère du Rouge Congo	23
<i>Figure III.2</i> : Spectre UV du RC en fonction de la concentration	25

<b>Figure III.3</b> : Droite d'étalonnage du Rouge Congo	26
<b>Figure III.4</b> : Les différentes solutions à différents pH	27
<b>Figure III.5</b> : Spectres UV du RC en fonction de pH	27
<b>Figure III.6</b> : Spectres UV du RC en fonction de pH	29
<b>Figure III.7</b> : Dégradation du colorant RC par le procédé photo Fenton, [RC]= 30 mg.L <sup>-1</sup> ,	30
<b>Figure III.8</b> : Modélisation de la cinétique de premier ordre pour la dégradation du RC.	30
<b>Figure III.9</b> : Lumière UV dans le spectre électromagnétique	31
<b>Figure III.10</b> : Effet de la présence de la lumière UV sur la dégradation du Rouge Congo Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; R=8, [RC]=10 mg.L <sup>-1</sup> , pH=3. Température ambiante	33
<b>Figure III.11</b> : Effet du pH sur la dégradation du RC par le procédé UV/ Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; R=8, [RC]=10 mg.L <sup>-1</sup> , pH=3.	34
<b>Figure III.12</b> : Effet de la concentration de Fe(II) sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton UV/ Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV; R=8, [RC]=10 mg.L <sup>-1</sup> , pH=2,8.	36
<b>Figure III.13</b> : Effet de la concentration en RC sur la cinétique de dégradation par le procédé phot Fenton. [Fe <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-4</sup> M ; pH = 2 ; R =16 ; T = 20°C.	39
<b>Figure III.14</b> : Evolution de la dégradation du colorant pour différents rapports R = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[Fe <sup>2+</sup> ] en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution RC le procédé UV/Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; [RC]=10 mg.L <sup>-1</sup> , pH=2,85.	41
<b>Figure III.15</b> : Effet du rapport R = [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé Fenton.[RC] = 5 mg.L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-4</sup> M; T = 20°C. pH=2,85	43

## Liste des tableaux

<i>N° et titre de tableau</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre II : Matériels et méthodes</i>	
<i>Tableau II.1</i> : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo.	16
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
<i>Tableau III.1</i> : Rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton en fonction du Ph	34
<i>Tableau III.2</i> : Rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton en fonction de $[\text{Fe}^{2+}]$	37
<i>Tableau III.3</i> : Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.	39
<i>Tableau III.4</i> : Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction du Rapport $R=[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	41
<i>Tableau III.5</i> : Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction du rapport	43

## Liste des abréviations

<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>POA</b>	Procédé d'oxydation avancée
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>DBO</b>	Demande Biochimique en Oxygène
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biochimique en Oxygène pendant cinq jours
<b>COT</b>	Le Carbone Organique Total

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la nécessité de prendre des mesures pour contrôler les émissions de déchets est devenue une nécessité, empêchant les ressources naturelles telles que l'eau, le sol et l'air de se dégrader encore plus. On sait que les industries, en particulier celles qui utilisent des produits chimiques dans leurs activités, sont les principales responsables de la génération de déchets dangereux et la principale cible de la collecte et de l'inspection par la société et par les organismes compétents. L'augmentation de l'activité industrielle a suscité des inquiétudes quant à l'avenir et à la préservation de l'environnement, car une partie importante des polluants organiques responsables des processus de contamination de l'environnement provient de ces activités. Le secteur du textile représente actuellement une grande partie de l'économie des pays développés et la principale activité économique de certains pays émergents. Les principaux problèmes environnementaux liés aux industries du textile et de la teinture sont dus à l'utilisation de colorants, principalement des colorants azoïques. C'est une grande famille de colorants synthétiques, assez résistants à la dégradation naturelle et avérés cancérigènes et mutagènes.

Environ 10 000 colorants synthétiques sont largement utilisés comme intrants industriels, principalement dans les industries du textile et de la teinture. Des caractéristiques telles que la facilité de production, le faible coût, la cohérence de la structure et la grande variété de couleurs rendent la production et l'utilisation des colorants azoïques de plus en plus répandues.

Pour les raisons évoquées ci-dessus, les effluents produits par ces activités industrielles ont tendance à être fortement colorés et résistants aux traitements biologiques.

Le colorant rouge Congo est largement utilisé dans l'industrie. Ce composé possède une structure moléculaire complexe et stable, Il a une grande persistance dans l'environnement restant inchangé pendant une longue période de temps. Le procédé d'oxydation avancée Fenton a été utilisé pour la dégradation du colorant rouge Congo (RC)

De manière générale, dans l'industrie textile, les procédés de dépollution reposent sur le fonctionnement de systèmes physico-chimiques de précipitation-coagulation, suivi d'un traitement biologique via un système de boues activées. Le système a une efficacité relativement élevée, permettant l'élimination d'environ 80 % de la charge de colorant. Malheureusement, le problème lié à l'accumulation des boues devient critique, puisque la teneur en colorants adsorbés est assez élevée, empêchant toute possibilité de réutilisation.

## Introduction générale

---

---

Du fait de ces limitations, il existe un besoin immédiat de développer et d'utiliser des procédés capables de dégrader effectivement, ou préférentiellement de minéraliser (conversion des polluants organiques en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et acides minéraux) espèces polluantes et ainsi garantir la qualité de nos ressources en eau. Parmi ces procédés, les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces méthodes sont basées sur la génération du radical hydroxyle (•OH) qui a un pouvoir oxydant élevé ( $E^{\circ} = 2,8$ ) et peut favoriser la dégradation de plusieurs composés polluants en quelques minutes. Les avantages les plus significatifs de ce type de procédé sont représentés par la grande efficacité dans la dégradation des composés organiques toxiques et persistants, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'utilisation d'autres oxydants chimiques, qui sont plus énergétiques et ont un plus grand potentiel de contamination.

Une façon de produire des radicaux hydroxyles consiste à mélanger le peroxyde d'hydrogène et de sels ferreux. Ce mélange est généralement connu sous le nom de "réactifs de Fenton".

Le but de ce mémoire est d'étudier l'élimination et la dégradation du colorant rouge Congo (RC) par procédé d'oxydation avancée (Photo Fenton) en solution aqueuse. Le choix de ce colorant réside dans le fait que le rouge Congo est un colorant azoïque, toxique et soupçonné d'être cancérigène et mutagène, mais toujours utilisé dans la teinture de la soie, son élimination de l'environnement devient difficile

Le présent mémoire comporte trois chapitres :

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

- Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique sur les colorants, caractéristiques générales et utilisations et puis les caractéristiques et la structure du rouge Congo ainsi qu'une revue bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée
- Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de ce mémoire ;
- Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus des essais de dégradation du rouge Congo par le procédé photo fenton et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du RC; le pH du milieu la concentration initiale du colorant, la concentration du catalyseur, la concentration de l'eau oxygénée et évaluation de l'interférence du pH dans la dégradation de la solution de Rouge Congo ; Etude des caractéristiques cinétiques des réactions qui se produisent dans le processus de dégradation

## Introduction générale

---

---

de la solution de Rouge Congo, ainsi que le calcul de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de dégradation ;

- Nous terminons ce modeste travail par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I. Généralités sur les colorants (Types, propriétés, classification et élimination)

### I.1. Introduction

La technologie moderne de la teinture comprend plusieurs étapes qui sont choisies en fonction de la nature de la fibre textile, les caractéristiques structurales, la classification et la disponibilité du colorant pour l'application, fixation des propriétés compatibles avec la destination de la matière à teindre, des considérations économiques et bien d'autres encore.

Les colorants sont des composés organiques aromatiques qui sont fondamentalement basés sur la structure du benzène.[1]

Tous les colorants sont conçus pour être chimiquement et photo-chimiquement stables et sont donc très persistants dans les conditions naturelles.

Les colorants présents dans les eaux industrielles, notamment dans les textiles, sont généralement les colorants azoïques (60 à 70 % de la production mondiale).

Les colorants azoïques sont définis comme des composés qui ont dans sa structure une ou plusieurs liaisons  $-N=N-$ , connues sous le nom de structure chromophore, qui donnent de la couleur en absorbant l'énergie lumineuse. [1]



*Figure 1.1* : Illustrations de colorants

### I.2. Types de colorants

Les colorants sont caractérisés par deux groupes principaux : un groupe chromophore, responsable de la couleur et un groupe fonctionnel qui permet la fixation dans les fibres du tissu les colorants sont classés en fonction du type d'interaction avec les fibres du tissu comme suit :

#### I.2.1. Colorants basiques

Ces colorants sont utilisés dans les fibres synthétiques comme la soie et la laine et, dans une moindre mesure, dans les fibres naturelles comme le coton à fibre naturelle comme le coton. Ils présentent une faible fixation et ont des couleurs vives [1]

**I.2.2. Colorants acides**

Ils sont connus sous le nom de colorants acides ou anioniques en raison de la présence de groupes comme l'acide sulfonique, dans leurs molécules et contribuent à diminuer le pH de l'effluent. [1]

**I.2.3. Colorants directs**

Sont des colorants anioniques solubles dans l'eau et ont une grande affinité pour les fibres cellulosiques fibres cellulosiques, contrairement aux colorants acides et basiques.

Ils sont utilisés sur les fibres cellulosiques et connus sous le nom de colorants de remplacement.

Ils sont appliqués dans des bains neutres ou alcalins. [1],[2]

**I.2.4. Colorants mordants**

Dans ce groupe de colorants sont présents de nombreux colorants naturels et synthétiques. Le colorant mordant se lie à la fibre textile au moyen d'un mordant, qui peut être une substance organique ou inorganique. [2]

**I.2.5. Colorants soufrés**

Caractérisés par la présence de soufre dans la molécule. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans une solution de sulfite de sodium, qui agit comme un agent réducteur. [2]

**I.2.6. Colorants azoïques**

Ils sont caractérisés par la présence de doubles liaisons (-N=N-) dans la structure moléculaire du colorant du colorant. La couleur du colorant est déterminée par les liaisons azoïques et est associée à des groupes chromophores. [3]

Les groupes chromophores. Ils peuvent être appliqués sur les fibres de cellulose, la soie et la viscose. Environ 50 % des colorants commerciaux (textiles, papier, aliments et cosmétiques) sont de type azoïque. Ils sont difficilement biodégradables mais constituent la plus importante classe la plus importante de colorants utilisés dans l'industrie textile. [2]

**I.2.7. Colorants réactifs**

Ils sont caractérisés par la présence de groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes des liaisons covalentes avec les groupes hydroxyle et amino. Ils sont principalement utilisés dans l'étape de teinture et d'impression des fibres cellulosiques. Ils réagissent chimiquement avec le coton, la viscose, le lin, la laine et la soie. Ces colorants sont les plus utilisés dans la fabrication de textiles en raison de la réaction, de leur facilité d'utilisation et de leur faible consommation d'énergie lors de l'application application. [3]

### **I.3. Définition d'un colorant**

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 teintureriers est actuellement un problème majeur dans le secteur textile. [1]

### **I.4. Classification des colorants**

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 [4],[5]. Les principaux groupes de colorants classés par mode de fixation sont présentés ci-dessous. Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [1]

#### **a) Les colorants naturels**

Ils sont très répons, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines. [5]

#### **b) Les colorants synthétiques**

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène) [6]. Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [7].

#### **I.4.1. Les colorants solubles dans l'eau**

Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

##### **a) Les colorants acides**

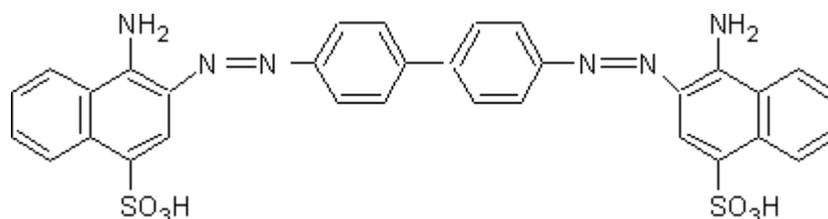
Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO<sub>3</sub>H et COOH). Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge Congo. [8]

##### **b) Les colorants directs ou substantifs**

Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre

simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes. Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire. Comme exemples, on peut citer le rouge Congo. [9]

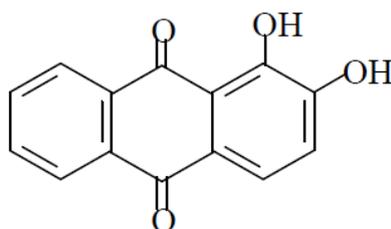
Il a la structure représentée par la figure I.2



*Figure I.2* : Structure du colorant Rouge Congo

### c) Les colorants mordançables

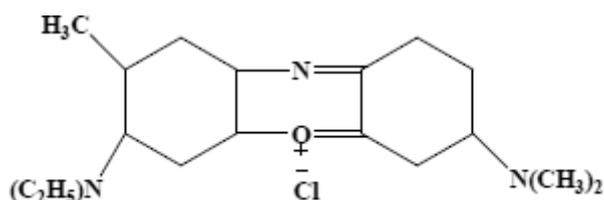
On aide souvent la fixation du colorant en le complexant avec un cation comme l'aluminium  $Al^{3+}$  ou le chrome  $Cr^{3+}$ , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordançables. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine. Du fait que certaines fibres : laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale du chrome se nomme « mordantage ». [10]



*Figure I.3* : Structure de la colorante alizarine

### d) Les colorants basiques

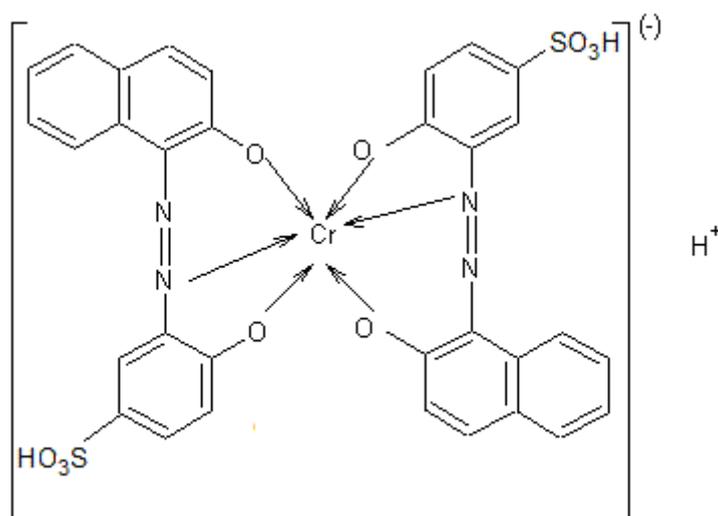
Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri. [10]



**Figure I.4:** Structure du Bleu Capri

#### e) Les colorants métallifères

Dans ce cas, l'élément métallique est incluse dans la molécule de colorant. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane. [1]



**Figure I.5:** Structure du colorant gris Irgalane BL

#### I.4.2. Les colorants insolubles dans l'eau

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe. [10]

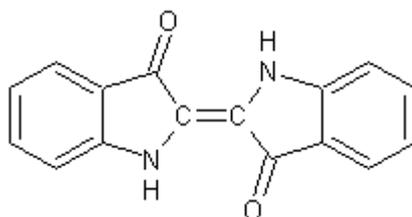
##### a) Les colorants de cuve

Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se

réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entretemps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les colorants de cuve sont souvent subdivisés en :

### a-1) Indigoïdes

Groupe doit son nom à l'indigo. Tous les indigoïdes présentent la même disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques. [10]



*Figure I.6:* Structure de l'Indigo

### a-2) Anthraquinoniques

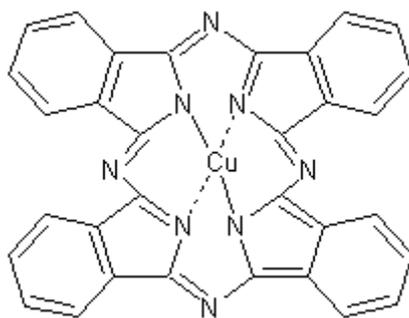
Dérivé d'un hydrocarbure (l'anthracène constitué de trois noyaux benzéniques accolés), c'est le plus important sous-groupe de colorants de cuve. [10]

### a-3) Au soufre

Même principe de préparation action du soufre ou du sulfure de sodium sur diverses molécules organiques, d'où leur nom d'origine. [10]

### a-4) phtalocyanines

Assimilables aux colorants de cuve, ils s'en différencient par leur application en milieu neutre. [10]

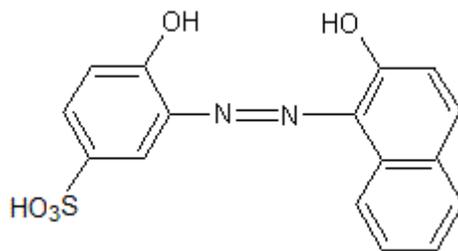


*Figure I.7:* Structure du colorant phtalocyanine

## b) Les colorants azoïques insolubles

Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution. Primitivement le processus de formation se décompose en deux parties : Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé Diazoïque aromatique « le diazo »

Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque. [11]



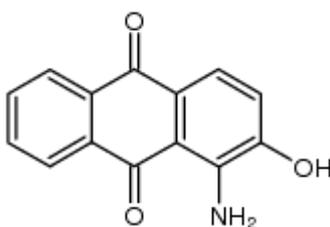
*Figure I.8:* structure du colorant azoïque

#### c) Les colorants formés par oxydation

Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quiconque colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline ». [11]

#### d) Les colorants dispersés

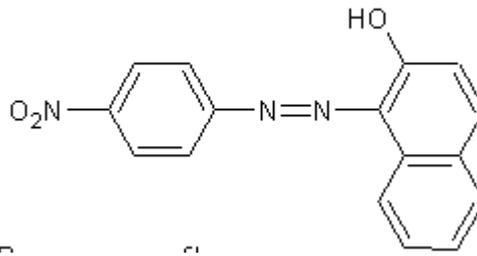
Les colorants dispersés ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-diren'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres). A titre d'exemple on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone. [11]



*Figure I.9:* Structure du colorant 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

#### I.4.3. Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliquées sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate).[12]



*Figure I.10* : Structure du colorant Rouge permanent R

## I.5. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [13]

## I.6. Aspect environnemental, écologique et toxicologique des colorants

### I.6.1. Aspects environnementaux

D'un point de vue environnemental, la décoloration du bain de lavage est l'un des plus gros problèmes du secteur textile. On estime qu'environ 15 % de la production mondiale de colorants est perdue dans l'environnement lors de la synthèse, du traitement ou de l'application de ces colorants [1],[7],[8]. C'est alarmant, si l'on considère que cela représente un rejet d'environ 1,20 tonne par jour de cette classe de composés dans l'environnement. La principale source de cette perte correspond à la fixation incomplète des colorants (10-20%) lors de l'étape de teinture des fibres textiles.[14]



*Figure 1.11:* Illustration de la pollution des effluents liquides par les colorants textiles

### **I.6.2. 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 [15].

Le groupe de colorant qui a le plus attiré l'attention est celui des colorants contenant la fonction azo-aromatique en tant que chromophore, qui constituent le plus grand groupe et le plus dangereux des colorants organiques produits dans le monde.

### **I.6.3. 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.

## **I.7. Méthodes d'élimination des colorants**

### **I.7.1. Méthodes biologiques**

#### **I.7.1.1. Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [16]. Notons

cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [16],[17].

### **I.7.1.2. Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. [18],[19].

### **I.7.2. Méthodes physiques**

#### **I.7.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [20]

#### **I.7.2.2. Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

#### **I.7.2.3. Méthode physico-chimique (coagulation-floculation)**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

#### **I.7.2.4. Méthode chimiques**

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.

En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.

Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [21].

Les agents réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [22].

#### I.7.4. Les techniques d'oxydation avancée

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\text{OH}^\bullet$  [23]. Les radicaux libres  $\text{HO}_2^\bullet$  et leur nombre de base conjuguée. Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- POA basés sur l'ozonation ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ),
- POA basés sur la réaction de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , électro Fenton), sont des procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique). Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [24], elles sont caractérisées par la production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  [25]. Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- Simple à réaliser ;
- Elimination rapide des polluants ;
- Production in-situ des radicaux réactifs ;
- Ne produisent pas de déchets secondaires ;
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [26].

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

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés [26] ;
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes ;
- Ce sont des procédés émergents [26] ;

### **I.8. Conclusion**

Il est possible de 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 principal point à souligner est la prise de conscience des fabricants et des utilités de ce type de composés, dans le sens de s'attaquer au problème à la source.

Dans ce contexte, encourager la recherche est primordial pour le développement de nouveaux colorants capables de répondre aux besoins des industriels et de protéger l'homme et l'environnement. À cette fin, le grand triomphe serait le développement de colorants faciles à récupérer et à réutiliser ou avec une capacité de fixation extraordinaire (réduction des pertes dans les eaux de résidus). L'amélioration de la capacité de la molécule de colorant à rester dans la fibre réduirait la quantité de colorant nécessaire dans le processus de teinture, abaissant le coût et améliorant certainement la qualité de l'effluent.

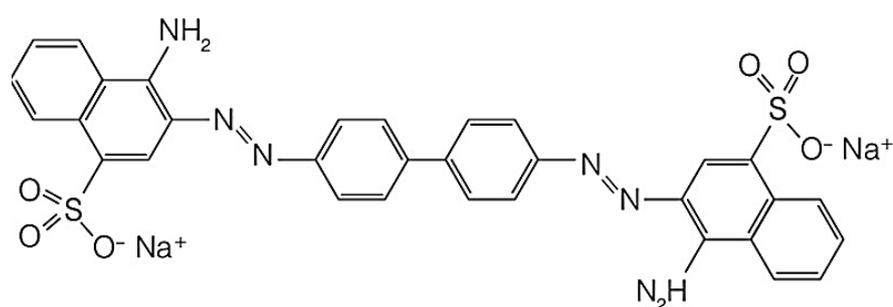
# **Chapitre II**

## **Matériels et méthodes**

## II. Matériel et méthodes

### II.1 Colorant étudié

Le colorant étudié est le rouge Congo ; c'est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique – qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité un indicateur de pH. Il est aussi utilisé comme colorant histologique pour le diagnostic de certitude de l'amyloïdose hépatique. Il est utilisé couramment en microscopie mycologique La figure 8 présente la structure chimique du colorant.



Congo



Figure II.1: Aspect visuel de la poudre et structure chimique du colorant rouge

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo.

<b>Nom usuel</b>	<b>rouge Congo</b>		
<b>Formule moléculaire</b>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>		
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	696,663 ± 0,04 g/mol		
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	25 g·L <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool		
<b>Point de fusion (°C)</b>	>360 °C		
<b>Forme acide et forme basique en fonction du Ph</b>	forme acide bleu	zone de virage pH 3.0 à pH 5.2	forme basique rouge

## II.2. Préparation de la solution de colorant

Une solution mère de rouge Congo à une concentration de 30 mg/l a été préparée par dissolution directe dans de l'eau distillée ; cette solution est laissée sous agitation pendant 60 minutes.

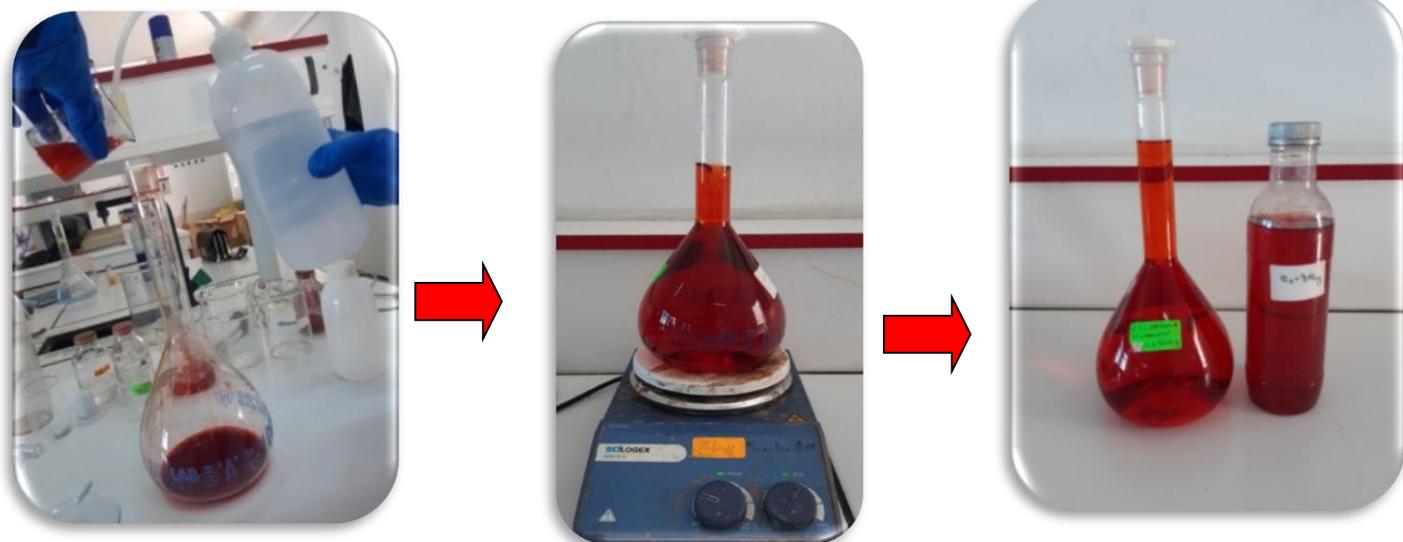


Figure II.2 : Préparation de la solution du rouge Congo

## II.3. Traitement de dégradation du rouge Congo

Le processus de traitement du colorant rouge Congo a été réalisé en appliquant les procédés d'oxydation avancée photo Fenton en utilisant deux lampes UV en parallèle d'une puissance de 18 watts.

## II.4. Procédé photo Fenton

Le procédé photo Fenton a été réalisé dans un réacteur de 500 ml contenant 200 ml de solution de colorant RC, sous agitation, à température ambiante en utilisant de l'eau oxygénée et des ions ferreux à des concentrations optimales

## II.5. Procédures analytiques

### a) Détermination de la concentration du colorant

Pour la détermination de la concentration du colorant, on a d'abord déterminé la longueur d'onde maximale à laquelle le RC présente l'absorbance la plus élevée. Cette détermination a été effectuée en utilisant une solution de 30mg/L du colorant.

Après avoir déterminé la longueur d'onde de l'absorbance maximale, une courbe standard de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a été établie.

L'ajustement utilisé est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,98.

L'élimination de la couleur des systèmes a été exprimée en pourcentage comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\% \text{ de dégradation} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale du colorant,  $C_t$  est la concentration du colorant au temps  $t$ .

### b) Détermination du pH

Le pH a été déterminé et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre

## II.6. Les produits utilisés

- Le sulfate de fer
- L'eau oxygénée concentrée 10 V
- Le colorant Rouge Congo
- L'acide sulfurique concentré



*Figure II.3:* Produits utilisés

## II.7. Matériel utilisé

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du R.C par procédé Photo Fenton en utilisant

- La spectrophotométrie (UV-Visible) :

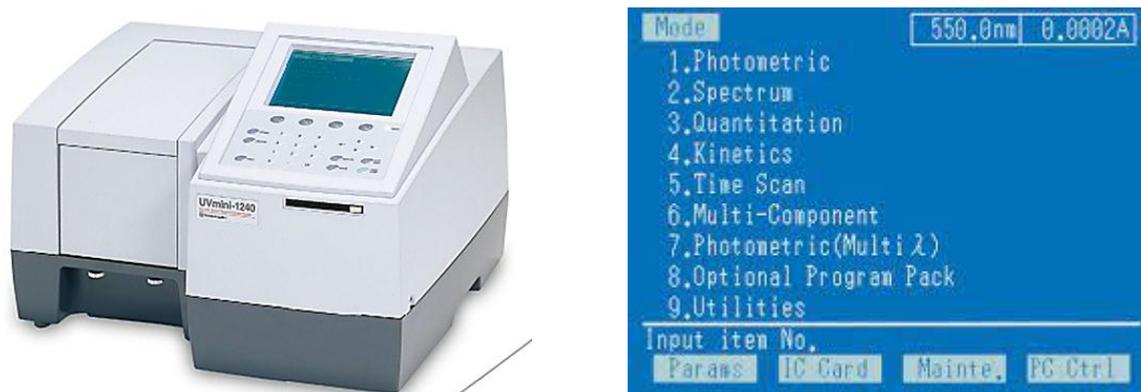


Figure II.4 : Spectrophotomètre (UV-Visible 1240 Shimadzu)



Figure II.5: Agitateur magnétique



Figure II.6: Balance analytique



*Figure II.7:* pH-mètre de paillasse



*Figure II.8 :* Lampe UV (12 V, 18 W, 365 nm)

➤ Verrerie et petit matériel :

- Fiole de 1000 ml (2)
- Becher de 500 ml forme haute (2)
- Pipette de pasteur (4)
- Statif avec pinces à trois doigts
- Verre de montre



Figure II.9 : Verrerie de laboratoire utilisée

## II.8. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

La méthode repose sur la loi de B er-Lambert qui énonce :

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ; un milieu homogène travers  par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;

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

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

Avec :

$I_0$  : intensité initiale de la lumière traversée

$I$  : intensité de la lumière transmise

$A$  : absorbance

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration de solution grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Sa  
Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions de RC.

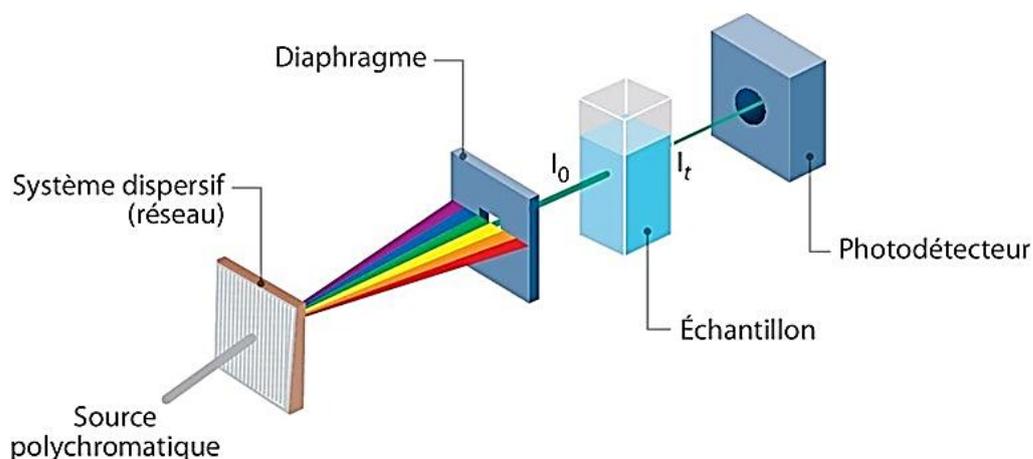


Figure III.10 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV visible

## II.9. Principes fondamentaux de la photochimie

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basé sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton [27].

## II .10. Les lois de la photochimie

La photo-excitation est la première étape d'un processus photochimique. Elle implique la montée du réactif jusqu'à un état de plus haute énergie, un état excité. La première loi de la photochimie est la loi selon laquelle la lumière doit être absorbée par une substance chimique pour qu'une réaction photochimique ait lieu. Selon la deuxième loi de la photochimie, dite Einstein pour chaque photon de lumière absorbé par un système chimique, une molécule au plus est activée pour faire une réaction chimique, tel que défini par le rendement quantique photon de lumière absorbé par un système chimique, une molécule au plus est activée pour faire une réaction chimique, tel que défini par le rendement quantique .[28]

# Chapitre III

## Résultats et discussion

## Introduction

Les colorants azoïques constituent une classe de colorants synthétiques présentant une grande variété de couleurs et de nuances, qui ont les applications les plus diverses dans l'industrie. Le Rouge Congo (RC) est utilisé dans la teinture des fibres textiles. C'est un colorant récalcitrant donc difficiles à dégrader par des méthodes physico-chimiques, et la dégradation par des procédés d'oxydation avancée est alternative d'application facile et sûre pour l'environnement, qui permet de minéraliser la molécule de RC. Ainsi, dans ce chapitre nous allons présenter la démarche scientifique et les résultats de l'étude cinétique du RC en fonction de plusieurs paramètres. [28]

### III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale du RC

#### III.1.1. Préparation de la solution mère et des solutions filles du Rouge Congo

La solution mère de notre colorant RC a été préparée en dissolvant 30 mg de Rouge Congo dans un litre d'eau distillée. Une série de quatre solutions filles a été préparée par simple dilution de la solution mère dans de l'eau distillée, les solutions préparées ont les concentrations suivantes : 3, 7,5, 15 et 30 mg.L<sup>-1</sup>.



*Figure III.1* : Solution mère du Rouge Congo

#### III.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale du RC

Les spectres d'absorbance des quatre solutions filles de RC (3,5, 7, 15 et 30 mg.L<sup>-1</sup>) ont été tracés dans une plage de longueur allant de 400 et 800 nm. Le maximum d'absorbance observé pour les différentes solutions est de 494 nm (Figure III.2). Il est à noter que le pH des

solutions est de 5,3 .Pour toutes les solutions l'absorbance maximale correspond une longueur d'onde maximale unique égale à 494 nm.[29]

A chaque solution correspond une absorbance correspondante, ce qui va nous permettre de tracer la droite d'étalonnage de notre colorant.

Il est à noter qu'à chaque concentration de RC correspond une absorbance ce qui va nous permettre de tracer la droite d'étalonnage de notre colorant par spectroscopie UV visible.

Une solution mère de RC a été préparée en dissolvant 30 mg dans un litre d'eau distillée.

Quatre solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère, il s'agit des solutions (3,75. 7,5. 15 et 30 mg.L<sup>-1</sup>).

Afin de vérifier la loi de BEER –LAMBERT, un balayage spectral nous a permis de déterminer la longueur d'onde maximale pour notre colorant (RC) en suite nous avons tracé la droite d'étalonnage en utilisant les solutions filles déjà préparées.[30]

Pour l'étude de la cinétique de dégradation par le procédé photo Fenton, nous avons utilisé un réacteur photo chimique composé d'un bécher de 250 ml, d'un agitateur magnétique, d'un statif et de deux lampes UV (2\*9 W, 12 V, 365 nm).

La cinétique de dégradation du RC a été suivie en fonction du temps, et le taux de dégradation du RC a été calculé en utilisant l'équation III.1

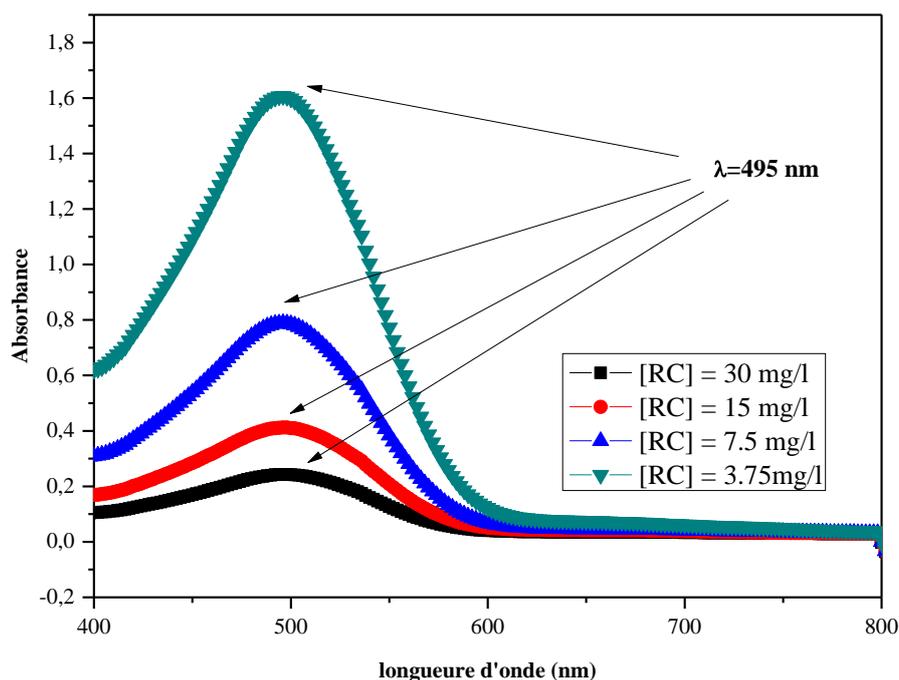
$$\zeta = \frac{[C_0 - C_t]}{C_0} .100 \quad (\text{III.1})$$

C<sub>0</sub> = concentration initiale du RC

C<sub>t</sub> = concentration du RC au temps t

La longueur d'onde maximale pour les quatre solutions est λ= 495 nm

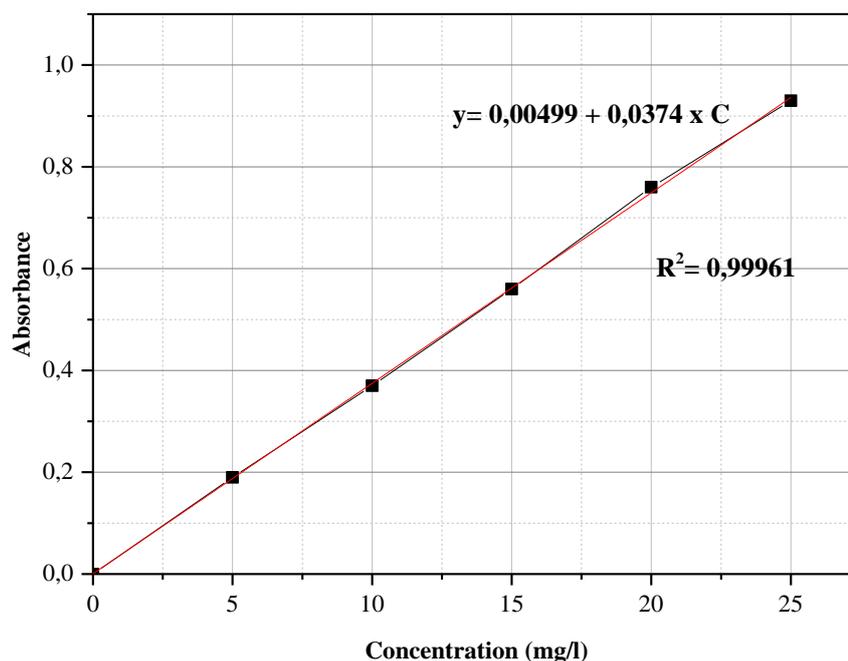
Cette expérience a été réalisée en trois exemplaires. La figure III.2 montre les spectres d'absorbance dans la gamme de 400 à 800 nm pour les quatre solutions. On peut voir que l'absorbance de chaque solution diminue progressivement. [31],[32]



*Figure III.2* : Spectre UV du RC en fonction de la concentration

### III.1.3 Détermination de la droite d'étalonnage

Pour construire la droite d'étalonnage du RC, nous avons utilisé les résultats des quatre solutions fille déjà préparée. La droite d'étalonnage est représentée dans la figure III.3, les différentes solutions filles de concentrations différentes ont été utilisées et la valeur du pH de toutes les solutions a été ajustée à 6, car la plage de virage du colorant est inférieure à 5 et éviter ainsi le problème de virage. Ensuite, le balayage spectral des solutions a été effectué dans la gamme de 200 à 800 nm pour la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du RC. La droite d'étalonnage est représentée dans la figure III.3. Le coefficient de corrélation pour cette droite est de  $R^2 = 0,99961$ . [33]



*Figure III.3* : Droite d'étalonnage du Rouge Congo (Ph=6)

#### III.1.4. Stabilité du Rouge Congo en fonction du pH

Sachant que le Rouge Congo a deux formes, une en milieu acide et une autre en milieu basique. Une étude préalable de la stabilité du colorant RC en fonction du pH est nécessaire et a montré qu'il y a deux absorbances maximales une pour les solutions à pH acide et une autre pour les solutions à pH basique. Ceci est très important car la réaction Fenton est favorisée à pH acide

Les solutions à pH différents sont (pH= 0.9 , pH=1.4, pH=5.3 et pH= 8.1), elles sont préparées en ajoutant quelques gouttes d'une solution de  $H_2SO_4$  (0,1N) ou une solution de NaOH ( 0,1N) selon le pH voulu (figure III.4) [34],[35]

Le résultat des spectres d'absorbance pour les solutions à pH différents est représenté dans la figure III.5. Le Rouge Congo se comporte différemment dans des pH acide et des pH basiques.

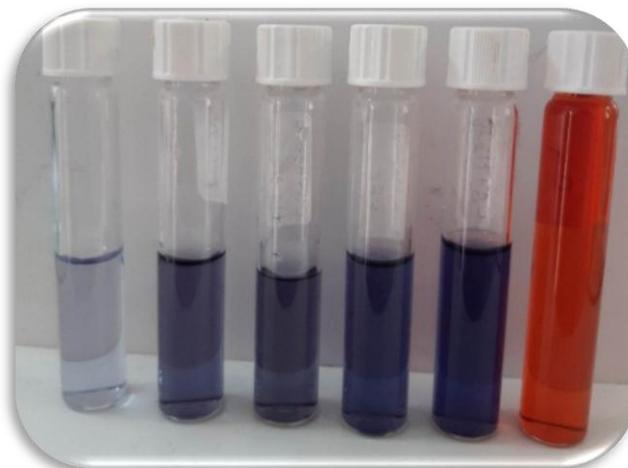
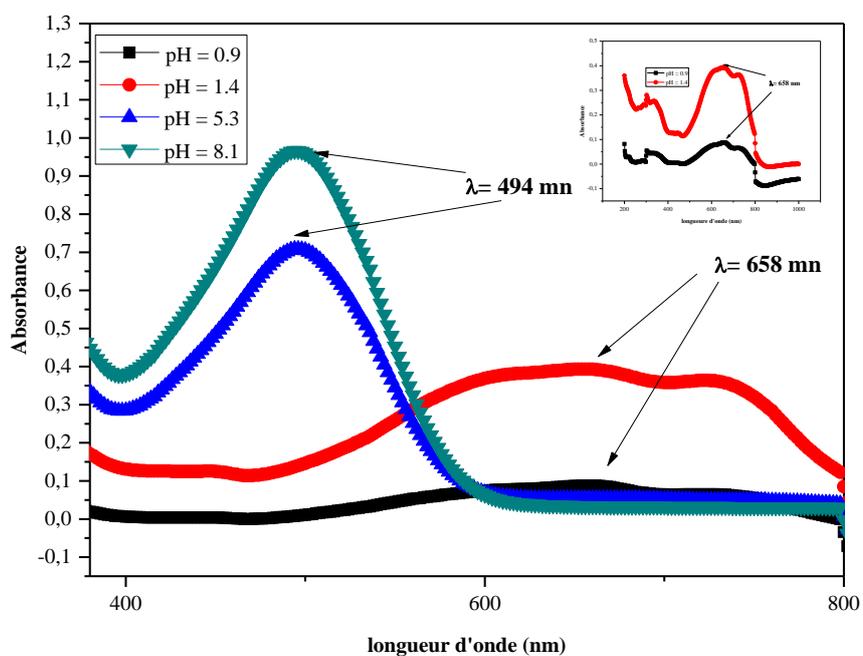


Figure III.4 : Les différentes solutions à différents pH



<i>Couleurs du Rouge Congo</i>	<i>Forme acide</i>	<i>Zone de virage</i> $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,2$	<i>Forme basique</i> <i>Rouge</i>
--------------------------------	--------------------	--------------------------------------------------------	--------------------------------------

Figure III.5 : Spectres UV du RC en fonction de pH

### III.1.5. Détermination des constantes cinétiques du Rouge Congo

Pour essayer de comprendre le phénomène de dégradation par le procédé photo Fenton du Rouge Congo, et d'après la littérature, tous les colorants azoïques se dégradent selon une cinétique de réaction d'ordre 1. [36],[37]

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.



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

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

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) [38],[39]

### III.2 Essai préliminaire de dégradation du RC par le procédé photo-Fenton

Un essai de dégradation d'une solution RC à 30 mg.L<sup>-1</sup> dans les conditions suivantes : une concentration en ions ferreux de 0,12 mM, le peroxyde d'hydrogène à 2, 72 mM, pH entre 2,5 et 3, lumière UV, agitation continue et à température ambiantes

Généralement, la cinétique de la dégradation des colorants azoïques est de premier ordre

La courbe de dégradation est représentée dans la figure III.6.

On peut voir à partir de la figure III.6 que la cinétique de dégradation du Rouge Congo a bien suivie la cinétique de premier ordre avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.99482$ . La constante cinétique est de 8,48 min<sup>-1</sup>. [40],[41]

Les expériences de dégradation ont été conduites dans un réacteur photochimique (figure III.6)

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. Le prélèvement des échantillons pour les mesures d'absorbance par spectrophotométrie est réalisé à l'aide d'une seringue.



*Figure III.6* : Spectres UV du RC en fonction de pH

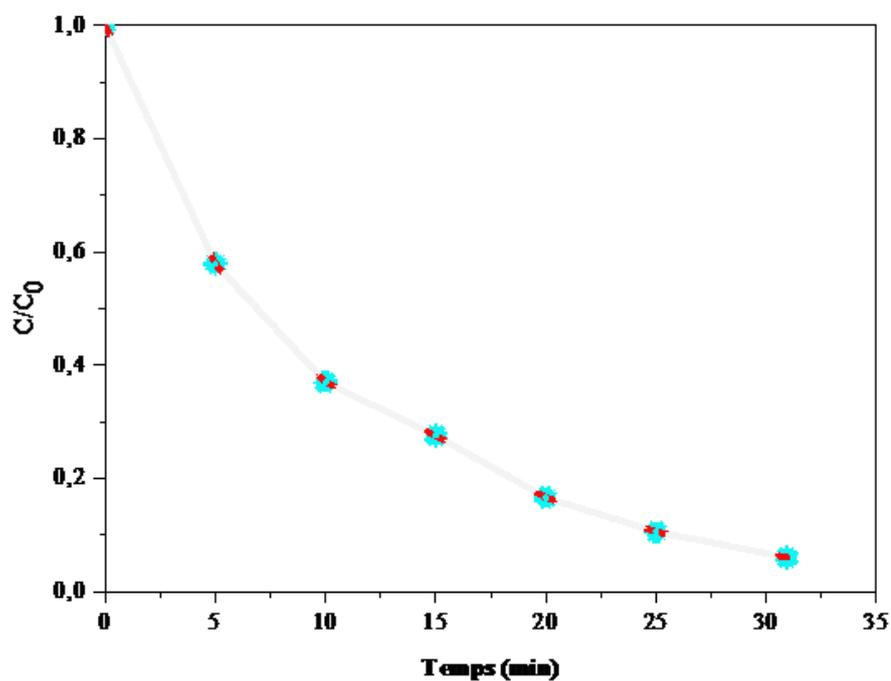


Figure III.7 : Dégradation du colorant RC par le procédé photo Fenton,  $[RC]= 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,

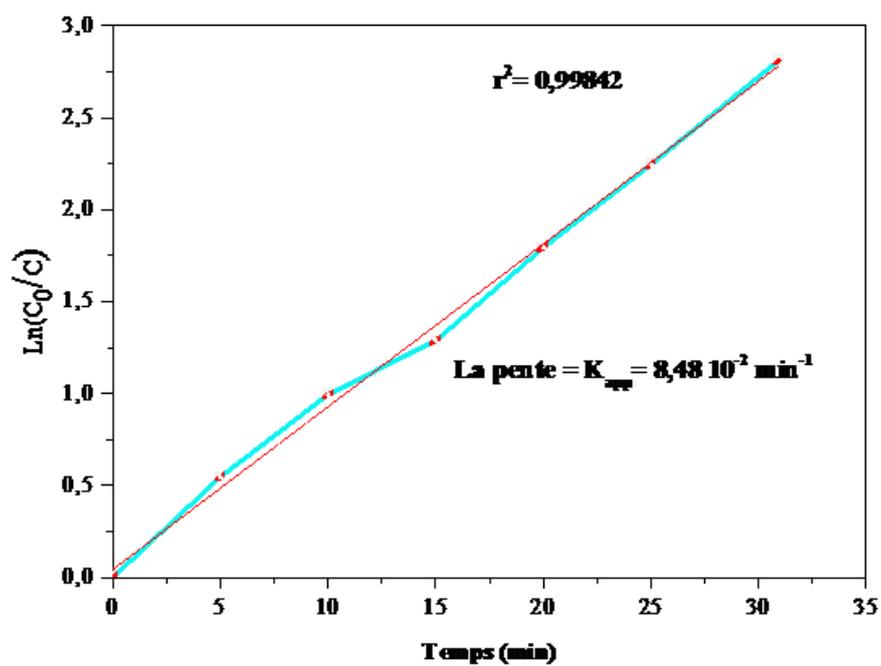


Figure III.8 : Modélisation de la cinétique de premier ordre pour la dégradation du RC.  
 $[RC]= 30 \text{ mg.L}^{-1}$

La figure III.8 montre un comportement linéaire caractéristique d'une réaction du premier ordre. Les réactions du premier ordre sont celles dans lesquelles la vitesse de la réaction chimique est proportionnelle à la concentration d'un réactif. Par conséquent, on observe que la dynamique de la réaction de dégradation du RC suit la loi de la vitesse du premier ordre, ce qui permet de déterminer la constante de vitesse ( $K_{pparente}$ ), qui est égale à la pente de la droite. [42]

### III.3. Etude de la cinétique d'oxydation du Rouge Congo en fonction de quelques paramètres

#### III.3.1 Effet de la présence de la lumière ultraviolette (UV)

##### III.3.1.1. Les Rayonnements ultraviolets

##### III.3.1.2. Définition

Les rayons ultraviolets sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm donc dans le domaine délimité par les rayons X d'une part et les radiations visibles d'autre part. On distingue quatre domaines :

- UV très lointaines (100-200 nm) ; (Les rayons de longueur d'ondes < 185 nm, sont absorbés par la plus part des substances y compris l'air) [43]
- UV-C (200-280 nm) ; (Fort pouvoir bactéricide avec effet maximum à 253.7 nm)
- UV-B (280-315 nm) ; (Moyen pouvoir bactéricide)
- UV-A (315-400 nm) (figure III.9) [43]. (Faible pouvoir bactéricide)

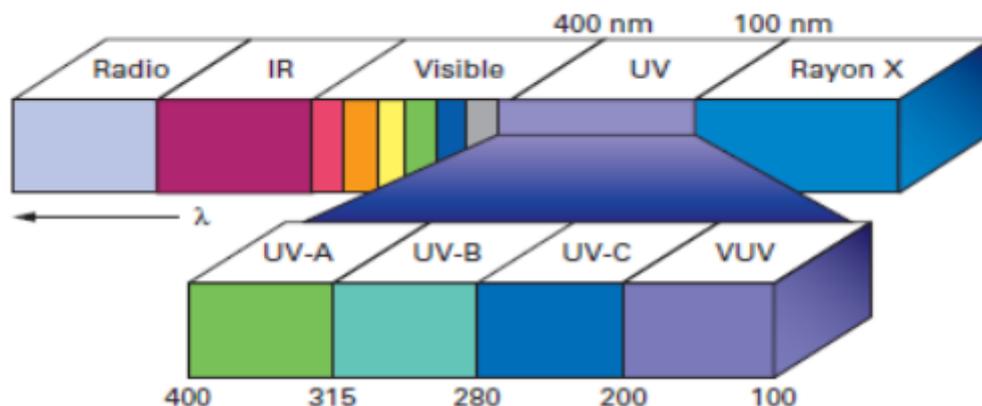
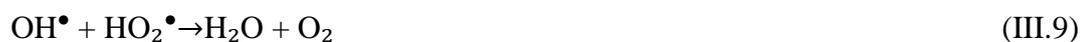


Figure III.9 : Lumière UV dans le spectre électromagnétique

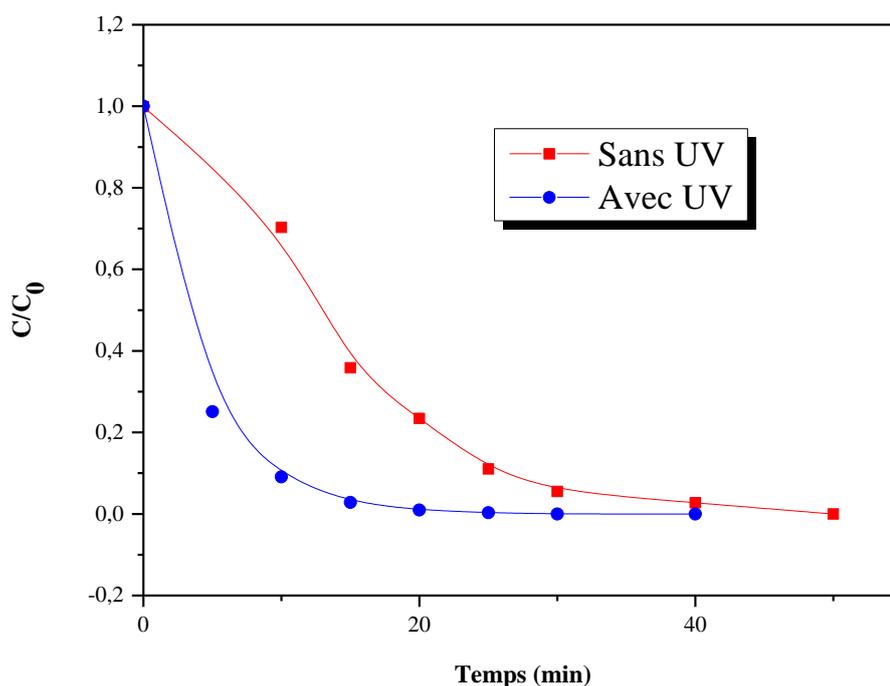
### III.3.1.3. Effet des rayons ultraviolets (UV) sur la cinétique de dégradation du Rouge Congo

L'effet de la présence ou de l'absence de la lumière est très visible car la lumière UV participe bien à la génération des radicaux hydroxyles. A partir des résultats représentés III.10, nous pouvons remarquer que la lumière UV fait augmenter la dégradation du Rouge Congo par rapport celle sans présence de lumière UV (dégradation avec l'eau oxygénée ajouté dans le colorant).

Par action dz la lumière ultraviolette (UV), la photolyse du peroxyde d'hydrogène conduit à une coupure homolytique de la liaison (O-O) et par conséquence, à la formation de deux radicaux hydroxyles selon le mécanisme suivant : [44],[45]



Les UV agissent sur le peroxyde d'hydrogène qui devient lui-même un catalyseur, L'interaction entre  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  et les rayons ultraviolets est plus efficace, de sorte qu'un plus grand nombre de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont générés. Le nombre de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , qui provoque de nombreuses réactions entre les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et le rouge Congo, augmente fortement les réactions entre les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et les molécules de Rouge Congo.



**Figure III.10 :** Effet de la présence de la lumière UV sur la dégradation du Rouge Congo

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $R=8$ ,  $[\text{RC}]=10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ . Température ambiante

Les réactions suivantes sont mises en jeux:



Les études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi que l'intensité lumineuse ultraviolette [46].

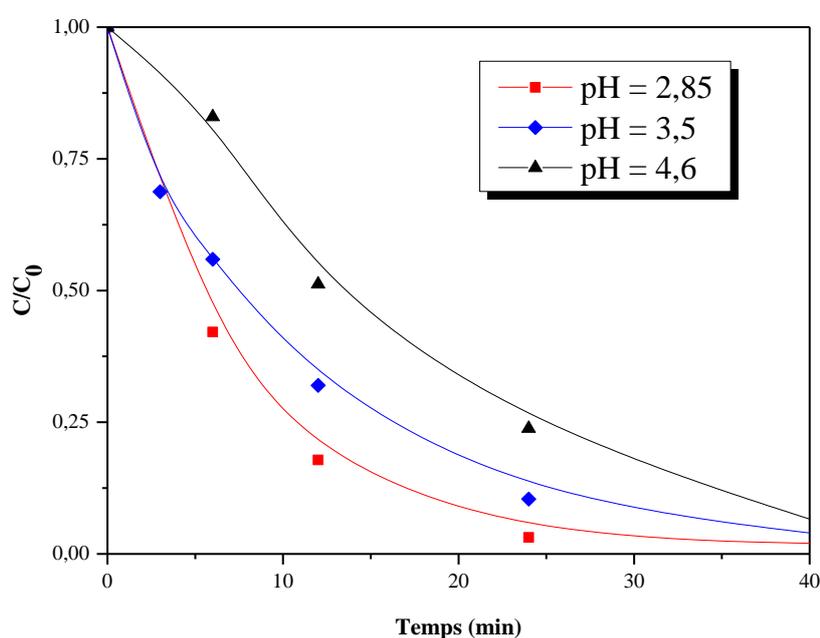
### III. 3.3. Effet du pH de la solution de Rouge Congo

Nous avons élucidé l'effet du pH sur la stabilité du RC dans III.1.4 et nous avons conclu qu'en fonction du pH de la solution, l'absorbance change. La gamme donc choisie pour les pH est comprise entre 2,85 et 4,6. Les résultats sont représentés sur la figure III.9.[47],[48]

La figure III.11 montre l'effet du pH sur la cinétique de dégradation du RC, le pH de 2,85 permet d'obtenir une meilleure efficacité de décoloration par rapport au pH 3,5 et 4,6. dans le cas du pH 2,85, le rendement de décoloration est presque de 100 % après 33 minutes de dégradation. La cinétique devient plus lente pour pH= 4,6.

Il est clair que le maximum de décoloration est obtenu à un pH égal à 2,85(pH de milieu).

Les résultats obtenus montrent que la vitesse initiale de la réaction varie inversement avec l'augmentation de pH. En outre la valeur de pH optimale dans cette étude est de 2,85 pour laquelle un taux de dégradation de 98,3 est obtenu, au bout de 33 mn de dégradation.



**Figure III.11** : Effet du pH sur la dégradation du RC par le procédé UV/ Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; R=8, [RC]=10 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tableau III.1**: Rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo- Fenton en fonction du pH

Ph	Rendement (%)
2,85	98,3
3,5	96,4
4,6	91,2

Le tableau III.1 résume pour chaque pH, les rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton à  $t = 40$  min. Nous pouvons dire que le meilleur pH pour cette dégradation est le pH 2,85. [49]

La génération de radicaux d'hydroxyle dépend du pH de la solution, ce qui entraîne la décoloration de la solution de Rouge Congo.

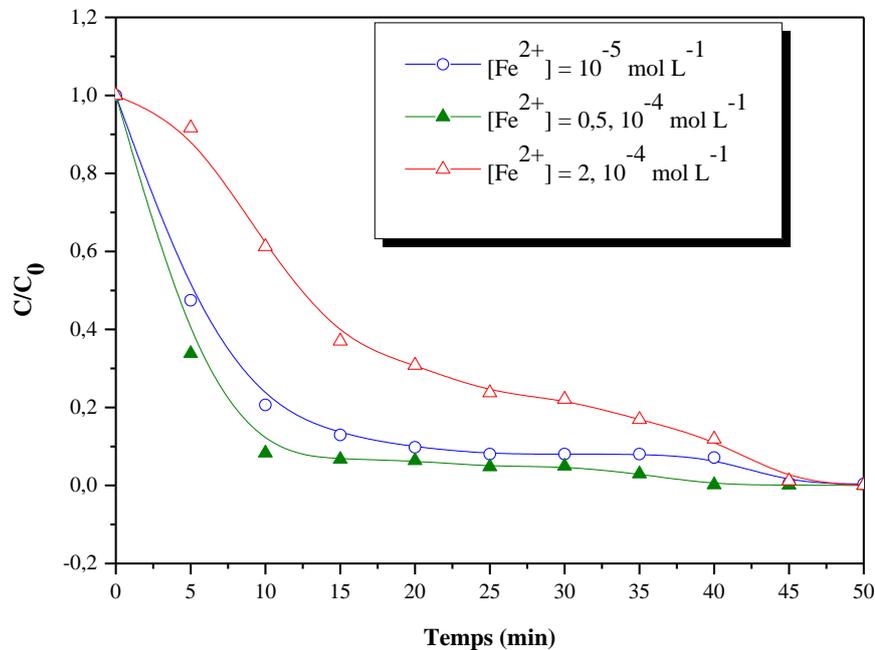
En outre, l'efficacité élevée de la décoloration à pH 2,85 peut également être due à la décomposition rapide du  $\text{OH}^\bullet$  et du  $\text{H}_2\text{O}_2$  [45],[47]. La faible efficacité de décoloration à pH 2,0

est due à l'existence de  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , qui se régénère lentement en  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Cela suggère que les concentrations élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessitent un environnement acide où le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus stable. À  $\text{Ph}=2$ , le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La diminution de la vitesse de dégradation ou la stabilité de la vitesse de dégradation avec l'augmentation des concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  peut être attribuée au fait que le  $\text{Fe}^{2+}$  peut également réagir avec les radicaux hydroxyles.

III.3.4. Effet de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ 

**Figure III.12** : Effet de la concentration de  $\text{Fe}(\text{II})$  sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton UV/  $\text{Fe}^{2+}$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV;  $R=8$ ,  $[\text{RC}]=10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=2,8$ .

La dégradation du rouge Congo a été étudiée en faisant varier la concentration des ions ferreux en solution. A partir de la courbe III.12, on constate que plus on ajoute de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , plus le pourcentage de dégradation du Rouge Congo n'est pas élevé. La réaction qui se produit dans le système  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est illustrée par les équations suivantes : [49],[50] :



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  servent de coagulant et peuvent donc se lier au rouge Congo pour former un complexe. En plus Outre la quantité de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ajoutée. Cependant, si l'ajout de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est trop important, le pourcentage de dégradation du rouge Congo diminue et le système est moins efficace car si on dépasse la concentration optimale de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , plus le reste de l'ion ferreux sera oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$ , et ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  formeront un autre complexe avec le Rouge Congo et conduiront les processus de dégradation à une diminution de l'efficacité.

**Tableau III.2:** Rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo- Fenton en fonction de  $[Fe^{2+}]$

$[Fe^{2+}]$ (M)	Rendement (%)
$10^{-5}$	95,2
$10^{-4}$	96,3
$2.10^{-4}$	91,3

Le tableau III.2 résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton à  $t= 30$  min. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est  $2.10^{-4}$  M. [51]

On conclut d'après les résultats que l'ajout des ions ferreux au cours de la dégradation du Rouge Congo par le procédé Fenton permet d'améliorer l'efficacité du traitement. L'ajout des ions  $Fe^{2+}$  avec une concentration de  $0,5.10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  permet d'atteindre une décoloration de l'ordre de 97,9 % après 30 min de traitement. En effet, l'ajout des ions ferreux permet d'augmenter la quantité des radicaux hydroxyles formés dans la décharge selon la réaction de Fenton : [52],[53]

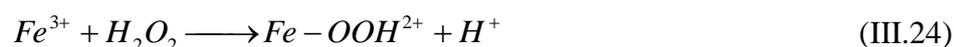


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



D'autre part, la figure III.12 montre que la cinétique de disparition du RC varie en fonction de la concentration du fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration des ions  $Fe^{2+}$  de  $10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  permet d'augmenter la décoloration de 6 % après 30 min de traitement.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les ions  $Fe^{3+}$  peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  selon les réactions suivantes [54] :



D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions  $Fe^{3+}$  va augmenter celle des ions  $Fe^{2+}$  par réduction des ions ferriques. Ces ions ainsi formés peuvent consommer les radicaux hydroxyles (réaction III-3), ce qui diminue d'autant plus l'efficacité de la dégradation.



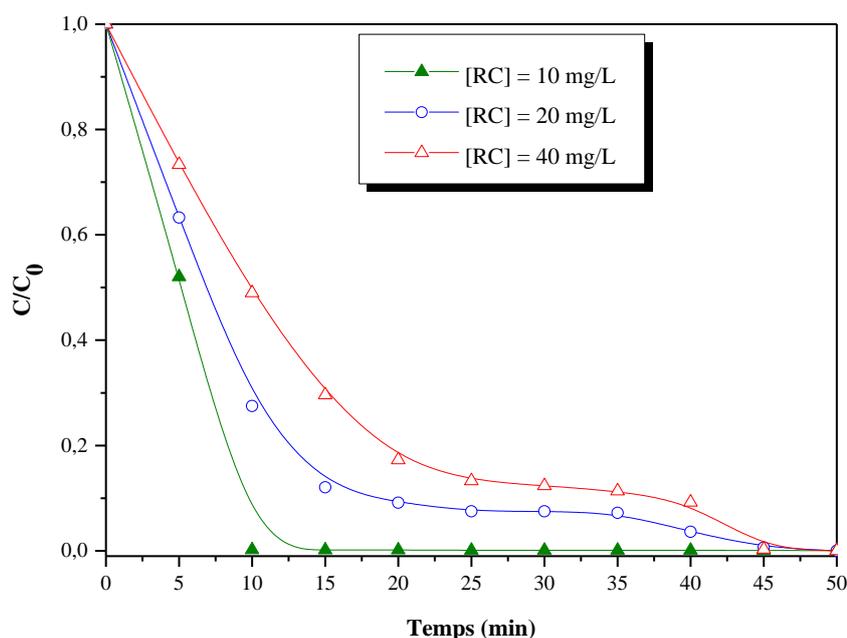
Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différents quantités du Rouge Congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, UV/ $H_2O_2$  et photo-Fenton). La décoloration est plus rapide pour la concentration la plus faible de RC, la présence des radicaux libres ( $OH^{\bullet}$ ) améliore la réaction.

### III.3.5. Effet de la concentration du Rouge Congo

Pour étudier la cinétique de dégradation du Rouge Congo en fonction de la concentration initiale de ce dernier, nous avons choisi les concentrations initiales en colorants de 10 à 40  $mg.L^{-1}$ . La figure III.12 représente les courbes de dégradation du Rouge Congo avec le temps. Les courbes montrent que le colorant.

Ces résultats indiquent que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. La concentration du colorant est un paramètre très important dans cinétique de dégradation de ce dernier.

D'après ces résultats, on peut dire que la valeur optimale de ce traitement est de 99,7% pour une concentration du Rouge Congo qui est égale à  $10mg.L^{-1}$ . C'est évident, dans ce cas-là avec des grosses molécules du colorant, d'une quantité importante et d'une teneur précise des radicaux  $\cdot OH$  provenant de la photolyse de  $H_2O_2$ , de l'eau ou de la réaction de Fenton.[55],[56]



**Figure III.13 :** Effet de la concentration en RC sur la cinétique de dégradation par le procédé phot Fenton.  $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $R = 16$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

**Tableau III.3:** Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.

[RC] (mg.L <sup>-1</sup> )	Rendement (%)
10	99,6
20	93,6
40	87,4

L'explication plus possible de la diminution de l'efficacité de décoloration du colorant avec une augmentation de la concentration peut être due à la faible pénétration des photons entrant dans la solution en raison du filtre interne photons pénétrant dans la solution en raison de l'effet de filtre interne l'effet , car une concentration élevée rend la solution plus imperméable aux rayons UV [57].

La deuxième raison est que lorsque la concentration de Rouge Congo augmente, le nombre de molécules de colorant RC augmente. Mais le nombre de radicaux hydroxyles reste le même, lorsque les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restent inchangées. Lorsque la concentration du colorant RC augmente, la vitesse de la réaction de décoloration augmente tandis que la constante de vitesse de la réaction de décoloration diminue (voir ci-dessous).

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le colorant RC et ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la concentration du colorant RC est faible, le radical hydroxyle est piégé par le peroxyde d'hydrogène, mais à forte concentration de colorant RC.

D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  va augmenter celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par réduction des ions ferriques. Ces ions ainsi formés peuvent consommer les radicaux hydroxyles, ce qui diminue d'autant plus l'efficacité de la dégradation.

Ces résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation diminue avec la concentration initiale. La concentration du colorant est un paramètre très important dans cinétique de dégradation de ce dernier. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé photo-Fenton. Nous avons fait varier la concentration du Rouge Congo de 10 à 40  $\text{mg.L}^{-1}$ , en fixant les autres paramètres ( $[\text{Fe}^{2+}] = 510^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ ). Les résultats sont représentés sur la figure III.13 et le tableau III.3.

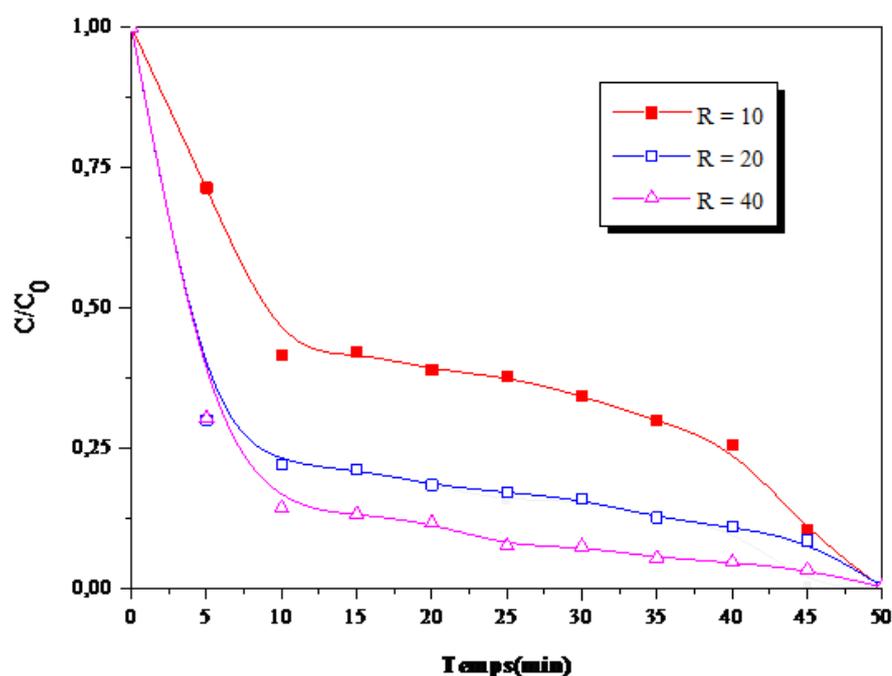
Ainsi, la concentration initiale du Rouge Congo est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton.

### III.3.6. Effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

L'évolution de la dégradation du Rouge Congo en fonction du temps d'irradiation, pour trois rapports  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  (10, 20 et 40) est représentée par la figure III.14.

D'après la figure III.14, on constate que la décoloration du Rouge Congo en solution avec des rapports  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  allant de 10 à 40 montrent que pour  $R = 40$  la cinétique est plus rapide par rapport à celle dans  $R = 20$  et dans  $R = 10$

Ainsi, le rapport  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton. L'étude des cinétiques de réaction de dégradation des colorants en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants. Les figures rapportent les cinétiques de photo dégradation de chaque colorant avec le temps. Les courbes des figures montrent que les colorants, sous irradiation sont totalement éliminés pour les différentes concentrations.



**Figure III.14 :** Evolution de la dégradation du colorant pour différents rapports  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution RC le procédé UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $[\text{RC}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,85$ .

**Tableau III.4 :** Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction du Rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

$R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	Rendement (%)
10	97,9
20	94,4
40	100

Le tableau III.4 résume pour chaque rapport, les rendements de dégradation de Rouge Congo par le procédé photo-Fenton à  $t = 30 \text{ min}$ . Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Ainsi, le rapport  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton

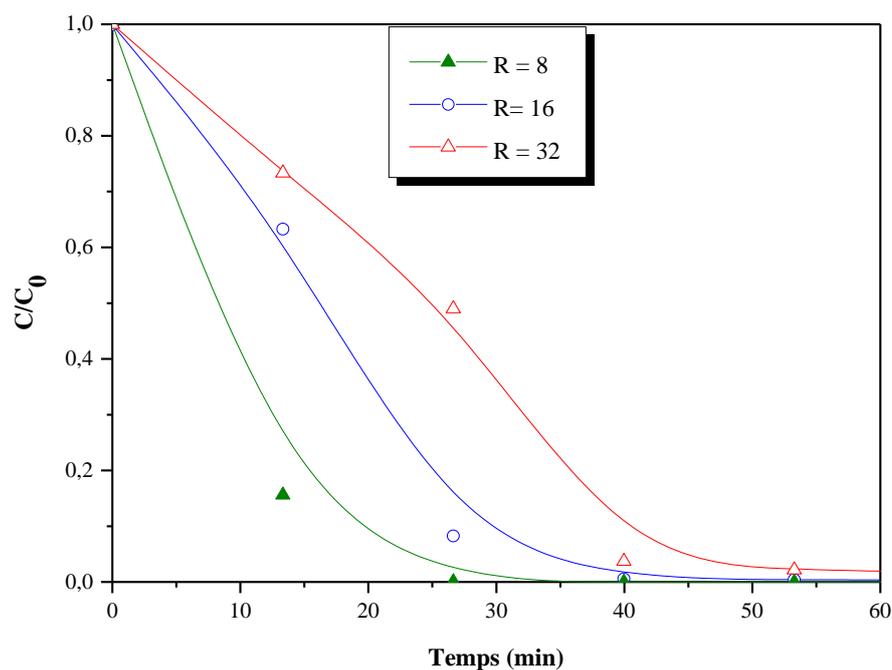
Étant donné qu'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  piège les radicaux hydroxyles, le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  doit être maintenu à un niveau optimal pour obtenir un taux de dégradation maximal des azoïques.

D'après la figure III.14, on constate que la décoloration du Rouge Congo en solution avec des rapports  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  allant de 10 à 40 montrent que pour  $R = 40$  la cinétique est moins rapide par rapport à celle dans  $R= 20$  et dans  $R= 10$ . Ainsi, le rapport  $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$  est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton

### III.3.9. Effet du rapport $R= [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{RC}]$

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton. La figure III.15 montre la décoloration du Rouge Congo en fonction du temps, en faisant varier le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{RC}]$  de 8 à 32 et en fixant la concentration du RC à  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ . La concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  influe sur l'efficacité de la dégradation du polluant organique. Pour vérifier cette phrase, une étude cinétique de l'élimination du RC a été réalisée en variant les rapports  $R$  de 8 à 32 et en gardant les autres paramètres fixes

En examinant la figure III.15, on peut dire qu'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une élévation de la quantité des HO dans le milieu étudié et par conséquent il conduit à l'augmentation du rendement de la décoloration ( $R= 100\%$  pour  $R=8$ ). Ceci peut être expliqué par la substitution des réactions majoritaires qui produisent les  $\cdot\text{OH}$  par d'autres qui les consomment ou qui ont pour la formation des autres radicaux moins puissants qu'eux. [58]



**Figure III.15** : Effet du rapport  $R = [H_2O_2]/[RC]$  sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé Fenton.  $[RC] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .  $\text{pH} = 2,85$

**Tableau III.5** : Rendements de dégradation du RC par le procédé Fenton en fonction du rapport

$$R = [H_2O_2]/[RC]$$

$R = [H_2O_2]/[RC]$	Rendement (%)
8	99,5
16	88,3
32	86,8

Les résultats obtenus dans le tableau et la figure précédents montrent que le rendement de dégradation du Rouge Congo atteint 99,5 % pour le rapport  $R = 8$ , 88,3 % pour le rapport 16 et , 86,8 pour le rapport 32. En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant mais ces radicaux seront piégés.[58]

Ainsi, le rapport  $[H_2O_2]/[RC]$  est un paramètre très important dans le procédé photo-fenton.

### Conclusion

D'après les résultats de la recherche, la diminution de la teneur en Rouge Congo par le procédé photo-Fenton est plus efficace avec l'aide du rayonnement de la lumière ultraviolette.

Le pH optimal pour la dégradation du colorant Rouge Congo est de 2,85.

Le rapport optimal observé entre  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  est de 40.

La dégradation du colorant est plus rapide au cours des 10 premières minutes à un pH plus faible, la plage de pH étant de 2,5 à 3,2,5,3, tandis qu'à un pH plus élevé, la dégradation du colorant est plus lente dans les dix premières minutes et la plage de pH est de 3,5-4,6.

La cinétique de décoloration pour le colorant Rouge Congo est du pseudo premier ordre.

Les molécules de colorants similaires ont donc un taux de dégradation similaire. Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différentes quantités de Rouge Congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, UV/ $H_2O_2$  et photo-Fenton). La décoloration est plus rapide pour la concentration la plus faible de RC, la présence des radicaux libres ( $OH\cdot$ ) est améliorée la réaction. L'objectif de ce travail était d'étudier l'élimination de Rouge Congo (RC), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents industriels du textile par un procédé d'oxydation avancée (POA) : UV/ $Fe^{2+}/H_2O_2$ . La décoloration de RC par le procédé  $H_2O_2/UV$  montre qu'une augmentation de la concentration du colorant a pour une diminution du rendement de la dégradation, un excès des radicaux hydroxyles a des conséquences défavorables sur l'efficacité de ce procédé. Pour ce procédé les valeurs maximums sont :  $[RC]=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $R=32$  et  $pH=2,85$ . Pour le procédé Fenton, l'excès des ions ferreux peut consommer des radicaux hydroxyles et former un précipité de  $Fe(OH)_3$ , une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une élévation de rendement de la décoloration. Contrairement au procédé Fenton, où, on a trouvé qu'un excès de peroxyde d'hydrogène est favorable, cette fois-ci et en présence de l'irradiation ultraviolette, une augmentation de la teneur de cet agent oxydant influe négativement sur l'efficacité de la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton.

Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différents quantités du Rouge Congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée photo-Fenton.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'étude de l'élimination du Rouge Congo (RC), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents industriels du textile par le procédé d'oxydation avancée (POA) :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . La dégradation du colorant Rouge Congo par le procédé d'oxydation avancée accompagnés de leurs interprétations.

La décoloration de RC par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  montre qu'une augmentation de la concentration du colorant a pour une diminution du rendement de la dégradation, un excès des radicaux hydroxyles a des conséquences défavorables sur l'efficacité de ce procédé. Pour ce procédé les valeurs maximums sont :  $[\text{RC}] = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $R = 8$  et  $\text{pH} = 2,85$  (de milieu).

Contrairement au procédé Fenton, où, on a trouvé qu'un excès de peroxyde d'hydrogène est favorable, cette fois ci et en présence de l'irradiation ultraviolette, une augmentation de la teneur de cet agent oxydant influe négativement sur l'efficacité de la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton.

Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différentes quantités du Rouge Congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, et photo-Fenton.)

Ce travail a donc cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction).

La photo catalyse est une réelle technologie de décomposition, elle détruit les composés polluants au lieu de les transformer, la transformation génère généralement comme des sous-produits  $\text{CO}_2$  et de l'eau. La photo catalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader et minéraliser à température ambiante le RC.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques. Cette dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter et par le radical sulfate formé par photolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce colorant et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de décoloration.

La photolyse UV ne permet de dégrader que les faibles concentrations des colorants.

Le couplage  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  permet d'oxyder le colorant avec une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale de colorant ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Au-delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction en raison de l'ampleur prise par les réactions d'auto inhibition.

## Références bibliographiques

- [1]. M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition 1989 Paris.
- [2]. G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [3]. Chapitre 1 : Généralités sur les colorants. Mémoire fin d'étude présenter par Fentouse sidi mohmed et belhadj abd edlhak. Thème : etude des intractions colorant-tensionactif : aplication a la dipolition. Page (4.5.6.7). 2013/2014.
- [4]. M. N Nait, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique,
- [5]. H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5ème Edition Masson, 838-845. 1987.
- [6]. L. Hansser, «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. 22, 1019-1026. 1984.
- [7]. T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, 15, 255- 270. 1981.
- [8]. H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». Langmuir, 15, 5997-6003. 1985.
- [9]. G. Bringmann, R. Kuhn. Ges. Ing, 80, 115-120.1959.
- [10]. V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 926-935. 1978.
- [11]. T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 523. 1957.
- [12] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12 , 523. 1957
- [13]. R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 ,433-437. 1999.
- [14]. U. Pagga, K. Taeger, Wat. Res. 28(5) 1051-1057. 1994.
- [15]. H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, J. Soc. Dyers and colorists 94(2) , 71-76. 1978.
- [16]. E. Weber, N.L. Wolfe, Environ. Toxicol. Techn. 6 , 911-920. 1987.
- [17]. C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, Water SA 21(1) , 61-69. 1995.
- [18]. M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ. Technol. 15 ,917-929, 1994.
- [19]. C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 ,53-54, 1997.
- [20]. J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, ,p. 9.1-9.70, 1996.
- [21]. C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, p. 401-1087. 1996.
- [22]. V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Desalination 78(2) , 257- 277, 1990.

- [23]. M. Kositz, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 ,591- 600, 2004.
- [24]. P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 ,289-302, 1998.
- [25]. W.W. Eckenfelder, *Chemicaloxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic PublishinfCompany Inc., p. 1-10, 1992.
- [26]. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98 , 91-106, 2003.
- [27]. CHIMISTE (2012). Article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux Traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.
- [28] J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevalle, *Water Nagoya, ASPAC IWSA*,2006.
- [29] S.C Ameta., R Ameta., J Vardia., Z Ali., *Photocatalysis: a frontier of photochemistry*, J. India Chem. Soc. 76, 281-287,2010.
- [30] A.S Özen., V Aviyente.,R.A. Klein, *Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study*, *J. Phys. Chem.* 107, 4898-4907, 2011.
- [31] M.R.Hoffmann ,S.T. Martin , X.Choi , W.D .Bahnemann , *Environmental application of semiconductor photocatalysis*, *Chem. Rev.* 95, 69-75,2010.
- [32] M. Adosinda , M .Martins, L Nelson., A. J.D. Silvestre, M. J . Queiroz, *Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes*, *Chemosphere* 52, 967–973,2010.
- [33] C. López, A. G. Valade, B.Combourieu ,I. Mielgo , B.Bouchon , J.M. Lema , *Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry*, *Anal. Biochem.*335, 135–149,2011.
- [34] (W.J.). *Masschelein– Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*. ÉditionsLewisPublishers, Boca Raton, Florida, 2008.
- [35] Centre De Physique Des Plasmas Et De Leurs Applications (CPAT) ; site électronique Sewraj@cpat.ups-tlse.fr "Optimisation d'un système émetteur de photons porteur du projet : Neermalsing SEWRAJ.
- [36]. S. Warne, Ste HanoviaP.Sachoux Ste Berson France. "La Grande-Bretagne prend la tête du traitement de l'eau potable par rayons UV". *L'eau L'industrie*, Les nuisances N°118 pp.47-50, 2009.
- [37] A.J. Exposito, J.M. Monteagudo, A. Dur an, 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) 597–605, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.069>.

- [38] F. Bourguine, J. Chapman, S. Martin. Traitement des pesticides par photolyse UV » ; TSM N° 7-8 ; pp. 23-27 ; Juillet-Août, 2009.
- [39] Y-S. Shen, Y. Ku et K. C. Lee.; The effect of light absorbance on the decomposition of chloro-phenols by U.V. radiation and UV H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes; *Wat.Res.* 29; 3; 907- 914,2012.
- [40] S. Guitteau. Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by U.V. and U.V./HO°; *Environ. Techno.Letters*; N° 9; pp. 1115-1128,2005.
- [41] H.J.H. Fenton," LXXIII. —oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society,*" *Transactions* 65 (0) 899–910. 1894.
- [42] F.J. Benitez, et al," Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes," *J. Chem, Technol, Biotechnol*, 82 (1) 65–73.2007.
- [43] H. Zhang, H.J. Choi, C.P. Huang," Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate," *J. Hazard. Mater.* 125 (1-3) .166–174.2005.
- [45] N. Klamerth, et al," Modified Photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents," *Catal, Today* 161 (1) .241–246.2011.
- [46] 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 .111–128, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>. 2021.
- [47] V. Leifeld, et al," Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater," *J. Environ, Manage*, 222 284–292.2018.
- [48] 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 . 139–146, <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2015.11.026>.2016.
- [49] 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 . 453, <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3631-y>.2017.
- [50] 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 .23912–23928,<https://doi.org/10.1007/s11356-020-12106-y>.2021.
- [51] 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 . 34–44, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.04.011> .2016.

[52] 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. 1295–1334, <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01119-1>. 2021.

[53] A. De Luca, R.F. Dantas, S. Esplugas," Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH," *Water Res*, 61 .232–242, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>. 2014.

[54] U.J. Ahile, R.A. Wuana, A.U. Iotodo, R. Sha'Ato, R.F. Dantas," Stability of iron chelates during photo-Fenton process: the role of pH, hydroxyl radical attack and temperature," *J. Water Process Eng*, 36 , 101320, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101320>. 2020.