



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème

Élimination de colorants azoïques
par le procédé Photo-Fenton

Présenté par : BETTICHE Loubna

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

•DILMI Abdellah (MAA)

Président -UBBA

•BOUBATRA Mustapha (MCB)

Rapporteur - UBBA

•BOUNAB Farida (MAA)

Examinatrice- UBBA

Année universitaire : 2017-2018

Remerciements

Je remercie beaucoup dieu de m'avoir aidé pour atteindre ce but, de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj au laboratoire de chimie organique.

*Mes remerciements les plus sincères vont au **Dr. Boubatra Mustapha** qui a dirigé ce travail.*

Tout au long de cette année, il a su m'orienter dans la bonne direction grâce à son sérieux et ses compétences, je le remercie vivement.

*Je tiens à remercier Mme **Farida Bounab** pour l'honneur quelle me fait en acceptant de présider le jury. Mes remerciements vont aussi à **Mme Mounira Bouabdellah** et **Mr Abdellah Dilmi** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie bien évidemment mes chères amies **Karima, Fairouz, Samah, Nada** et **Mounira** pour leurs conseils, remarques et encouragements judicieux et constructifs.*

Je tiens à remercier également mes amies et collègues de la promotion, pour leurs collaborations et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

J'espère pouvoir continuer à collaborer avec eux. Merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années dans notre laboratoire.

En fin, et sans oublier ma famille, parents, frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement.

Merci à vous tous.

Remerciements

Je remercie beaucoup dieu de m'avoir aidé pour atteindre ce but, de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj au laboratoire de chimie organique.

*Mes remerciements les plus sincères vont au **Dr. Boubatra Mustapha** qui a dirigé ce travail.*

Tout au long de cette année, il a su m'orienter dans la bonne direction grâce à son sérieux et ses compétences, je le remercie vivement.

*Je tiens à remercier Mme **Farida Bounab** pour l'honneur quelle me fait en acceptant de présider le jury. Mes remerciements vont aussi à **Mme Mounira Bouabdellah** et **Mr Abdellah Dilmi** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie bien évidemment mes chères amies **Karima, Fairouz, Samah, Nada** et **Mounira** pour leurs conseils, remarques et encouragements judicieux et constructifs.*

Je tiens à remercier également mes amies et collègues de la promotion, pour leurs collaborations et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

J'espère pouvoir continuer à collaborer avec eux. Merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années dans notre laboratoire.

En fin, et sans oublier ma famille, parents, frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement.

Merci à vous tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes très chères sœurs Samiha , Abla , Bassma

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je

Porte pour vous

Mon frère Faouzi.

Toute ma famille.

Mes chères collègues de ma promotion : Karima, Samah, Fairouz.

Mes chères amies : Zakia, imene .

Tous ceux et celles qui ont pu contribuer à la réalisation de ce mémoire.

Loubna

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes très chères sœurs Samiha , Abla , Bassma

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je

Porte pour vous

Mon frère Faouzi.

Toute ma famille.

Mes chères collègues de ma promotion : Karima, Samah, Fairouz.

Mes chères amies : Zakia, imene .

Tous ceux et celles qui ont pu contribuer à la réalisation de ce mémoire.

Loubna

Table Des Matières :

La liste des figures.

La liste des tableaux.

La liste des Abréviations.

Introduction général.

Chapitre I : Généralité sur les colorants.

I-1- Historique des colorants	3
I-2 -Définition d'un colorant	3
I-3-Classification des Colorants	5
I-3-1- Classification Selon La Constitution Chimique.....	5
I-3-1-1- Les colorants azoïques	5
I-3-1-2. Les colorants anthraquinoniques	5
I-3-1-3- Les colorants indigoïdes	6
I-3-1-4 -Les colorants xanthène	6
I-3-1-5- Les phtalocyanines	6
I-3-1-6- Les colorants nitrés et nitrosés	7
I-3-1-7-Les colorants triphénylméthanes	7
I-4- Les Colorants et leurs impacts Environnementaux	7
I-4-1-Toxicité des Colorants	8
I-5 - les caractéristiques des Colorants étudié	9
I-5-1 - Bleu de Méthylène	9
I-5-1-1 : Toxicité du bleu de méthylène	12
I-5-2 -L'orange II	13

Table Des Matières :

I-6 - Dégradation des colorants azoïques	14
--	----

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

II-1-Introduction	16
II-2 - Les procédés d'oxydation Avancée (POA)	16
II-3-Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées	18
II-4- Description et Caractéristiques de OH^\bullet	18
II-5-Réactivité des radicaux hydroxyles	19
II-6- Les différents procédés d'oxydation avancée (POA).....	20
II-6-1- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	20
II-6-1-1 - Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	20
II-6-2 - Les procédés photochimiques	22
II-6-2-1 -Photolyse directe	22
II-6-2-2 -Photolyse de l'ozone	22
II-6-2-3 -Photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2)	23
II-6-2-4 : Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	24
II -6-3 - la photocatalyse hétérogène	25
II-6-3-1 -Principe de la photocatalyse hétérogène	26

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III-1-Introduction	30
III-2-Matériel Et Méthodes	30
III-3- Préparation de la solution	30
III-4- Les produits utilisés	30
III-5-Matériel utilisé.....	31

Table Des Matières :

III-6-Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible).....	32
III-7 - Principes fondamentaux de la photochimie.....	33
III -7-1- Les lois de la photochimie	34
<u>Chapitre VI : Résultats et Discussions</u>	
IV-1 : Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale	35
IV-2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage	35
IV-3 : Démarche expérimentale pour le procédé de photo Fenton	36
IV.4-Etude de la cinétique d'oxydation du Bleu de méthylène	37
IV.4.1-Effet de la présence de la lumière UV	37
IV.4.2- Effet de la concentration des ions Fe^{2+}	38
IV.4.3. Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB]	39
VI.4.4. Influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	41
IV.4.5. Influence du rapport $R= [H_2O_2] / [MB]$	42
IV-5 : Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale	43
IV-6 : Etablissement de la courbe d'étalonnage	44
IV.7- Etude de la cinétique d'oxydation de l'Orange II	45
IV.7.1-Effet de la présence de la lumière UV	45
IV.7.2- Effet de la concentration des ions Fe^{2+}	46
IV.7.3. Effet de la concentration en Orange II	47
VI.7.4.. Influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	49
IV.7.5. Influence du rapport $R= [H_2O_2] / [ORII]$	50
Conclusion générale	51

Table Des Matières :

La liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : structure du colorant azoïque.

Figure I.2 : structure du anthraquinonique .

Figure.I.3 : structure du colorant indigoïde .

Figure. I.4 : structure du colorant xanthène .

Figure. I.5 : structure du colorant phtalocyanine .

Figure .I.6 : Structure colorants nitrés et nitrosés .

Figure I-7 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

Figure I .8: Le Bleu de méthylène.

Figure I.9 : L'Orange II

Chapitre II :

Figure II-1 : Principaux processus d'oxydation avancés (POA)

Figure II.2 : Description et Caractéristiques de OH^\bullet .

Figure II-3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule

Particule de semi-conducteur

Figure II-4 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle

Chapitre III:

Figure III.1 : Préparation de la solution du bleu de méthylène et l'Orange II.

Figure III.2 : Photo du l'UV-Visible.

Figure III.3 : Photo du pH-mètre .

Figure III.4 : Photo d'un agitateur magnétique .

Figure III.5 : photo de la lampe UV (9W, 365 nm) .

Figure III. 6: Différentes gammes de radiations lumineuses .

Chapitre VI:

Figure IV.1 : Spectre d'absorption du Bleu de méthylène.

Figure IV.2 : une série de solutions a déférents concentrations [20 ; 80] mg/l.

La liste des figures :

Figure IV.3 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration du bleu de méthylène

Figure IV.4: Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation du Bleu de méthylène .

Figure IV.5 : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton [MB] = 20 mg/L; pH = 2; R =8.

Figure IV.6: Effet de la concentration en MB sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton. [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; pH = 2; R =16; T = 20°C.

Figure VI.7 : Evolution de la dégradation du colorant pour différents rapport $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution BM.

Figure IV.8 : Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.[MB] = 5 mg/L; pH = 2; [Fe²⁺]=10⁻⁴ M; T = 20°C.

Figure IV.9 : Spectre d'absorption du L'Orange II.

Figure IV.10 : une série de solutions a différents concentrations [25 ; 100] mg/l.

Figure IV.11: Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'orange II .

Figure IV.12: Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation de l'Orange II

Figure IV.13: Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. [MB] = 20 mg/L; pH = 2; R =8.

Figure IV.14: Effet de la concentration en Orange II sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; pH = 2; R =16; T = 20°C.

Figure VI.15 : Evolution de la dégradation pour différents rapports $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution BM.

Figure IV.16: Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[ORII]$ sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton [ORII] = 5 mg/L; pH = 2; [Fe²⁺]=2 10⁻⁴ M.

La liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : structure du colorant azoïque.

Figure I.2 : structure du anthraquinonique .

Figure.I.3 : structure du colorant indigoïde .

Figure. I.4 : structure du colorant xanthène .

Figure. I.5 : structure du colorant phtalocyanine .

Figure .I.6 : Structure colorants nitrés et nitrosés .

Figure I-7 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

Figure I .8: Le Bleu de méthylène.

Figure I.9 : L'Orange II

Chapitre II :

Figure II-1 : Principaux processus d'oxydation avancés (POA)

Figure II.2 : Description et Caractéristiques de OH^\bullet .

Figure II-3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule

Particule de semi-conducteur

Figure II-4 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle

Chapitre III:

Figure III.1 : Préparation de la solution du bleu de méthylène et l'Orange II.

Figure III.2 : Photo du l'UV-Visible.

Figure III.3 : Photo du pH-mètre .

Figure III.4 : Photo d'un agitateur magnétique .

Figure III.5 : photo de la lampe UV (9W, 365 nm) .

Figure III. 6: Différentes gammes de radiations lumineuses .

Chapitre VI:

Figure IV.1 : Spectre d'absorption du Bleu de méthylène.

Figure IV.2 : une série de solutions a déférents concentrations [20 ; 80] mg/l.

La liste des figures :

Figure IV.3 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration du bleu de méthylène

Figure IV.4: Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation du Bleu de méthylène .

Figure IV.5 : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton [MB] = 20 mg/L; pH = 2; R =8.

Figure IV.6: Effet de la concentration en MB sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton. [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; pH = 2; R =16; T = 20°C.

Figure VI.7 : Evolution de la dégradation du colorant pour différents rapport $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution BM.

Figure IV.8 : Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.[MB] = 5 mg/L; pH = 2; [Fe²⁺]=10⁻⁴ M; T = 20°C.

Figure IV.9 : Spectre d'absorption du L'Orange II.

Figure IV.10 : une série de solutions a différents concentrations [25 ; 100] mg/l.

Figure IV.11: Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'orange II .

Figure IV.12: Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation de l'Orange II

Figure IV.13: Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. [MB] = 20 mg/L; pH = 2; R =8.

Figure IV.14: Effet de la concentration en Orange II sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; pH = 2; R =16; T = 20°C.

Figure VI.15 : Evolution de la dégradation pour différents rapports $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution BM.

Figure IV.16: Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[ORII]$ sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton [ORII] = 5 mg/L; pH = 2; [Fe²⁺]=2 10⁻⁴ M.

Liste des Abréviations :

Abs : Absorbance de la lumière (nm).

BM : Bleu de méthylène.

C : Concentration massique ou molaire en soluté (mg L⁻¹ ou m mol L⁻¹).

C₀ : Concentration initiale (bleu de méthylène et l'orange II (mg L⁻¹)).

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours.

DCO : Demande chimique en oxygène.

Fe²⁺ : Fer ferreux.

Fe³⁺ : Fer ferrique.

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène.

nm : Nanomètre.

OH[•] : Radicaux hydroxyles.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

UV : Ultra-violet.

λ : Longueur d'onde (nm).

R : Rapport [H₂O₂]/ [MB].

R[•] : Radical organique.

T : Température.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

HCl : Acide chlorhydrique.

I : Intensité lumineuse traversée.

I₀ : Intensité initiale lumineuse.

ml : Milli litre.

min : Minute.

Introduction
Générale

Introduction générale

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

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui s'est avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux.

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O₃/UV, H₂O₂/UV) soit par photo catalyse (UV/TiO₂, UV/Fe²⁺) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant par procédé d'oxydation avancée (photo-fenton) en solution aqueuse. Le bleu de méthylène et l'orange II est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, Textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Introduction générale

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, le bleu de méthylène et l'orange II et ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé.
- **Le deuxième chapitre** : une revue sur les procédés avancés (les différents types de POA sera procédé ainsi que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles).
- **Dans le troisième chapitre** : sera décrites les méthodes expérimentales et les différentes

Techniques analytiques utilisées au cours de cette étude

- **Dans le dernier chapitre**, nous présentons les résultats obtenus sur les essais de dégradation du bleu méthylène et l'orange II par le procédé photo-fenton, et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du bleu de méthylène et l'orange II ; le pH du milieu la concentration initiale, de l'oxydant et de polluant.

I.1- Historique des colorants :

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur .

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

I.2 -Définition d'un colorant :

Un colorant est capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (360 à 800 nm) La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant

le chromogène .Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le **Tableau I.1**).

Tableau I.1 : principaux groupes chromophores et auxochromes .

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
• Azo (-N=N-)	• Amino (-NH ₂)
• Nitro so (-NO ou -N-OH)	• Méthylamino (-NHR)
• Carbonyl (=C=O)	• Diméthylamino (-NR ₂)
• Vinyl (-C=C-)	• Hydroxyl (-OH)
• Nitro (-NO ₂ ou = NO-OH)	• Alkoxy (-OR)
• Sulfure (C=S)	• Donneurs d'électrons (- Cl)

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, Pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit.

L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].

I.3-Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application [6] .

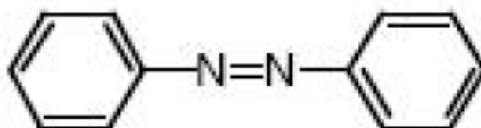
I.3-1- Classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [7]

I-3-1-1. Les colorants azoïques :

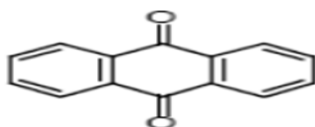
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo. [6]



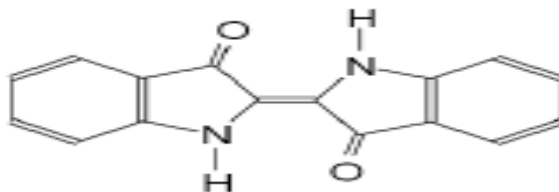
I-3-1-2. Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. [6]



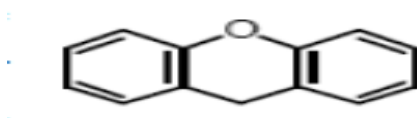
I-3-1-3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [6]



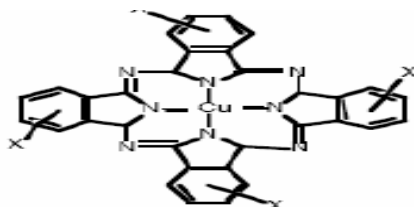
I-3-1-4. Les colorants xanthène :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie[6] .



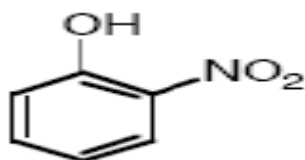
I-3-1-5. Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [6].



I-3-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés :

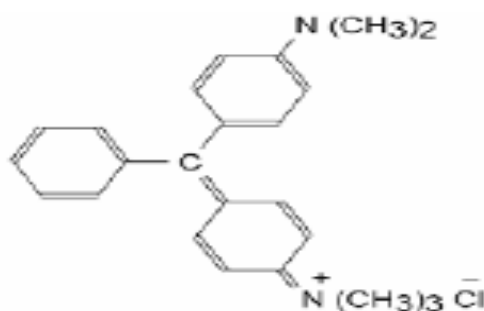
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [6].



I-3-1-7. Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes[6].

Exemple: C.I. Basic Green 4



I-4- Les colorants et leurs impacts environnementaux:

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [2]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-4-1. Toxicité Des Colorants :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches

ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [8,9]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [10].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 aux dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [11]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [12]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (**Fig.I-1**) [13-12]

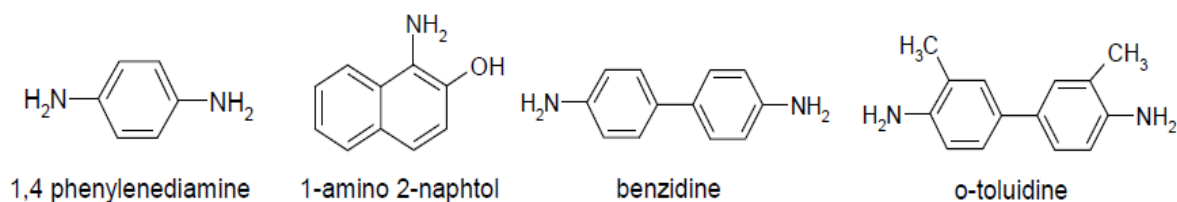


Figure I-1 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique

que le premier [15]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [16].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [17].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I-5 : les caractéristiques des Colorants étudié :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB) et l'orange II.

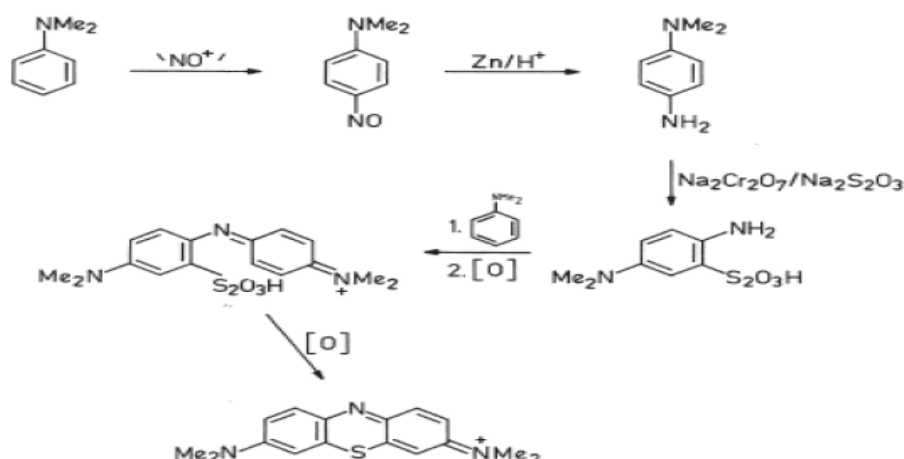
I-5-1 : Bleu de méthylène :

C'est un dérivé de phénothiazine [18], et est un colorant cationique [19], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [20], le plus courant c'est le trihydraté [21]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [22]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [23].



Figure I.2: Le Bleu de méthylène.

La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous [24]:



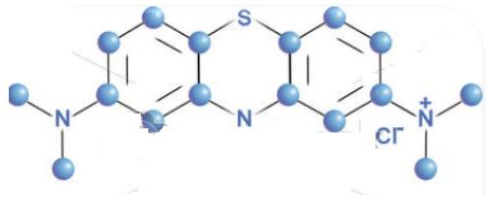
Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [23]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines telque: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [25], un antirhumatismal [21];

- coloration du coton, bois, soie et papier [26,27];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [28];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [18];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [29]; ...etc.

Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriété		Réf :
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	-
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
pH	5,9	[53]
λ _{max} (nm)	665 ou 662	[52] [53]
pKa	3,8	Directive 2001/58/E
Structure		[51]

Une analyse avec les rayons-X du bleu de méthylène pentahydraté a montré qu'il s'agit d'un cristal monoclinique [30], les coordonnées de cette forme cristalline sont représentées dans le tableau I-3:

Tableau I-3 : Propriétés cristallines du bleu de méthylène

Les coordonnées de la maille élémentaire	Valeurs	Unité
a	9.646(9)	Å°
b	31.106(17)	Å°
c	6.992(2)	Å°
β	96.70(6)	°
U	2083.6	Å°³
Z	4	-

Où:

a, b et c : Paramètres de la maille.

β : Angle du système monoclinique.

U : volume du cristal en Å³.

Z : la coordinance.

I-5-1-1 : Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger d'utilisation de ce produit comme médicament [31], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [29].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [32] et les eaux [26]. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux Yeux [26,33] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [26] et augmentation de la fréquence cardiaque [27] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [33], nausée, transpiration rodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [26, 27,34].

I-5-2 : L'orange II :

L'orange II est un colorant qui appartient à la famille des colorants azoïques qui sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [35,36].

Les colorants azoïques sont :

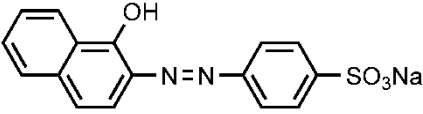
- Colorant basique
- Colorant acide
- Colorant direct soluble dans l'eau
- Colorant dispersé
- Colorant insoluble dans l'eau

Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [36]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [37]



Figure I.3 : Photo du colorant orange II

Tableau I .4 : : Fiche identitaire de l'orange II

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C16H11N2NaO4S
Poids Moléculaire (g/mole)	350,32
Point de fusion °C	164
solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo benzènesulfonate]

I-6 : Dégradation des colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements, [38]. Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [39]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables, [40]. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces, [41]. Sous conditions anaérobies, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses, [42]. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), [43]. Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées.

La précipitation directe par coagulation-floculation, est souvent suivie d'une décantation afin de séparer les énormes quantités de boues produites par le procédé, [44]. Notons ici que l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques comme la floculation, la coagulation et la précipitation, [45], le traitement sur charbon actif exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbé. Les techniques de séparations membranaires telles que l'ultrafiltration, nanofiltration, [46; 47] et l'osmose inverse, [48], sont aussi utilisées. Les procédés utilisant du charbon actif et techniques membranaires sont performants seulement pour des faibles valeurs en DCO. Ces méthodes ne sont pas destructrices, il y'a seulement transfert de la pollution d'une phase à l'autre.

Les techniques membranaires sont limitées dans leurs applications car elles nécessitent un retraitement des solutions concentrées obtenues. Les coûts de retraitement du retentat sont très importants comparés à celui de l'effluent originel, [49]. Ces procédés nécessitent alors un investissement supplémentaire afin de dégrader complètement les polluants (exemple, l'incinération). Les charbons actifs, produits relativement coûteux, sont aussi souvent régénérés afin d'être réutilisés dans les processus de traitement.

Les techniques d'oxydation chimique se révèlent un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique.
- les procédés d'oxydation avancée.

II-1 - Introduction :

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA) [50].

II-2 - Les procédés d'oxydation Avancée (POA) :

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 vus le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH^\bullet [54]. Les radicaux libres HO_2^\bullet et leur nombre de base conjuguée O_2^\bullet . 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/ H_2O_2),
- POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
- POA basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro Fenton),
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV).

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

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [55], elles sont caractérisées par la production des radicaux HO^\bullet [56]. Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- simple à réaliser ;
- élimination 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 [58].

Chaque procédé à 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 couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [55] ;
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes ;
- ce sont des procédés émergents [56] ;

Tableau II.1 : différents procédés d'oxydation avancée [57]

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

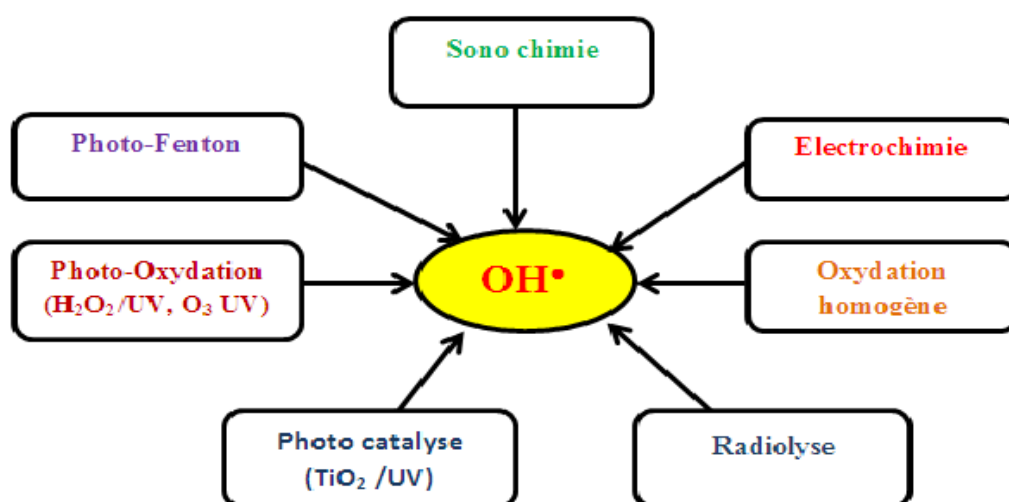


Figure II-1: Principaux processus d'oxydation avancés (POA)

II-3-Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :

Les POA sont utilisés [59] :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) [59].

II-4- Description et Caractéristiques de OH[•]:

Le radical hydroxyle (OH[•]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.

Le radical OH[•] a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques [60]. La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10⁷ et 10¹⁰ L.mol⁻¹ en solution aqueuse [6]. Le radical hydroxyle peut réagir avec les différents composés organiques comme suit [61] :

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH₂) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO₂, -COOH).
- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.

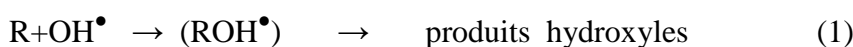


Figure II.2 : Description et Caractéristiques de OH^\bullet [61]

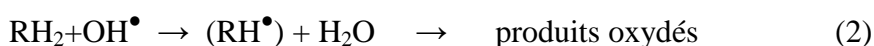
II-5-Réactivité des radicaux hydroxyles [61]:

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats Organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

- 1^{ère} cas : addition du radical OH^\bullet sur le composé organique R



- 2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



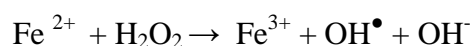
Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison [62].

II-6- Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) :

II-6-1- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

La réaction de Fenton a été découverte à la fin du 19e siècle, 1894, par Fenton, il a montré que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Ont publié plusieurs articles sur la stoechiométrie de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions ferreux. ont postulé que Fe_2O_5 a été formé, et qui a été réduit en Fe^{III} , soit par excès de Fe^{II} , ou par excès de peroxyde d'hydrogène. ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction. Ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique. Depuis, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'oxydation, [63].

Équation I :



Pour le Fe^{II} et en milieu acide, la valeur de la constante cinétique de la réaction d'ordre 2, $k = 53 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [73]. En l'absence de lumière et de ligands complexant autres que l'eau, le mécanisme le plus accepté de décomposition de H_2O_2 en solution acide aqueuse homogène, entraîne la formation ($\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^-$) et OH^\bullet [63].

La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le Fe^{II} augmente lorsque le pH augmente ($\text{pH} \leq 5$) car dans cette gamme de pH, la forme prédominante $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} .

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton réagissent très rapidement sur des colorants synthétiques pour conduire à leur minéralisation. Des études ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des HO^\bullet . Mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif (H_2O_2). La régénération du Fe^{2+} et les autres principales réactions du fer sont résumées dans le **tableau II.2**.

Enfin le Fe^{3+} peut réagir avec H_2O_2 pour donner Fe^{2+} . Le principal avantage de la méthode de Fenton est l'usage du fer, élément plus au moins non-toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est facile à manipuler. Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques, seulement moins de 50% du carbone organique peut être converti en CO_2 .

En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues due au fer et des sous-produits [63]

Tableau II.2: Principales réactions du fer dans le procédé Fenton

Réaction :	Constante de Réaction :	Auteur :
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\bullet + \text{OH}^-$	$k = 53 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Kiwi et al., 2000
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet + \text{H}^+$	$k = 3.1.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k = 3.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k = 2.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$k = 1.2.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sychev et al., 1995
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k = 1.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$	$k = 1.2 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Gallard et al., 1998
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\bullet^- + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$	$k = 1.0 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$k = 5.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Christensen et al., 1982
$\text{OH}\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k = 0.71 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$\text{OH}\bullet + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k = 1.01 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$\text{OH}\bullet + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Sehested et al., 1968
$\text{OH}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k = 3.3.10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	De Laat et al., 1999
$\text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{O}_2\bullet^- + \text{H}^+$	$k = 1.58 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$\text{HO}_2\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = 8.3 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$\text{HO}_2\bullet + \text{O}_2\bullet^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k = 9.7 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$\text{O}_2\bullet^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\bullet$	$k = 1.0 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Jayson et al., 1969
$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$k = 2.0 \cdot 10^{-4}$	Gallard et al., 1999
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet$	$k = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Glaze et al., 1995
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet + \text{OH}^-$	$k = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Glaze et al., 1995
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	$k = 2.9 \cdot 10^{-3}$	Milburn et al., 1955
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	$k = 7.62 \cdot 10^{-7}$	Milburn et al., 1955
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	$k = 3.1 \cdot 10^{-3}$	Gallard et al., 2000
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$\text{pKa} = 3.6$	Smith et Martell. 1976

II-6-1-1 - Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés : [63]

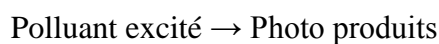
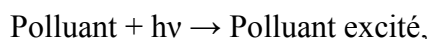
- ✓ le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, au-delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction,
- ✓ Rapport H_2O_2/Fe^{2+} , l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles,
- ✓ Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction
- ✓ Source d'irradiation,
- ✓ Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur),

II-6-2 - Les procédés photochimiques :

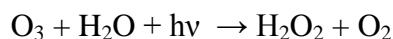
Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton [60].

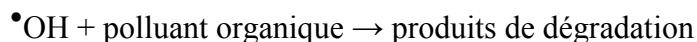
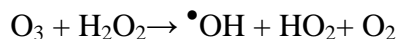
II-6-2-1 -Photolyse directe :

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé :

**II-6-2-2 -Photolyse de l'ozone :**

L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en Peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :

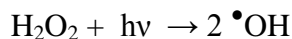




Outre son prix élevé, ce procédé reste limité en application car il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [62] .

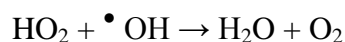
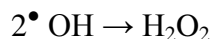
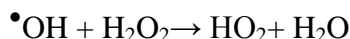
II-6-2-3-Photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂) :

La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H₂O₂ par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires.

Les principales réactions sont :



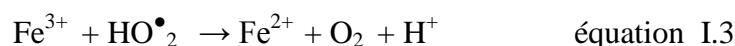
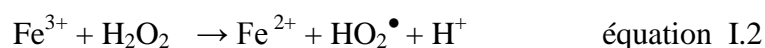
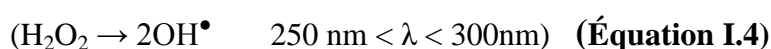
Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H₂O₂ qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H₂O₂ est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H₂O₂ en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol⁻¹).

Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux [63].

II-6-2-4 : Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) :

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (**Équation I.1**, Fenton processus).

La génération des radicaux OH^\bullet dans le procédé photo-Fenton est effectuée à travers deux mécanismes principaux, la réaction de Fenton (**Équation I.1**) et la photolyse de H_2O_2



Sous irradiation à une longueur d'onde $\lambda < 410 \text{ nm}$, Fe^{3+} peut être réduit par photolyse en Fe^{2+} . La vitesse de dégradation des polluants et la réduction de la DCO sont ainsi augmentées par la formation des radicaux hydroxyles



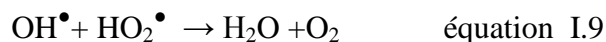
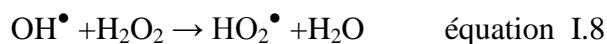
Dans les processus de type photo-Fenton, la photolyse de l'eau oxygéné H_2O_2 pour la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet est prise en compte selon l'**Équation I.4**.



La formation de radicaux OH^\bullet par réduction des ions Fe^{3+} (**Équation I.7**) est considérée comme négligeable comparée aux deux réactions **Équations (I.1)** et **(I.6)**.



La production de radicaux OH^\bullet par les **Équations (I.1)** et **(I.3)**, respectivement, est fortement influencée par la concentration de H_2O_2 , facteur limitant de la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. Généralement une augmentation de la concentration en H_2O_2 augmente l'efficacité du procédé. Toutefois, une forte augmentation de la concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur l'efficacité du procédé à cause du comportement consommateur des radicaux hydroxyles OH^\bullet , **Équation I.9**, ou bien une auto-décomposition de l'eau oxygéné, **Équation I.10**.



Pour des grandes concentrations en ions Fe^{2+} , l'activité du radical hydroxyle OH^\bullet peut être inhibée selon l'Équation I.11.



L'équilibre des ions ferreux et ferriques et par conséquent la production des radicaux OH^\bullet sont dépendants du pH. Par conséquent, le pH est un paramètre important qui influe sur l'efficacité du processus photo-Fenton.

En solution aqueuse pour des $\text{pH} < 2$, Fe^{3+} est l'espèce prédominante du fer au degré d'oxydation III, tandis qu'à $\text{pH} > 2,3$, ce sont les complexes Fe^{III} - hydroxy ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2]^{4+}$) qui catalysent la décomposition de H_2O_2 . Pour des pH supérieurs à 5, Fe^{III} précipite sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [90], signalent que $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH 2,5-5.

A $\text{pH} < 6$ le fer ferreux se présente principalement sous la forme de complexe aqueux $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en équilibre avec sa forme conjuguée $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$. Lorsque le pH dépasse 7, il passe sous la forme $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ et précipite en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{s})$ pour des pH supérieures à 8 .

La cinétique de dégradation des polluants par le procédé Fenton ou photo-Fenton par le mécanisme de réaction du radical hydroxyle a été bien étudié par de nombreux chercheurs, Cependant, des études cinétiques qui considèrent à la fois les HO^\bullet et les réactions d'oxydations complexes dans le procédé photo- Fenton, ont rarement été rapportées. Ont proposé un modèle impliquant à la fois le radical hydroxyle et une réaction d'oxydation [63].

II -6-3 - la photocatalyse hétérogène :

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc.. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité

photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants.

Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [63].

II-6-3-1 - Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles ou totales, déshydrogénations, transfert d'hydrogène, échanges isotopiques ; déposition métallique destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [63] :

1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite

2- Adsorption en surface de TiO_2

3-Réaction de la molécule adsorbée

4-Désorption des produits de réaction

5-Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène, c'est une activation photonique qui est utilisée. Son principe largement admis, repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semiconducteur. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité

photocatalytique. Il faut indiquer que la séparation est induite par la zone de charge d'espace formée vers la surface du semi-conducteur. Sur la **Figure I-3** sont représentés les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse.

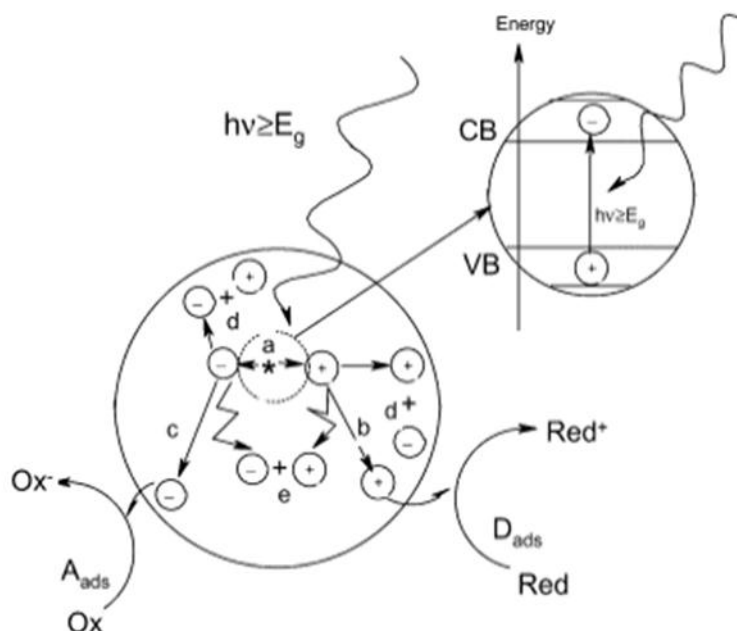
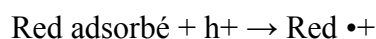
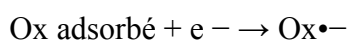
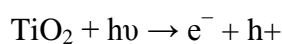


Figure II-3 :Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :**(a)** génération de paire électron trou, **(d)** oxydation d'un donneur d'électron(**D**) (réducteur), **(c)** réduction d'un accepteur d'électron (**A**) (oxydant), **(b)** et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement.

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Comme la montre la **Figure II.4**, la formation d'espèces très réactives à la surface du semiconducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyle ou les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur .

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'intermédiaires hydroxylés confortant l'hypothèse d'une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à la surface. Dans d'autres études, l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux super oxydes a été étayée. Dans la description globale de la réaction de photocatalyse, le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood s'avère comme le formalisme le plus probable. Certains auteurs notent qu'il existerait d'autres hypothèses pour expliquer les résultats cinétiques observées.

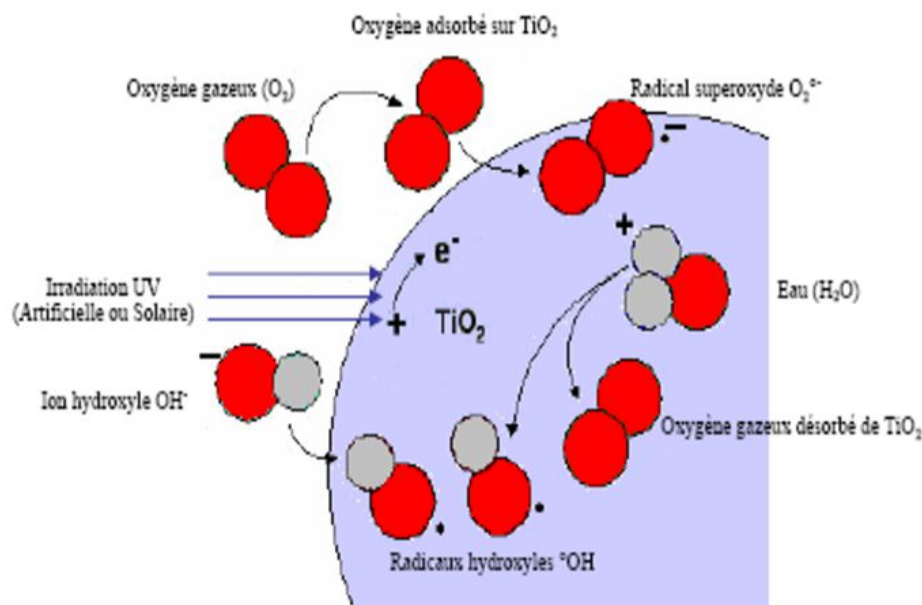


Figure II-4 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [63] :

- 1-la masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre
- 2-la longueur d'onde et rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation
- 3-l'intensité du rayonnement lumineux
- 4- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale
- 5-la géométrie et les dimensions du réacteur

Dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 ou de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption notamment au domaine du

visible, certains auteurs ont adjoint au photocatalyseur des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids.

III.1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques.

III.2-Matériel Et Méthodes :

Nous allons voir les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (B.M) et l'orange II par procédé photo-Fenton.

Nous présentons en premier lieu, la technique du dosage du bleu de méthylène et l'orange II et les réactifs utilisés pour la dégradation de notre colorant.

III.3- Préparation de la solution :

La solution mère du bleu de méthylène et l'Orange II de concentration 1g L^{-1} a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du bleu de méthylène et l'Orange II au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.

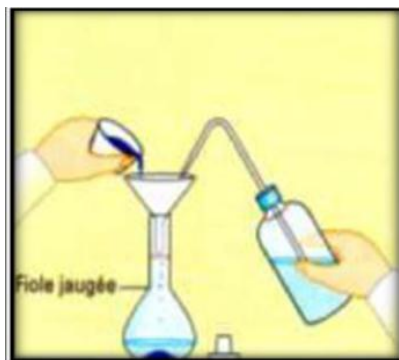


Figure III.1 : Préparation de la solution du bleu de méthylène et l'orange II

III.4- Les produits utilisés :

- L'eau oxygéné H_2O_2 ;
- Sulfate de fer (FeSO_4)
- Bleu du méthylène(BM) ;
- L'orange II ;
- Acide sulfurique ;

III.5-Matériel utilisé :

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du B.M par procédé Fenton en utilisant :

- Le spectrophotomètre (UV-Visible) Shimadzu UV 1700:



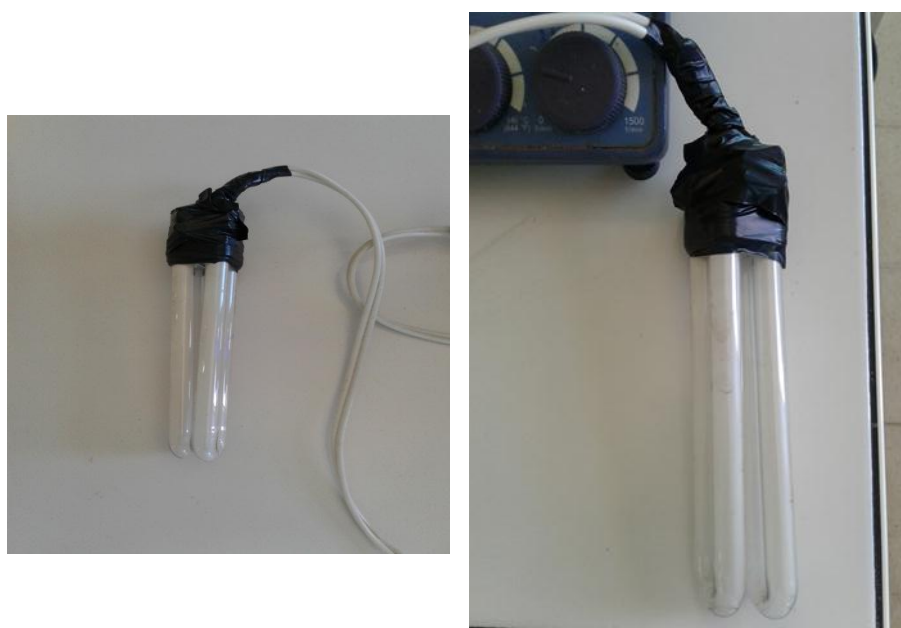
- pH-mètre Hanna:



- agitateur magnétique :



- La lampe UV (9 W et 365nm):



III.6-Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible) :

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

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

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

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée ;

I : intensité de la lumière transmise ;

A : absorbance ;

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions. [50].

III-7 - Principes fondamentaux de la photochimie :

La lumière est une onde qui correspond à la vibration d'un champ électromagnétique et qui émet des particules d'énergies lumineuses appelées photons.

Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- ✓ Les rayons γ (de 0,005 à 0,025 nm).
- ✓ Les rayons x (de 0,025 à 100 nm).
- ✓ Les rayons UV (de 100 à 400 nm).
- ✓ La lumière visible (de 400 à 800 nm).
- ✓ Les rayons IR (de 800 à 30000 nm).

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties qui induisent des effets différents. Les différentes gammes de radiations lumineuses sont illustrées sur la **figure III.6**.

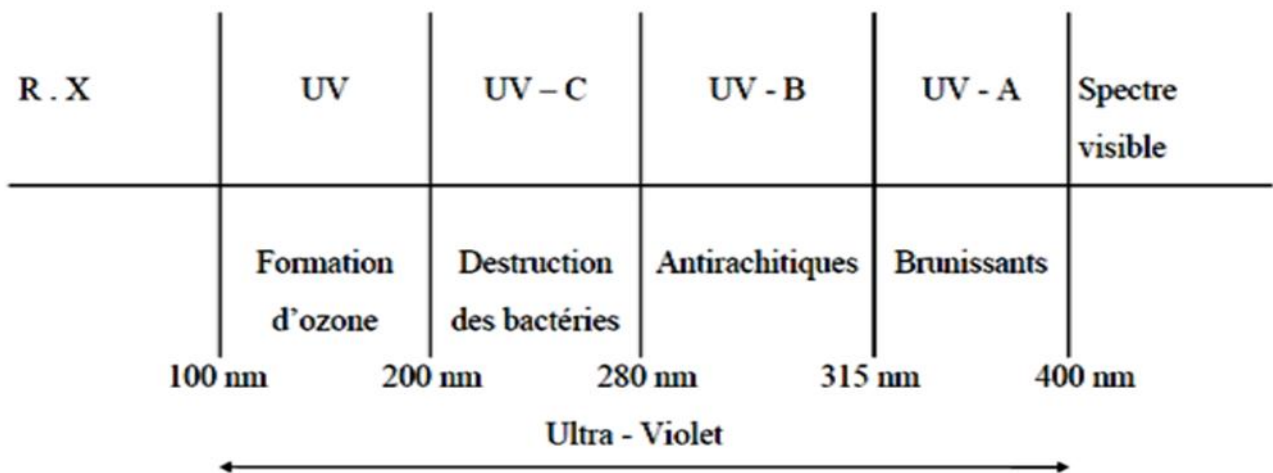


Figure III. 6: Différentes gammes de radiations lumineuses [64]

III -7-1- Les lois de la photochimie :

La photochimie concerne la transformation de la matière qui résulte de l'interaction d'une substance avec des photons qui se caractérisent par leur énergie E donnée par la relation de Planck suivante : $\Delta E = hc/\lambda$ (J) [65]

$h = 6.52 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$: la constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde en nm du rayonnement considéré.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'oxydation de deux colorants (Bleu de méthylène et orange II) qui consiste à optimiser les paramètres du procédé d'oxydation avancée « Photo-Fenton ».

IV-1 : Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale :

Le spectre d'absorbance du BM a été balayé entre 200 et 1100 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. Le pic de notre colorant est obtenu à 664 nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 20 à 80 mg.L⁻¹.

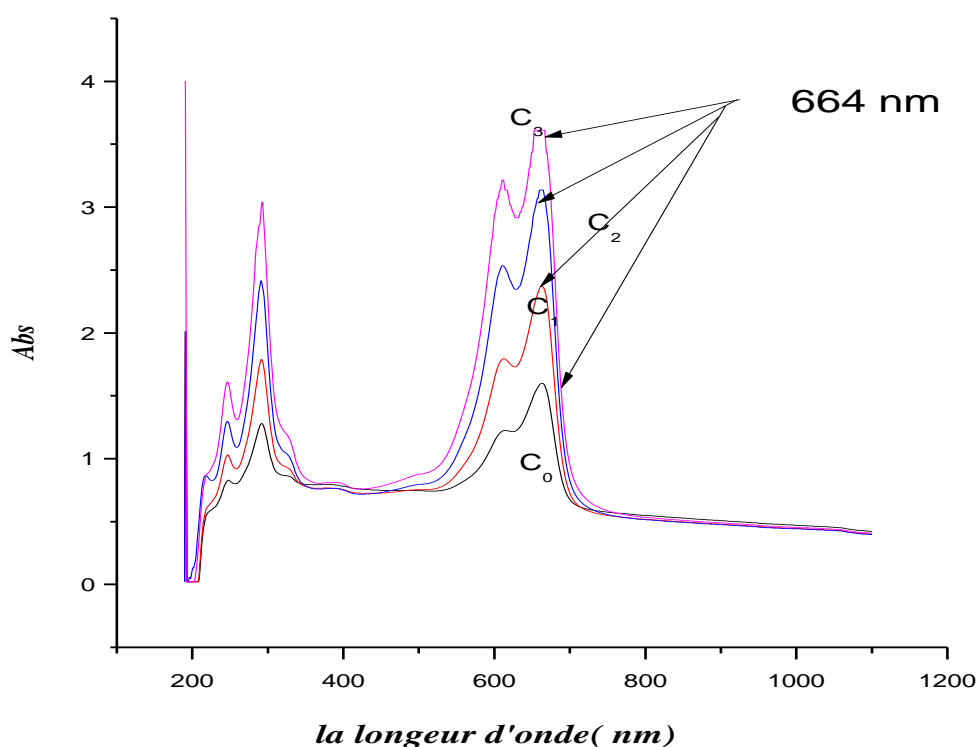


Figure IV.1 : Spectre d'absorption du Bleu de méthylène.

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à **664 nm**, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

IV-2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Ont été préparées la solution aqueuse du colorant MB, par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. (Figure IV.2).

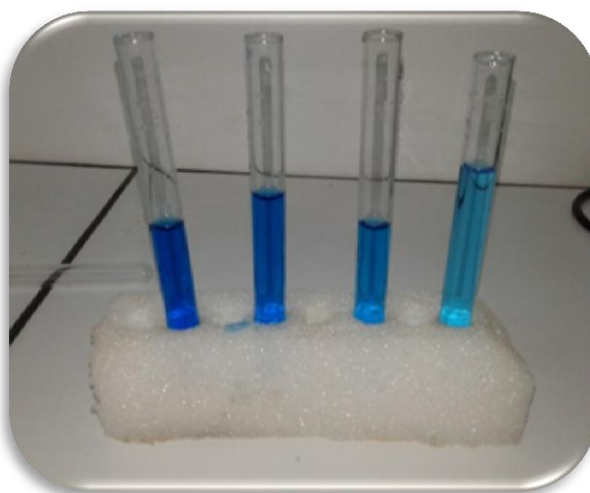


Figure IV.2 : une série de solutions a déférents concentrations [20 ; 80] mg/l.

Cette dernière, analysée par spectrophotométrie UV-visible (Figure IV.3).

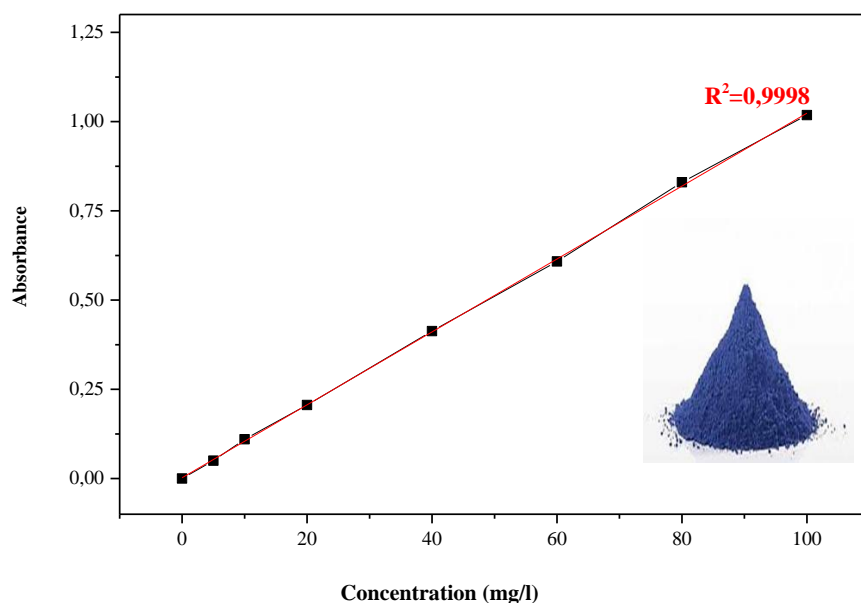


Figure IV.3 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration du bleu de méthylène .

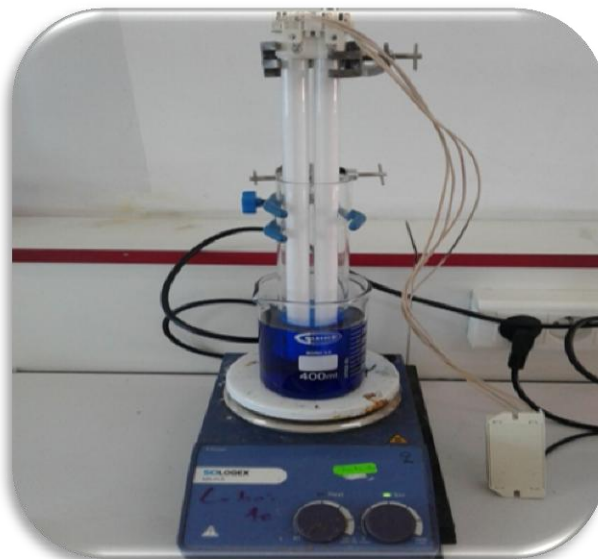
IV-3 : Démarche expérimentale pour le procédé de photo Fenton :

Pour les procédés d'oxydation avancés (procédé de photo- Fenton), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

Une solution de colorant ; en introduit Le Sulfate de fer .Le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer la dissolution du sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution .En

Utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique dilué pour une solution de colorant à $\text{pH} = 2$.

Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation radicalaire. Le peroxyde d'hydrogène est introduit en respectant les rapports ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$). Des prélèvements à des intervalles réguliers sont effectués et analysés par spectroscopie UV – visible.



IV.4-Etude de la cinétique d'oxydation du Bleu de méthylène :

IV.4.1-Effet de la présence de la lumière UV :

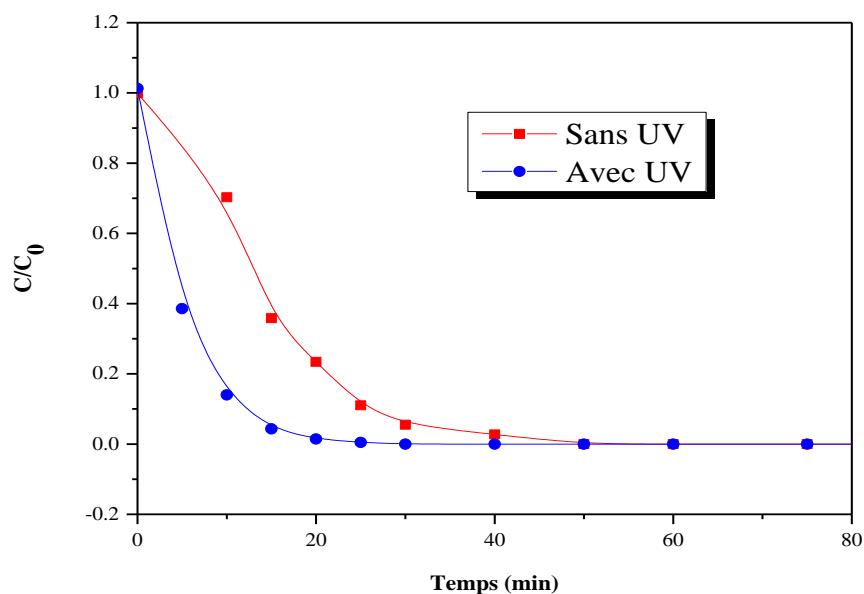


Figure IV.4: Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation du Bleu de méthylène.

On remarque que la lumière UV fait augmenter la dégradation par rapport celle sans présence de lumière UV (dégradation avec l'eau oxygénée ajoutée dans le colorant).

IV.4.2- Effet de la concentration des ions Fe^{2+} :

Une solution de Bleu de méthylène est soumise à l'irradiation UV. Pour assurer le bon fonctionnement du procédé photo Fenton, le pH de la solution initiale est ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique dilué. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} et l'évolution de la concentration du bleu de méthylène au cours du temps d'exposition à la lumière ultra violette est suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure IV.5 et le tableau IV.1.

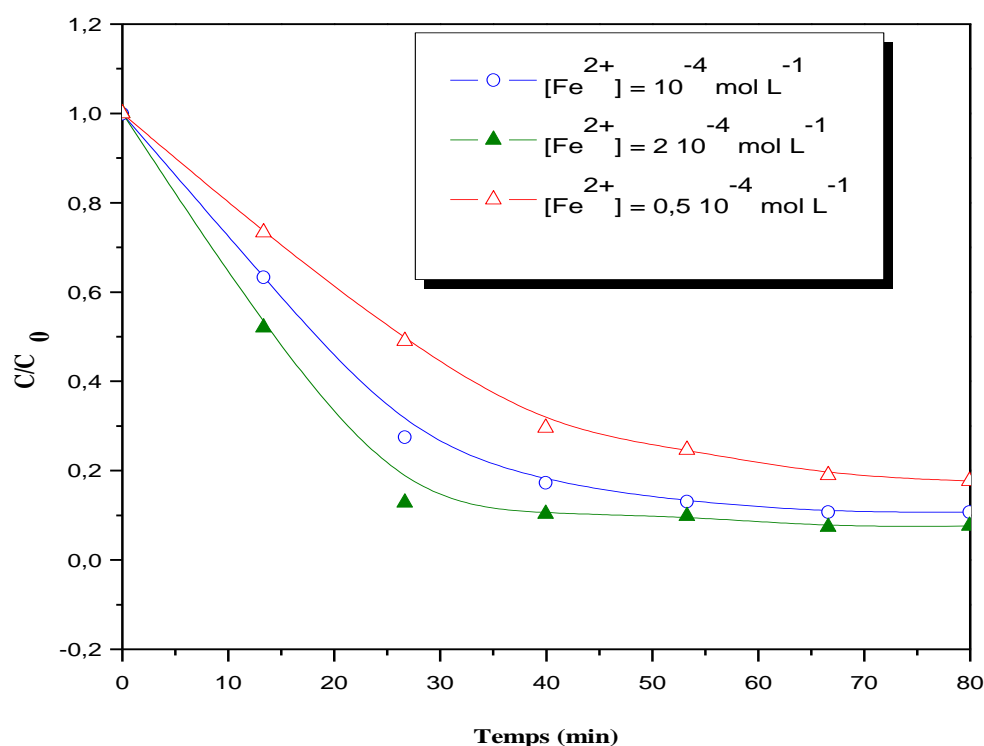


Figure IV.5: Effet de la concentration en Fe^{2+} sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton $[\text{MB}] = 20 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2$; $R = 8$.

D'après la figure VI.4 .2, on constate que la décoloration du Bleu de méthylène en solution $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ FeSO_4 est plus rapide ($K = 0,0851 \text{ min}^{-1}$) par rapport à celle dans 10^{-4} M ($K = 0,0792 \text{ min}^{-1}$) et dans $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($K = 0,0504 \text{ min}^{-1}$).

Ainsi, la concentration initiale du Fe^{2+} est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton.

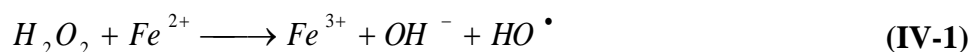
Tableau IV.1: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de $[Fe^{2+}]$

$[Fe^{2+}]$ (M)	Rendement (%)
$0,5 \times 10^{-4}$	97,9
10^{-4}	94,4
2×10^{-4}	100

Le tableau IV.1 résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton à $t = 30$ min. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est $2 \cdot 10^{-4} M$.

Il ressort de ces résultats que l'ajout des ions ferreux au cours de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton permet d'améliorer l'efficacité du traitement. L'ajout des ions Fe^{2+} avec une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'atteindre une décoloration de l'ordre de 62% 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 photo Fenton :



D'autre part, la figure IV.4 montre que la cinétique de disparition du BM varie en fonction de la concentration du fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'augmenter la décoloration de 36 à 62% après 30 min de traitement.

IV.4.3. Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB] :

L'étude des cinétiques de réaction de dégradation de colorant BM en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 20 à 80 mg/l.

La concentration du colorant est un paramètre très important dans la cinétique de dégradation. 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 bleu de méthylène de 20 à 80 mg/L, en fixant les autres paramètres ($[Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 2$, $R = 16$). Les résultats sont représentés sur la figure IV.6 et le tableau IV.2.

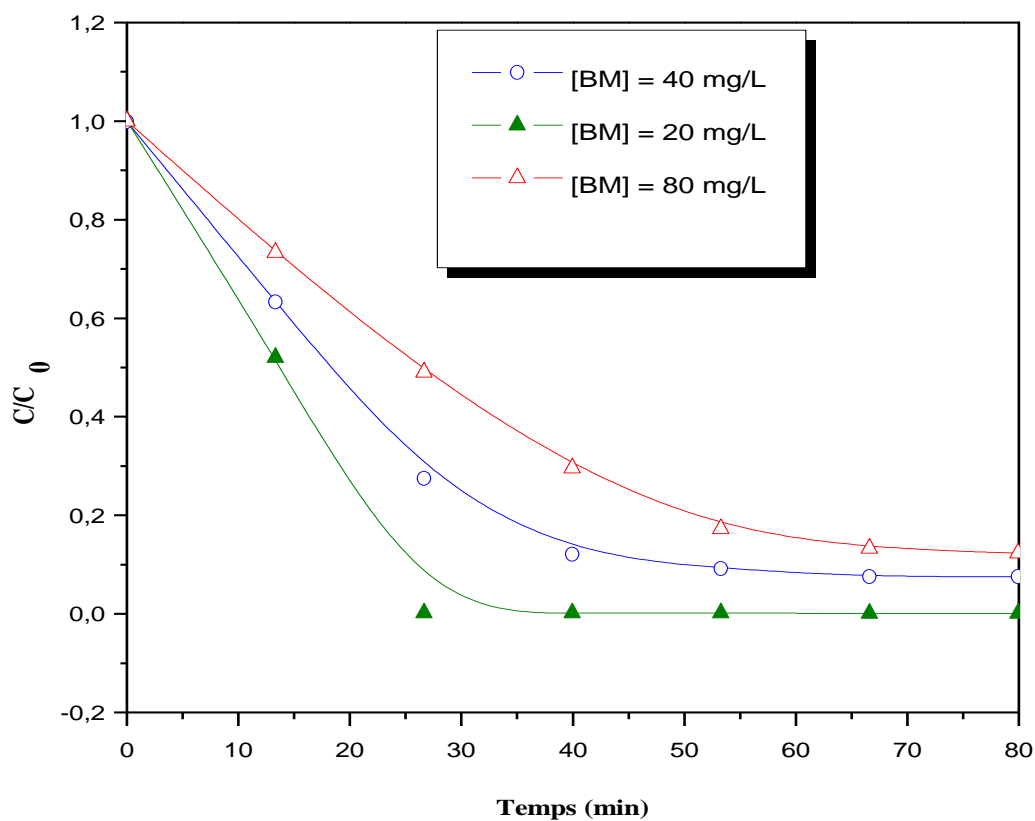


Figure IV.6: Effet de la concentration en MB sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé photo Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 2.10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 2$; $R = 16$; $T = 20^\circ\text{C}$.

D'après la figure VI.6, on constate que la décoloration du Bleu de méthylène en solution de 20 mg/L en Bleu de méthylène est plus rapide ($K = 0.0906 \text{ min}^{-1}$) par rapport à celle de 40 mg/L ($K = 0.0820 \text{ min}^{-1}$) et dans 80 mg /L ($K = 0,0625 \text{ min}^{-1}$).

Ainsi, la concentration initiale du Bleu de méthylène est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton.

Tableau IV.2: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.

[MB] (mg/L)	Rendement (%)
20	98,4
40	96,6
80	92,3

Le tableau IV.2 résume pour chaque concentration de MB, les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton à $t= 30$ min. Nous pouvons dire que la concentration de MB nécessaire à la dégradation est 20 mg /L .

VI.4.4. Influence du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$:

Nous avons réalisé une série d'expérience pour différents rapports R pour montrer l'influence du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ sur le taux de dégradation du Bleu de méthylène. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure VI.7.

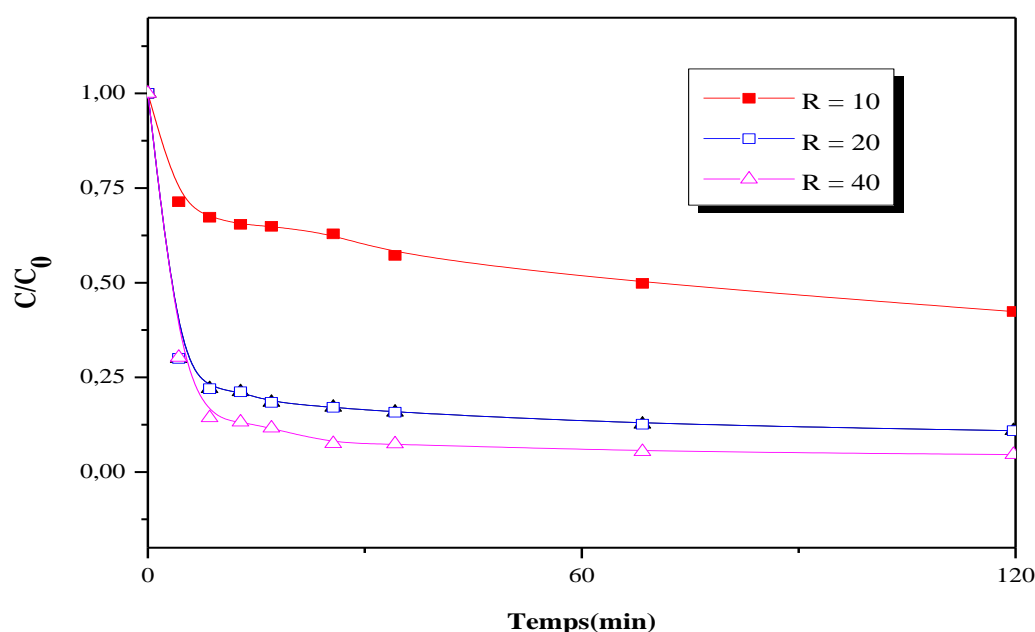


Figure VI.7: Evolution de la dégradation du colorant pour différents rapports

$R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution BM.

D'après la figure VI.7, on constate que la décoloration du Bleu de méthylène 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 ($K = 0.0931 \text{ min}^{-1}$) par rapport à celle dans $R = 20$ ($K = 0.0854 \text{ min}^{-1}$) et dans $R = 10$ ($K = 0,0704 \text{ min}^{-1}$)

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

IV.4.5. Influence du rapport $R = [H_2O_2] / [MB]$:

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photo Fenton. La figure IV.8 montre la décoloration du bleu de méthylène en fonction du temps, en faisant varier le rapport $[H_2O_2]/[MB]$ de 8 à 32 et en fixant la concentration du MB à 20 mg/L.

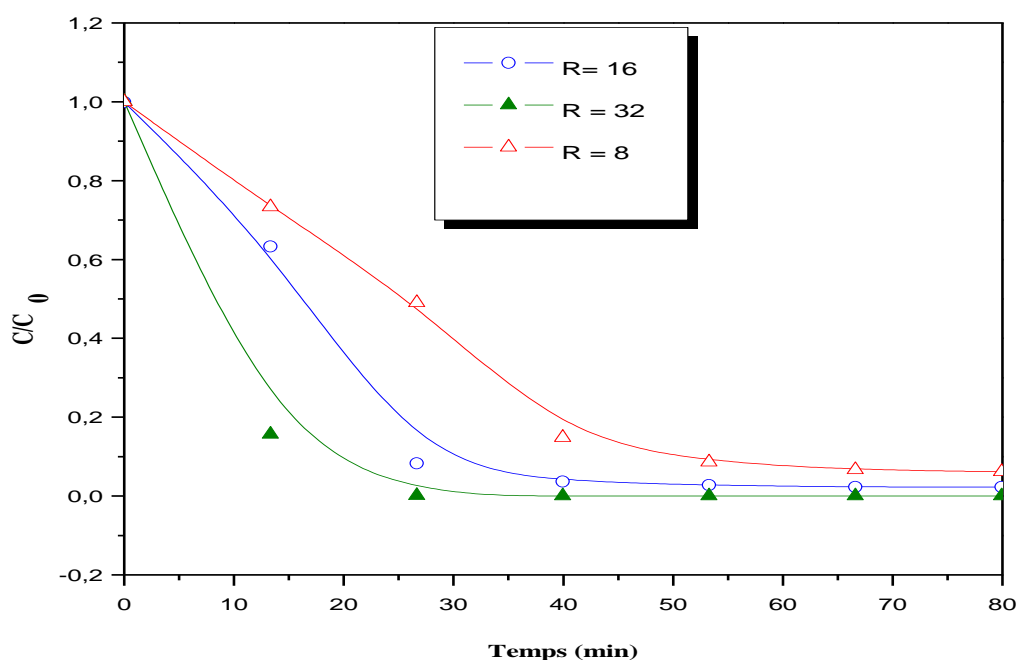


Figure IV.8 : Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton. $[MB] = 20 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $T = 20^\circ\text{C}$.

D'après la figure VI.8, on constate que la décoloration du Bleu de méthylène en solution avec des rapports $R = H_2O_2/[MB]$ allant de 8 à 32 montrent que pour $R = 32$ est plus rapide par rapport à celle dans $R = 16$ et dans $R = 8$.

Tableau IV.3: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ à $t = 8 \text{ min}$.

$R = [H_2O_2]/[MB]$	Rendement (%)
8	80,2
16	88,3
32	100

Les résultats obtenus dans le tableau et la figure précédent montrent que le rendement de dégradation du bleu de méthylène augmente de 80,2 % à 100% respectivement pour les rapports 8 à 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.

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

IV-5 : Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale :

Le spectre d'absorbance du L'Orange II a été balayé entre 200 et 1100 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. Le pic de notre colorant est obtenu à 484 nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 25 à 100 mg.L-1.

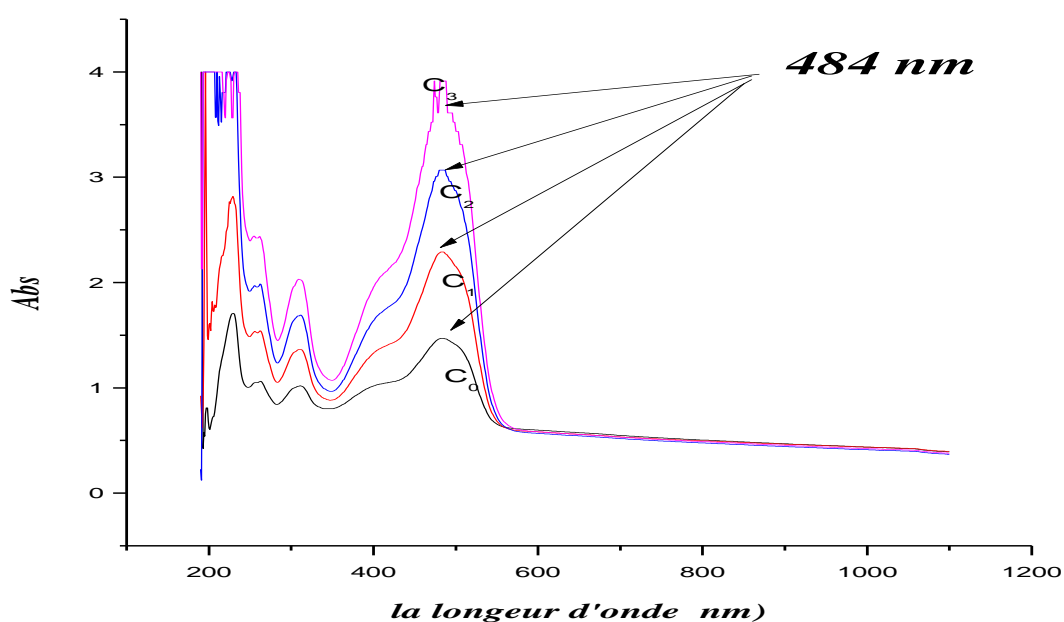


Figure IV.9: Spectre d'absorption du L'Orange II.

Le pic d'absorption du L'Orange II se situe à 484 nm, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

IV-6 : Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Ont été préparées la solution aqueuse du colorant L'Orange II, par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (Figure IV.6).

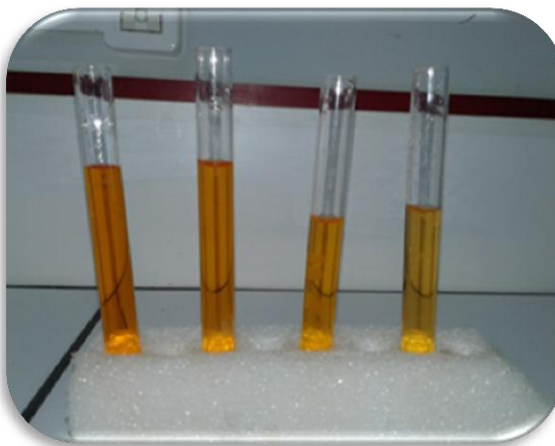


Figure IV.10 : une série de solutions a déférents concentrations [25 ; 100] mg/l.

Ces dernières, analysées par spectrophotométrie UV-visible. (Figure IV.11)

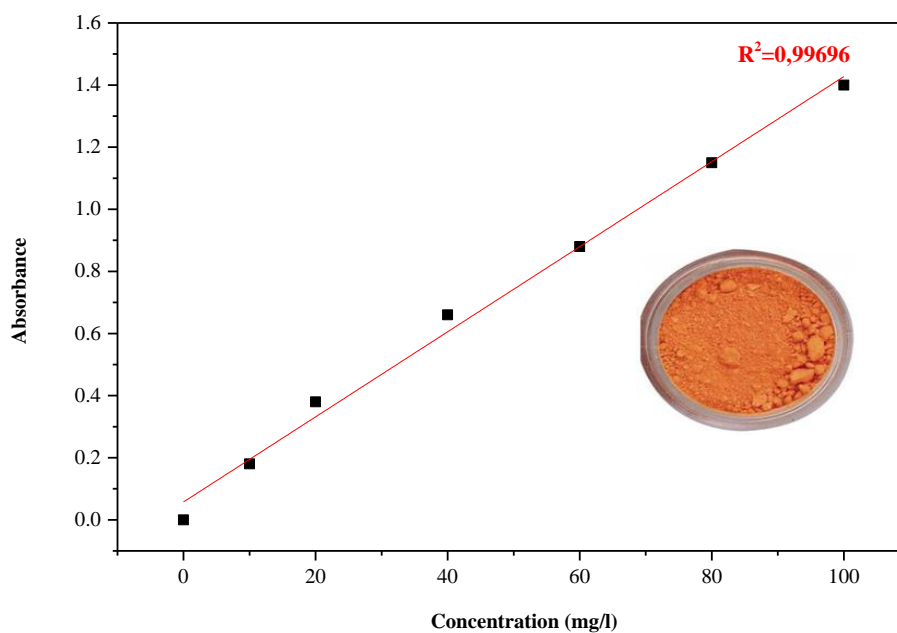


Figure IV.11 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'orange II .

IV.7- Etude de la cinétique d'oxydation de l'Orange II :

IV.7.1-Effet de la présence de la lumière UV :

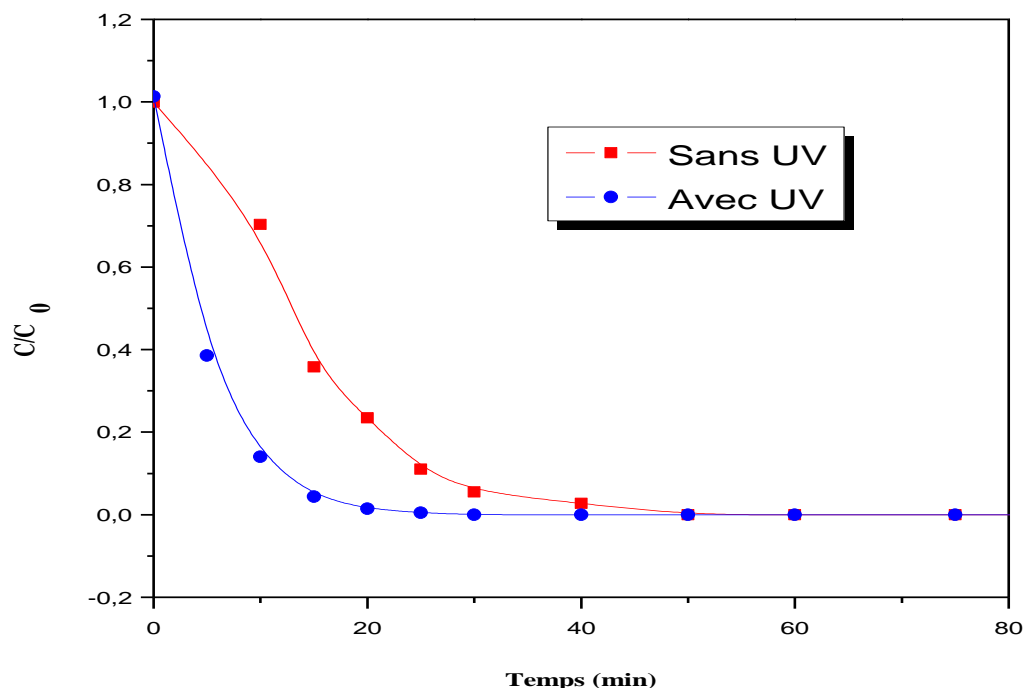


Figure IV.12 : Influence de la présence de la lumière UV sur la dégradation de l'Orange II.

On remarque que la lumière UV fait augmenter la dégradation par rapport celle sans présence de lumière UV (dégradation avec l'eau oxygénée ajoutée dans le colorant).

IV.7.2- Effet de la concentration des ions Fe^{2+} :

Une solution d'Orange II est soumise à l'irradiation UV. Pour assurer le bon fonctionnement du procédé photo-Fenton, le pH de la solution initiale est ajusté à 2 avec de l'acide sulfurique dilué. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ et l'évolution de la concentration de l'Orange II au cours du temps d'exposition à la lumière ultra violette est suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VI.13 et le tableau IV.4.

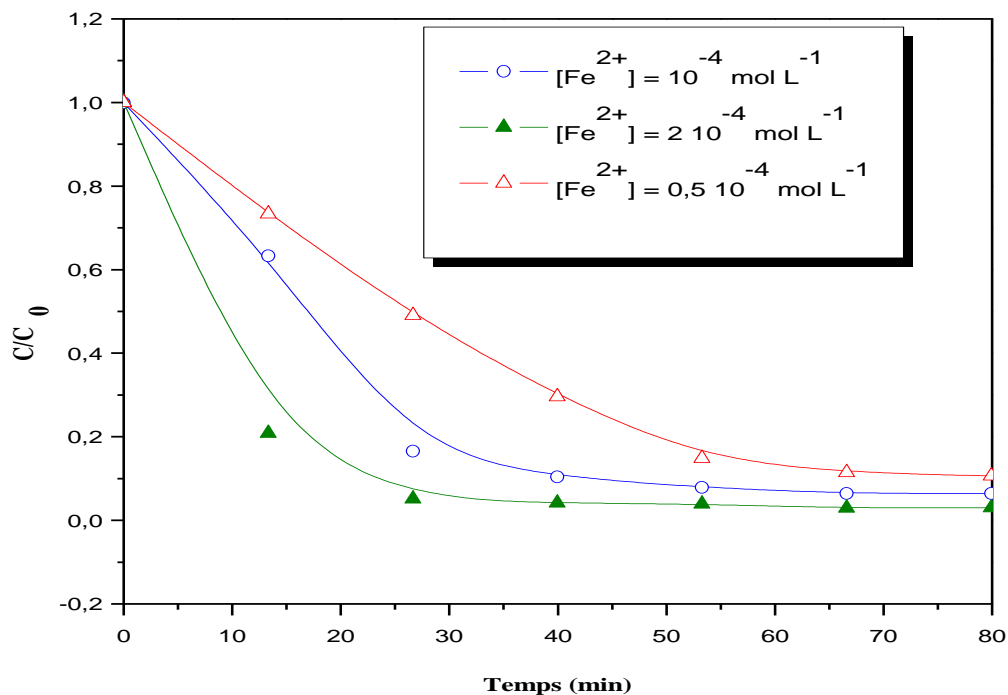


Figure IV.13 : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo fenton .

D'après la figure VI.13, on constate que la décoloration du L'orange II en solution $2 \cdot 10^{-4}$ M FeSO₄ est plus rapide par rapport à celle dans 10^{-4} M et dans $0,5 \cdot 10^{-4}$ M

Ainsi, la concentration initiale du Fe²⁺ est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton [OR II] = 20 mg/L; pH = 2; R = 8.

Tableau IV.4: Rendements de dégradation de l'Orange II par le procédé photo- Fenton en fonction de [Fe²⁺]

[Fe ²⁺] (M)	Rendement (%)
$0,5 \times 10^{-4}$	95,2
10^{-4}	96,3
2×10^{-4}	100

Le tableau IV.4 résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton à t= 30 min. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Il ressort de ces résultats que l'ajout des ions ferreux au cours de la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton permet d'améliorer l'efficacité du traitement. L'ajout des ions Fe²⁺

Avec une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'atteindre une décoloration de l'ordre de 62% après 30 min de traitement.

D'autre part, la figure IV.8 montre que la cinétique de disparition de l'Orange II varie en fonction de la concentration du fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'augmenter la décoloration de 36 à 62% après 30 min de traitement.

IV.7.3. Effet de la concentration en Orange II :

L'étude de cinétiques de réaction de dégradation de colorants orange II en fonction de la concentration initiale a été réalisée en fait varier les concentrations initiales en colorant de 4 à 20 mg/L. La figure IV.14 montre la cinétique de photo dégradation de colorant avec le temps.

La courbe montre que le colorant, sous irradiation est totalement éliminé pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale varie selon la concentration initiale.

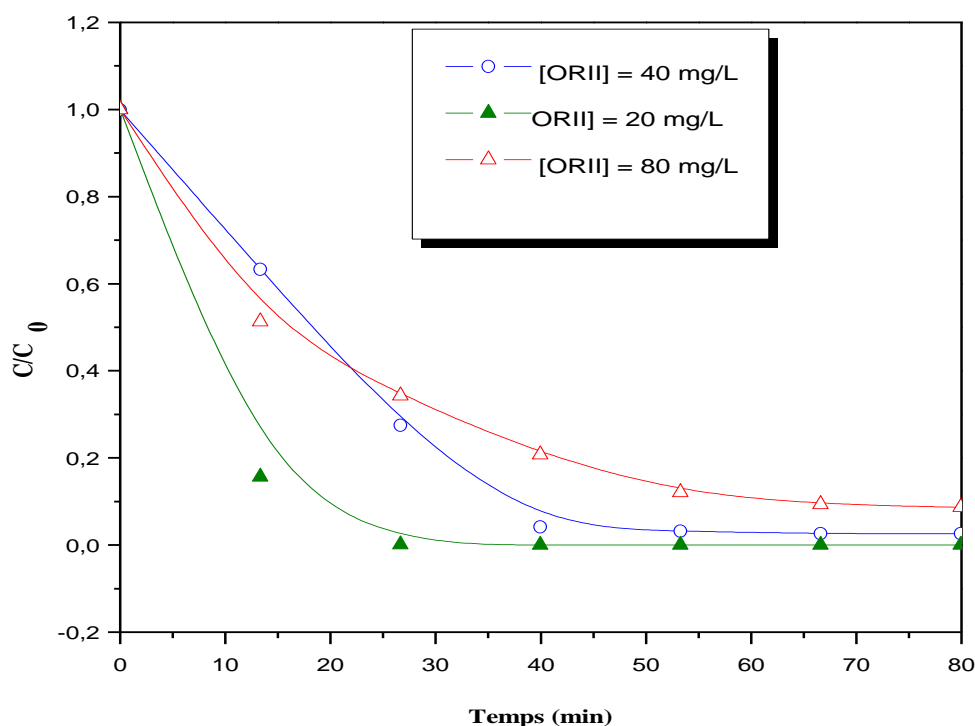


Figure IV.14: Effet de la concentration en Orange II sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 2$; $R = 16$; $T = 20^\circ\text{C}$.

D'après la figure VI.14, on constate que la décoloration de l'orange II en solution de 20 mg/L en L'orange II est plus rapide par rapport à celle de 40 mg/L et dans 80 mg/L .

Ainsi, la concentration initiale de l'orange II est un paramètre très important dans le procédé photo-Fenton.

Tableau IV.5: Rendements de dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton en fonction de sa concentration.

[ORII] (mg/L)	Rendement (%)
20	98,4
40	96,3
80	94,7

Le tableau IV.5 résume pour chaque concentration de OR II, les rendements de dégradation de l'orange II par le procédé photo Fenton à $t = 25$ min. Nous pouvons dire que la concentration d'OR II nécessaire à la dégradation est 20 mg/L.

VI.7.4.. Influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$:

Nous avons réalisé une série d'expérience pour différents rapports R pour montrer l'influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur le taux de dégradation de l'orange II. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure VI.15.

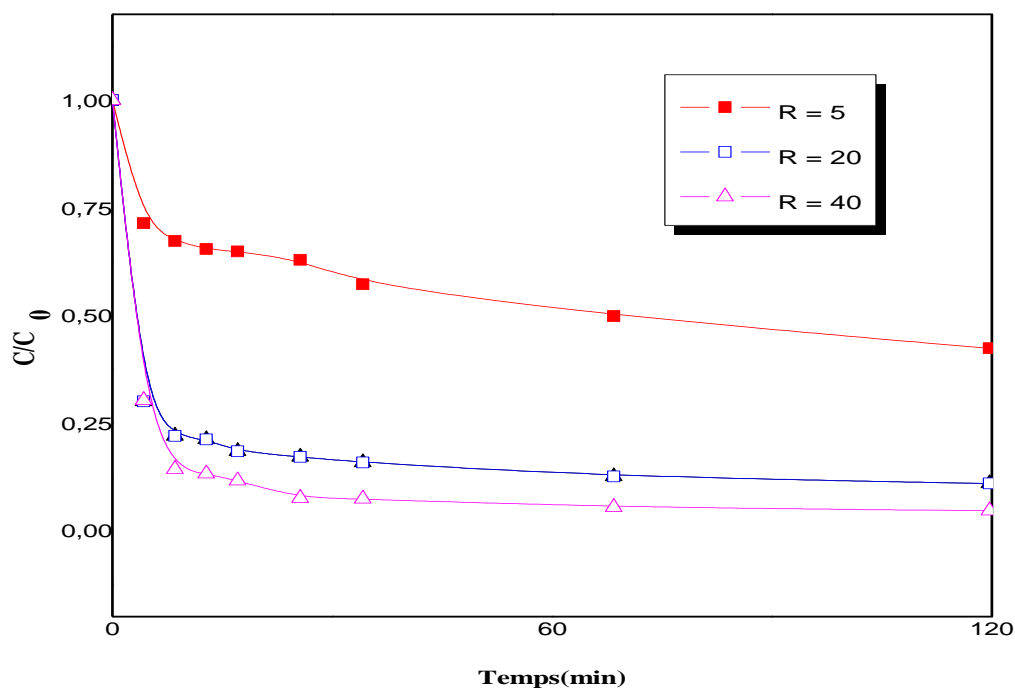


Figure VI.15: Evolution de la dégradation pour différents rapports $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution ORII.

D'après la figure VI.15, on constate que la décoloration de l'orange II en solution avec des rapports $R = \text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]$ allant de 5 à 40 montrent que pour $R = 40$ la cinétique est plus rapide par rapport à celle dans $R = 20$ et dans $R = 5$.

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

IV.7.5. Influence du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{ORII}]$:

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photo-Fenton. La figure IV.16 montre la décoloration de l'Orange II en fonction du temps, en faisant varier le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ORII}]$ de 8 à 40 et en fixant la concentration de l'Orange II à 20 mg/L.

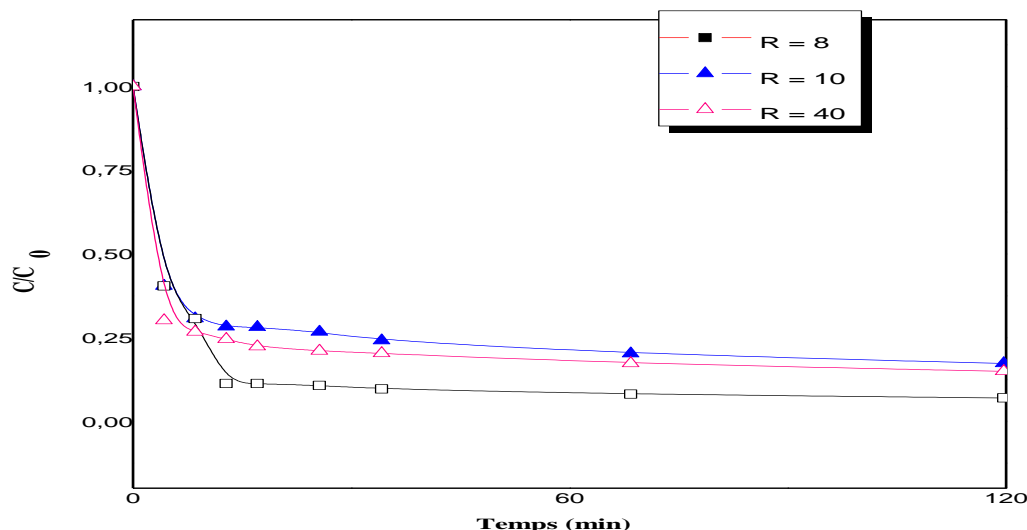


Figure IV.16 : Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[ORII]$ sur la dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton. $[ORII] = 20 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2$; $[Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Tableau IV.6: Rendements de dégradation de l'Orange II par le procédé photo-Fenton en fonction du rapport $R = [H_2O_2]/[ORII]$ à $t = 12 \text{ min}$.

$R = [H_2O_2]/[ORII]$	Rendement (%)
8	82,7
10	86,7
40	100

Les résultats obtenus dans le tableau et la figure précédents montrent que le rendement de dégradation de l'Orange II augmente de 82,7% à 100% respectivement pour les rapports 8 à 40. 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.

D'après la figure VI.16, on constate que la décoloration du L'orange II en solution avec des rapports $[H_2O_2]/[OR II]$ allant de 8 à 40 est plus rapide pour un rapport $R=8$ par rapport à celle dans $R=40$ et dans $R=10$.

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

Conclusion
Générale

Résumé :

Résumé :

Le bleu de méthylène et l'orange II se sont des colorant très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ces polluants existent dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement.

Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène et l'orange II par les procédés d'oxydation avancée (POA) "photo-Fenton" sous l'influence de plusieurs paramètres ([MB], rapport R, $[Fe^{2+}]$, [ORII]). La dégradation de ces substances a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible .

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène et l'orange II par le procédé photo Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport), et de fer (II) et la diminution du polluant. Un temps de 25 à 30 min a permis d'obtenir un rendement de 100%.Le pH optimal trouvé pour ce procédé est pH =2.

Mots clés: Bleu de méthylène, l'orange II ,POA, polluant organique, dégradation .

Abstract:

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

This work consists in the elimination of methylene blue and orange II by the advanced oxidation processes (AOPs) following:, Fenton photo, under the influence of several parameters (pH, [MB], R, ...). The degradation of this colorants was followed by UV/Visible spectrophotometer .

The results obtained show that the degradation of methylene blue and orange II by the Fenton photo process increases with the increase of the concentration of the oxidant (the ratio R), and of iron (II) and the reduction of the pollutant. A time of 25 to 30 min yielded a yield of 100%. The optimum pH found for this process is pH = 2.

Keywords: Methylene blue, orange II , AOPs, organic pollutant, degradation.