

Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ – Bouira-  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**DRIES Cyline**

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de L'environnement

Utilisation d'un catalyseur comme alternative au fer et  
application au traitement du bleu de bromo phénol par le  
procédé photo-fenton

Soutenu le 02/07/ 2023

Devant le jury :

M <sup>me</sup> ZAABAR	Aida	MCA	UAMOB	Président
M <sup>me</sup> GHABRID	Nassima	MCB	UAMOB	Examinatrice
M <sup>me</sup> EL HANAFI	Nawel	MCB	UAMOB	Encadrante

Année Universitaire : 2023/2024



## التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية

انا الممضي اسفله،

السيدة (ة) حريياك سليمان الصفة: طالب ( ماستر / دكتوراه )  
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 4.071282259 والصادرة بتاريخ: 2023/09/21  
المسجل (ة) بكلية / معهد العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق  
تخصص: هندسة البنية  
والمكلف (ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).  
عنوانها: Nitrosation d'un catalyseur comme alternative  
au Fe et application au traitement du B.BP par procédé photo-Fenton  
أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة  
في انجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة)

التاريخ: 27/06/2024

البويرة في: <u>27/06/24</u>	هيئة مراقبة السرقة العلمية:
الامضاء	النسبة: % <u>27</u>

# Remerciement

*Avant tout propos, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la santé, la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Je voudrais ensuite adresser mes plus vifs remerciements à ma promotrice, **M<sup>me</sup> N. EL Hanafi**, pour sa confiance, son encadrement précieux et ses conseils avisés tout au long de ce projet. Sa rigueur intellectuelle et sa disponibilité m'ont permis de progresser considérablement et d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions possibles.*

*Je remercie également les membres du jury, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant d'évaluer ce mémoire. Je suis reconnaissante pour leur temps précieux et leurs commentaires éclairés qui contribueront sans aucun doute à l'amélioration de ce travail.*

*Je suis également reconnaissante envers les ingénieures du laboratoire de génie des procédés pour leur aide précieuse et leur expertise technique. Elles ont été d'une grande utilité dans la réalisation des expériences et l'analyse des résultats.*

*Je n'oublierai jamais le soutien indéfectible de mes parents, qui m'ont toujours encouragée et soutenue dans mes études. Elles ont été une source d'inspiration et de motivation tout au long de mon parcours.*

*Je tiens également à remercier mes amies, pour leur soutien et leurs encouragements. Elles ont su me reconforter dans les moments difficiles et partager ma joie de réussir.*

*Enfin, je me permets de me féliciter pour le travail accompli. Ce mémoire est le fruit de plusieurs années d'efforts et de sacrifices. Je suis fière de ce que j'ai réalisé et je suis convaincue que ce travail me permettra de relever de nouveaux défis dans l'avenir.*

**Merci à tous**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*  
*Mes chers parents et à ceux qui ont*  
*toujours cru en moi,*  
*Merci*

# Table des matières

La liste des figures.

La liste des tableaux.

La liste des Abréviations.

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur la pollution et les colorants.....	4
I. Introduction.....	4
I.1 La pollution.....	4
I.2 Classement des termes liés à la pollution .....	4
I.2.1 Classement selon le type de polluant .....	4
I.2.2 Classement selon l'origine de la pollution.....	5
I.2.2.1 La pollution industrielle.....	5
I.3 Historique des colorants .....	6
I.3.1 La chimie des colorants .....	7
I.4 Définition.....	8
I.5 Classification des colorants .....	9
I.5.1 Classification chimique.....	9
I.5.1.1 Colorants azoïques.....	9
I.5.1.2 Colorants anthraquinoniques .....	9
I.5.1.3 Colorants indigoïdes .....	10
I.5.1.4 Colorants xanthènes.....	10
I.5.1.5 Phtalocyanines .....	11
I.5.1.6 Colorants nitrés et nitrosés .....	11
I.5.1.7 Les colorants triphénylméthanes .....	11
I.5.2 Classification des colorants selon leur usage (tinctorial).....	12
I.5.2.1 Colorants acides (anioniques).....	12
I.5.2.2 Colorants basiques (cationiques).....	12

I.5.2.3	Colorants métallifères .....	12
I.5.2.4	Les colorants réactifs .....	12
I.5.2.5	Les colorants de Cuve.....	13
I.5.2.6	Colorants directs .....	13
I.5.2.7	Les colorants à mordants .....	13
I.5.2.8	Les colorants dispersés .....	14
I.6	Utilisation et Application des Colorants.....	14
I.7	Impact environnemental de l'industrie textile.....	15
I.8	Impact des colorants sur l'environnement .....	16
I.9	Impact des colorants sur la santé humaine .....	16
I.10	Conclusion .....	16
Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancées.....		19
II.	Introduction.....	19
II.1	Définition et principes fondamentaux des POA's .....	19
II.1.1	Le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ).....	20
II.1.2	Réactivité des radicaux hydroxyles .....	22
II.1.3	Classification des POA.....	22
II.1.4	Avantage et inconvénient des POA's.....	23
II.1.5	Utilisation des POA's.....	23
II.2	Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) .....	24
II.2.1	Procédés d'ozonation .....	24
II.2.1.1	L'ozonation simple ( $\text{O}_3$ ) .....	24
II.2.1.2	La peroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) .....	25
II.2.2	Les procédés photochimiques .....	25
II.2.2.1	Photolyse directe.....	25
II.2.2.2	Photolyse de l'ozone.....	25
II.2.2.3	Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ (système UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	26

II.2.2.4 Procédé photo-Fenton.....	26
II.2.2.5 Photo catalyse hétérogène avec TiO <sub>2</sub> .....	27
II.2.3 Les procédés électrochimiques.....	28
II.3 Conclusion.....	28
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	30
III. Introduction.....	30
III.1 Produits chimiques utilisés .....	30
III.2 Colorant étudié .....	30
III.3 Matériels et méthodes expérimentaux .....	31
III.4 Technique analytique.....	33
III.5 Procédure expérimentale .....	36
Chapitre IV : Résultats et discussion .....	39
IV. Introduction.....	39
IV.1 Définitions .....	40
IV.2 Choix du procédé appliqué à la dégradation de BBP .....	40
IV.3 Étude de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du procédé photo-Fenton .....	42
IV.3.1 Effet de l'intensité de l'irradiation .....	42
IV.3.2 Effet de la concentration en Chrome (VI).....	45
IV.3.3 Effet de concentration en ion peroxyde d'hydrogène.....	46
IV.3.4 Effet de pH sur la dégradation de BBP .....	48
IV.3.5 Effet de la concentration en bleu de bromo phénol.....	50
IV.4 Réalisation d'un essai avec les conditions optimales .....	52
Conclusion Générale .....	57
Références bibliographiques	
Résumé	

## Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Structure de la colorante alizarine. ....	7
<b>Figure I.2:</b> Structure du colorant bleu de bromophénol. ....	8
<b>Figure I.3:</b> Structure d'une molécule de groupement azoïque. ....	9
<b>Figure I.4:</b> Structure chimiques des colorants anthraquinoniques. ....	10
<b>Figure I.5:</b> Structure chimique des colorants indigoïdes. ....	10
<b>Figure I.6:</b> Structure du colorant xanthène. ....	10
<b>Figure I.7:</b> Structure du colorant phtalocyanine. ....	11
<b>Figure I.8:</b> Structure colorants nitrés et nitrosés. ....	11
<b>Figure I.9:</b> Structure du colorant triphénylméthane. ....	12
<b>Figure I.10:</b> Structures des colorants réactifs. ....	13
<b>Figure I.11:</b> Structure des colorants à mordant. ....	14

## Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles. ....	20
<b>Figure II.2:</b> Description et Caractéristiques de ( $\bullet$ OH). ....	22

## Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de BBP. ....	32
<b>Figure III.2:</b> Lampe UV. ....	32
<b>Figure III.3:</b> pH-mètre. ....	33
<b>Figure III.4:</b> Spectrophotomètre UV-Vis. ....	34
<b>Figure III.5:</b> Balayage de BBP. ....	34
<b>Figure III.6:</b> Préparation de la solution du bromophénol bleu. ....	35
<b>Figure III.7:</b> Une série de solutions a différents concentrations. ....	35
<b>Figure III.8 :</b> Courbe d'étalonnage. ....	36

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1:</b> La dégradation du colorant bleu de bromo phénol par le procédé fenton et photo-fenton( $C_0=20\text{mg/L}$ , $\text{pH}= 4.67$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.25 \text{ ml}$ , $[\text{Cr(VI)}]=0.01\text{g}$ , puissance de la lampe = $20\text{w}$ , $V=250\text{ml}$ ). ....	41
<b>Figure IV.2:</b> Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de BBP ( $[\text{BBP}]=20\text{mg/L}$ ; $[\text{Cr(VI)}]= 0.01 \text{ g}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.25 \text{ ml}$ ; $V=250 \text{ ml}$ ; $\text{pH}= 4.67$ ). ....	43



<b>Figure IV.3:</b> Effet de la concentration en chrome sur d'élimination du BBP en fonction du temps ([BBP]=20 mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.25ml, pH=4,46).....	45
<b>Figure IV.4:</b> Effet de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation de BBP. ....	47
<b>Figure IV.5:</b> Effet de pH sur la dégradation de BBP sous système Cr(VI)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([BBP]=20 mg/L ; [Cr]=0.05g/250ml ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1 ml).....	49
<b>Figure IV.6:</b> Effet de la concentration du bleu de bromo phénol sur l'efficacité de dégradation. ....	51
<b>Figure IV.7:</b> Évolution du rendement d'élimination du (BBP) en fonction du temps, dans les conditions optimales.....	53
<b>Figure IV.8:</b> Analyse FTIR du BBP avant et après traitement ( 0 =Bleu ; 10min =Rouge ; 20min =Vert ; 30min=Bleu ciel ; 40min =Orange ;50min = Vert pistache ).....	54
<b>Figure IV.9:</b> Mécanisme entre le chrome et le peroxyde d'hydrogène.....	55

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes. ....	8
<b>Tableau II.1:</b> Potentiels de réduction standard de certains oxydants.....	20
<b>Tableau II.2:</b> Différents procédés d'oxydation avancée.....	231
<b>Tableau II.3:</b> Avantages et inconvénients des POA's . ....	23
<b>Tableau III.1:</b> Les produits chimiques utilisés. ....	30
<b>Tableau III.2:</b> Les propriétés physico-chimique de Bromophénol bleu. ....	31
<b>Tableau III.3:</b> Valeur d'absorbance en fonction de la concentration. ....	36
<b>Tableau IV.1:</b> Constantes cinétiques de dégradation du BB pour différentes intensités.....	44
<b>Tableau IV.2:</b> Constante cinétique pour différentes concentrations de Cr(VI). ....	46
<b>Tableau IV.3:</b> Effet de la concentration initiale de BBP sur l'efficacité du procédé photo fenton.....	52
<b>Tableau IV.4:</b> Rendement d'élimination du (BBP) dans les conditions optimales.....	52

**A** : Absorbance de la lumière (nm).

**BBP** : Bleu de bromo phénol.

**C** : Concentration massique en soluté (mg. L<sup>-1</sup>)

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du bleu de bromo phénol (mg. L<sup>-1</sup>).

**V<sub>1</sub>** : le volume de la solution mère (mg. L<sup>-1</sup>).

**V<sub>2</sub>** : le volume de la solution fille.

**C<sub>1</sub>** : la normalité de la solution mère.

**C<sub>2</sub>** : la normalité de solution fille.

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

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

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

**Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>** : dichrome.

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

**C<sub>19</sub> H<sub>10</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>5</sub> S** : Bleu de bromo phénol.

**K<sub>2</sub> Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub>** : dichromate de Potassium.

**Cr(III)** : chrome trivalent.

**Cr(IV)** : dioxyde de chrome.

**Cr(V)** : Chrome à l'état d'oxydation +5.

**Cr(VI)** : Chrome à l'état d'oxydation +6.

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane.

**O<sub>3</sub>** : Ozone.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**pH** : potentiel hydrogène.

**mL** : Milli litre.

**min** : Minute.

**nm** : Nanomètre.

**tr** : tour.

**h $\nu$**  : l'énergie d'un photon.

**W** : la puissance électrique de la lampe (watts).

**•OH** : Radicaux hydroxyles.

**POA** : Procédé d'Oxydation Avancée.

**V** : Vitesse cinétique de dégradation.

**UV** : Ultra-violet.

**UVA** : Ultraviolets de type A.

**UVB** : Ultraviolets de type B.

**UVC** : Ultraviolets de type C.

$\lambda$  : Longueur d'onde (nm).

**R** : Rendement ou taux de dégradation (%).

**t** : Temps de dégradation exprimé en min.

La pollution de l'eau constitue une altération majeure de la qualité du milieu aquatique, induite par l'introduction de substances nocives, appelées polluants. Ces polluants, d'origines diverses (domestiques, urbaines, industrielles et agricoles), Ils ont la capacité d'influencer à la fois les eaux de surface (rivières, lacs) et les eaux souterraines.

Les colorants sont parmi les polluants les plus inquiétants, très couramment employés dans les secteurs du papier, cosmétique, agroalimentaire et du textile. Les composés qui ont montré leur toxicité pour la plupart des organismes vivants sont les : surfactants, biocides, suspensions solides, les agents de dispersion et de mouillage, les colorants et les métaux traces.

La sophistication de leur structure chimique rend leur élimination par les méthodes classiques de traitement des eaux sont extrêmement complexes, voire difficile, entravant l'atteinte des limites de pollution fixés par les réglementations environnementales.

Face à ce défi croissant, des avancées récentes dans le secteur du traitement chimique des eaux ont conduit à des méthodes de dégradation oxydante plus efficaces pour les composés organiques présents en milieu aqueux. Ces nouvelles approches, qui utilisent des catalyseurs et de la photochimie, ont permis l'apparition de procédés d'oxydation avancée (POA) au cours des vingt dernières années.

Ces procédés se distinguent par leur efficacité remarquable dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes, complétant ainsi les techniques traditionnelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif et de procédés membranaires. Le but principal de ces procédés d'oxydation avancée réside dans la minéralisation complète des substances polluantes de l'eau en des composés non toxiques tels que le dioxyde de carbone, l'eau et les ions minéraux.

Les POA sont basées sur la génération d'entités radicalaires très réactifs et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), ayant un pouvoir oxydant exceptionnel ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ). La production de ces radicaux peut être obtenue par couplage d'oxydants avec la lumière ultraviolette ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), par photo-catalyse ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ ), par ultrasons ou encore par des procédés électrochimiques.

En poursuivant l'exploration de ces POA, il est prévu d'accomplir des progrès significatifs dans la lutte contre la pollution de l'eau, ce qui contribuera à préserver nos ressources hydriques et à préserver la santé humaine et les écosystèmes aquatiques.

L'objectif de ce travail était d'examiner comment un colorant peut-être éliminé et dégradé par oxydation avancée (photo-fenton) en solution aqueuse, en utilisant le chrome (Cr(III)/Cr(VI) comme catalyseur. Le bromo phénol bleu est utilisé comme modèle dans ce travail car il

satisfait aux critères suivants : forte solubilité dans l'eau, faible tension de vapeur et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Ce dernier est employé dans divers secteurs (Analyses en laboratoire, Biologie, Applications industrielles, Teinture, ...). Il convient de l'utiliser avec précaution et de prendre des mesures pour minimiser son impact sur la santé humaine et l'environnement. C'est avec succès que cette étude montre que Cr(III) peut aussi stimuler  $H_2O_2$  pour produire ( $\bullet OH$ ) à travers l'oxydation par étapes de Cr(III) à Cr(VI). Cela favorise un processus de redox de Cr(III)/Cr(VI) par  $H_2O_2$ , qui agit à la fois comme un oxydant de Cr (III) et un réducteur de Cr (VI). Par conséquent, on développe un nouvel AOP qui produit ( $\bullet OH$ ) de manière répétitive en utilisant le cycle redox Cr(III)/Cr(VI). Nous montrons aussi que  $H_2O_2$  peut aisément modifier la transformation en redox Cr(III)/Cr(VI) dans des réactions contrôlées par le pH et que  $H_2O_2$  agit à la fois comme précurseur de ( $\bullet OH$ ) et comme oxydant/réducteur de Cr(III)/Cr(VI). Grâce à ce mécanisme catalytique réversible du chrome lié à la dégradation de l' $H_2O_2$ , il est possible de réaliser des cycles répétés de dégradation des composés organiques par les radicaux hydroxylés dans un seul réacteur.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

**Le premier chapitre** se focalise sur la section bibliographique, qui regroupe toutes les idées et les définitions concernant : la pollution, les colorants, ainsi que ses conséquences sur l'environnement et la santé.

**Dans le chapitre suivant**, nous aborderons les diverses catégories de POA ainsi que les processus d'oxydation par les radicaux hydroxyles.

Les techniques expérimentales et les diverses méthodes analytiques employées lors de cette étude sont exposées dans le troisième chapitre.

**Le dernier chapitre** expose les résultats obtenus lors des essais de dégradation du bleu de bromo phénol par le procédé photo-fenton, en utilisant le chrome comme catalyseur. Nous examinons également les facteurs qui influencent le processus de dégradation du BBP, tels que l'intensité lumineuse, la concentration du chrome, la concentration de  $H_2O_2$ , le pH du milieu et la concentration de polluant, ainsi que les conditions optimales de minéralisation. À la fin du manuscrit, une conclusion générale est exposée.

# Chapitre 1

## Généralité sur la pollution et les colorants

## **I. Introduction**

Des perturbations environnementales importantes ont été causées par le progrès scientifique et technologique, ainsi que par la croissance démographique, en particulier la pollution de l'eau. En partie, cette pollution est causée par les colorants synthétiques, qui sont souvent complexes et difficiles à étudier. On rejette souvent ces colorants directement dans les eaux usées sans aucun traitement, ce qui a un impact sur la qualité de l'eau et met en péril la biodiversité aquatique.

À l'égard de cette problématique, les chercheurs se focalisent sur l'élaboration de techniques efficaces pour éliminer ces colorants des eaux usées. Le but consiste à rétablir la qualité de l'eau et à préserver l'environnement.

### **I.1 La pollution**

La pollution fait référence à la dégradation de l'environnement, principalement due à l'activité humaine, qui implique la libération directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques susceptibles de nuire aux êtres vivants ou de perturber les écosystèmes naturels de manière plus ou moins significative. En plus des conséquences sur la santé humaine et animale, elle peut entraîner la migration ou l'extinction de certaines espèces qui ne peuvent pas s'ajuster aux changements dans leur environnement naturel [1].

### **I.2 Classement des termes liés à la pollution**

Le terme « pollution de l'eau » désigne toute modification de la composition de l'eau qui peut causer des désagréments ou des conséquences néfastes pour les usages humains. On peut expliquer cette altération par les différents rejets de substances toxiques que l'homme émet dans l'environnement. On peut utiliser plusieurs critères de classification, selon l'origine, la nature des polluants et des nuisances engendrées (impacts sur la santé publique, équilibre écologique des rivières ou des lacs, etc.), ainsi que d'autres critères [1].

#### **I.2.1 Classement selon le type de polluant**

Différentes catégories peuvent être attribuées à la pollution. Elle peut être classée en trois catégories principales en fonction du type de polluant : les sources de pollution physique, chimique et biologique [1] :



1. **Pollution physique** : Évolution de la structure physique de l'environnement, comme le rejet d'eau douce, d'eau chaude ou froide, de substances modifiant la turbidité, ou d'origines radioactives.
2. **Pollution chimique** : Déversement d'éléments chimiques tels que les hydrocarbures, les détergents, les pesticides et les métaux lourds, ou présence de substances chimiques à des concentrations anormalement élevées.
3. **Pollution biologique** : Prolifération de micro-organismes pathogènes comme les bactéries, virus et champignons, souvent provenant des eaux usées [2].

## **I.2.2 Classement selon l'origine de la pollution**

Les différentes sources de pollution peuvent être réparties en quatre catégories principales : la pollution domestique, la pollution urbaine, la pollution agricole et la pollution industrielle [3] :

1. **Pollution domestique** : En lien avec les activités des foyers.
2. **Pollution urbaine** : Suite aux émissions du trafic automobile et des activités industrielles en ville, ainsi que du chauffage urbain [4].
3. **Pollution agricole** : Provenant principalement de l'emploi des engrais et des pesticides dans l'agriculture, ainsi que des déjections animales provenant de l'élevage intensif [5].
4. **Pollution industrielle** : Générée par l'activité et les refus des industries.

### ***I.2.2.1 La pollution industrielle***

La pollution dans le secteur industriel est due aux déchets liquides produits lors de l'extraction et de la transformation des matières premières en produits industriels. La plupart des eaux résiduaires sont issues de l'eau utilisée dans de nombreuses opérations de fabrication humide, comme la précipitation, le lavage, le nettoyage des équipements, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. Les déchets de l'industrie peuvent causer des contaminations organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles) ou physiques (réchauffement causé par les centrales thermiques, matières en suspension provenant des mines ou de la sidérurgie). De plus, la pollution peut être provoquée par l'infiltration de substances toxiques mal stockées, des fuites dans les réservoirs ou des accidents lors du transport de matières dangereuses, ce qui peut entraîner des concentrations élevées dans les eaux, pouvant facilement atteindre 1 g/L [6].

### a. Description succincte de l'industrie textile

L'industrie textile regroupe toutes les activités liées à la conception, à la fabrication et à la vente des textiles, y compris l'habillement. La chaîne de production de cette industrie comprend de nombreux métiers, tels que les fabricants de tissus, les fabricants de produits finis et les distributeurs, qui transforment des matières premières fibreuses en des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés. Les producteurs de fibres naturelles et synthétiques jouent un rôle prépondérant, et donc en dehors, de cette chaîne [7].

### b. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

À chaque étape de la production, ces industries nécessitent de grandes quantités d'eau qui sont soumises aux traitements suivants [8] :

- **Adoucissement** : également connu sous le nom de déminéralisation, est utilisé pour préparer le fil, en particulier lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, généralement précédé de décarbonatation des eaux utilisées pour le blanchiment et la teinture des fibres).
- **Traitement** : des eaux utilisées pour alimenter les chaudières, dont les quantités d'eau d'appoint sont souvent considérables.
- **Déminéralisation** : des eaux utilisées pour améliorer la qualité de l'air dans les salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

## I.3 Historique des colorants

Les colorants ont été utilisés depuis les premiers temps de l'humanité dans de nombreux domaines de notre vie quotidienne, comme la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements. Les colorants utilisés étaient principalement d'origine naturelle jusqu'au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle. On utilisait souvent des pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre. En outre, on utilisait fréquemment des colorants naturels organiques, notamment dans le secteur textile. Tous ces colorants étaient des huiles essentielles principalement végétales, comme l'alizarine et l'indigo [9].

En 1856, le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de fabriquer de la quinine artificielle pour le traitement de la malaria, a réussi à obtenir le premier colorant synthétique qu'il a nommé « mauve » (aniline, colorant basique). Son invention a été brevetée par Perkin et une chaîne de production a été mise en place, suivie rapidement par d'autres. De nouvelles couleurs synthétiques ont commencé à être commercialisées. La découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé a entraîné ce processus. Par conséquent, au début

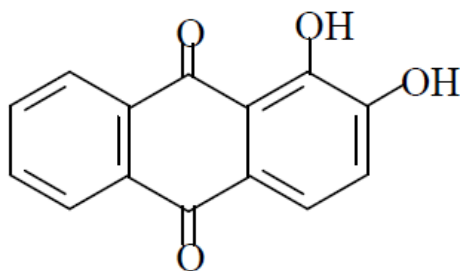
du XX<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels [9].

### I.3.1 La chimie des colorants

Depuis toujours, l'homme a employé des colorants pour ses vêtements, sa nourriture et la décoration de son domicile. De cette manière, dès l'Antiquité, il a été capable d'extraire les pigments à partir de plantes telles que l'indigo et d'animaux tels que le carmin obtenu à partir de la coque. Cela a favorisé l'expansion du commerce entre les divers peuples de l'époque. Jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, ces colorants naturels ont été employés. Ils furent ensuite peu à peu remplacés par des colorants synthétiques, plus adaptés à de nombreux usages particuliers. (En 1988, la production française s'élevait à 46 500 tonnes). Les amines benzéniques (anilines, naphthylamine) sont utilisées pour fabriquer ces composés, cela conduit à des réactions de diazotation et de copulation [10].

La couleur résulte de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et la matière, et se manifeste comme le complément de la radiation absorbée. Cela se manifeste par des interactions électroniques entre les orbitales moléculaires de l'état fondamental et celles de l'état excité. On sait aussi que les substances colorées nécessitent une conjugaison très étendue de diverses entités qui jouent un rôle essentiel dans leur intensité, connues sous le nom de chromophores. Parmi les exemples courants, on peut citer : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Cela donne aux colorants une forme plutôt complexe. En outre, ces chromophores sont fréquemment équipés d'auxochromes tels que -OH, -NH<sub>2</sub> et d'halogènes.

En participant à l'extension de la conjugaison par leur doublet libre, ils contribuent à accroître l'intensité de l'absorption, donc de la couleur, sans pour autant absorber dans le domaine de la longueur d'onde du substrat. Les figures (I.1) et (I.2) présentent des exemples de colorants où il est évident que la couleur est fortement influencée par la structure moléculaire [11].



**Figure I.1:** Structure de la colorante alizarine.

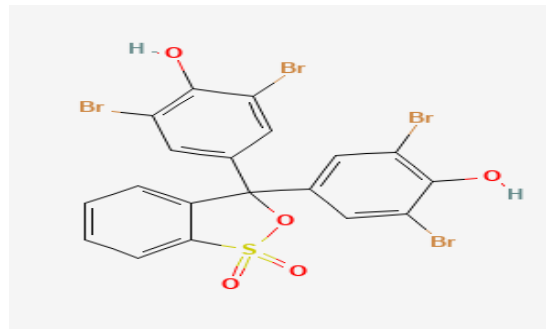


Figure I.2: Structure du colorant bleu de bromo phénol.

#### I.4 Définition

Un colorant est un composé capable de changer de couleur de manière durable une autre substance. Il s'agit d'une combinaison de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques et anthracènes). La teinte du colorant est influencée par les chromophores, qui sont des groupes fonctionnels qui absorbent certaines longueurs d'onde de la lumière visible et réfléchissent les autres. La solubilité, la stabilité et le pouvoir colorant du colorant sont améliorés grâce aux auxochromes, tandis que les noyaux aromatiques jouent un rôle dans la stabilité, la structure et les propriétés de fixation du colorant. En collaboration, ces éléments permettent au colorant de donner une couleur résistante à la substance cible [12].

Tableau I.I: Principaux groupes chromophores et auxochromes [13].

Groupe chromophore	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

## I.5 Classification des colorants

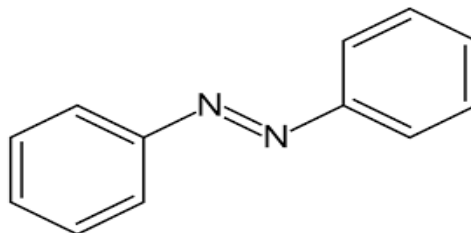
Les colorants possèdent une structure très variée et ils sont classés de différentes façons, en fonction de leur composition chimique et de leur application au type de fibre. Les colorants peuvent aussi être classés en fonction de leur capacité à se dissoudre [14].

### I.5.1 Classification chimique

La typologie chimique des colorants textiles repose sur la composition de leur groupe chromophore, qui est responsable de leur couleur [15]. Les catégories principales de colorants comprennent :

#### I.5.1.1 Colorants azoïques

- Ils se distinguent par un groupe azoïque (-N=N-) qui relie deux noyaux benzéniques.
- Contribuent à plus de 50 % de la production mondiale de colorants [16,17].
- Se subdivisent en mono-azoïques, bis-azoïques et poly azoïques selon le nombre de chromophores.
- Environ 10-15 % de la quantité initiale est perdue lors de la teinture et rejetée dans les effluents [16].
- Cancérigènes, résistants à la biodégradation et difficiles à traiter.

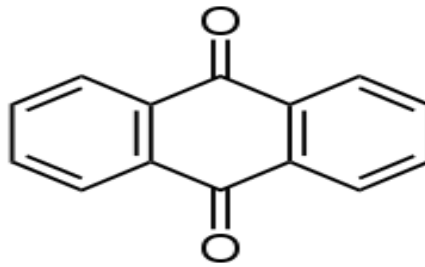


**Figure I.3:** Structure d'une molécule de groupement azoïque.

#### I.5.1.2 Colorants anthraquinoniques

- Constituent 23 % des colorants synthétiques.
- Possèdent un noyau quinonique avec des groupes hydroxyles ou amines.
- Formés de deux noyaux benzéniques entourant un noyau avec deux fonctions cétones.

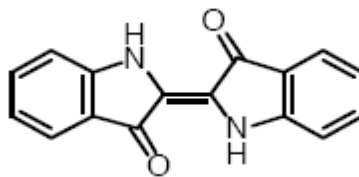
- L'antraquinone est jaune pâle, les substituants permettent d'obtenir des oranges, rouges, bruns, verts et bleus [17].



**Figure I.4:** Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.

### *1.5.1.3 Colorants indigoïdes*

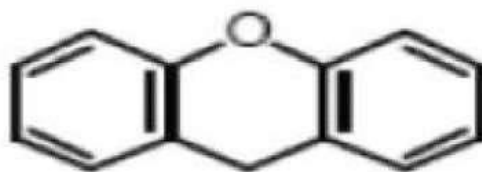
- Originaires de l'indigo.
- Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo créent des couleurs allant de l'orange au turquoise.
- Utilisés comme colorants textiles, additifs pharmaceutiques et alimentaires, et dans les diagnostics médicaux.



**Figure I.5:** Structure chimique des colorants indigoïdes.

### *1.5.1.4 Colorants xanthènes*

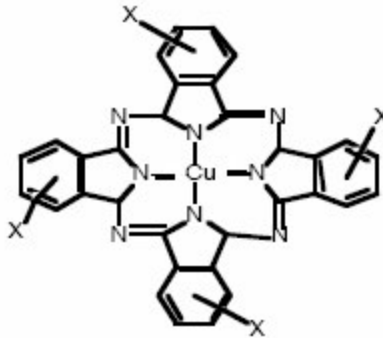
- Ils ont une forte fluorescence.
- Le composé le plus connu est la fluorescéine.
- Envisageables pour la teinture., mais jouent le rôle de signaux lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour les cours d'eau souterraines.



**Figure I.6:** Structure du colorant xanthène.

### 1.5.1.5 Phtalocyanines

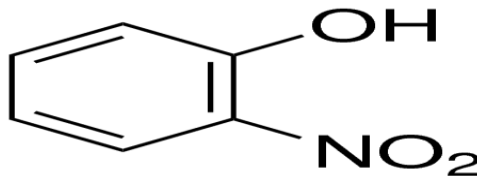
- Structure complexe basée sur un atome central de cuivre.
- Résultant de la réaction entre le dicyano benzène et un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [20].



**Figure I.7:** Structure du colorant phtalocyanine.

### 1.5.1.6 Colorants nitrés et nitrosés

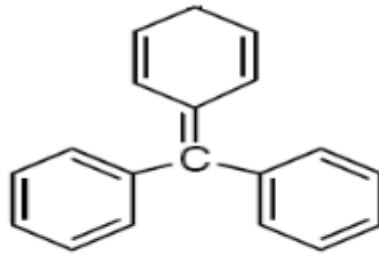
- Nombre limité de pigments anciens.
- Identifier par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) situé à l'opposé d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [21].



**Figure I.8:** Structure colorants nitrés et nitrosés.

### 1.5.1.7 Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes fait partie d'une catégorie de colorants synthétiques issus du méthane. Ces molécules sont constituées de groupes phényles substitués, remplaçant les atomes d'hydrogène du méthane. De ces groupes phényles, au moins un contient un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone méthanique. Cette structure particulière confère aux colorants triphénylméthanes des propriétés de coloration uniques [22].



**Figure I.9:** Structure du colorant triphénylméthane.

## **I.5.2 Classification des colorants selon leur usage (tinctorial)**

L'attribution d'un colorant dépend de la nature et de l'état du matériau à teindre (liquide, solide, métallique, bois, plastique, tissu, etc.). Il est important que le teinturier prenne en considération la facilité de la coloration, l'utilisation d'un fixateur et la compatibilité du colorant avec le matériau [23].

### ***I.5.2.1 Colorants acides (anioniques)***

Très solubles dans l'eau, ils sont utilisés pour colorer les fibres animales (comme la laine et la soie) ainsi que certaines fibres acryliques modifiées (comme le nylon et le polyamide) [23].

### ***I.5.2.2 Colorants basiques (cationiques)***

Utilisés pour colorer la laine et la soie, ils se dissocient facilement dans l'eau et créent des teintes intenses avec les fibres acryliques [23].

### ***I.5.2.3 Colorants métallifères***

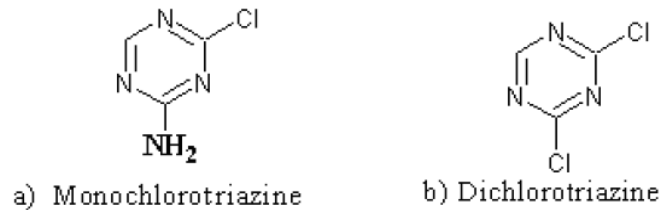
Le colorant métallifère est une catégorie de colorants caractérisés par la présence d'un atome métallique central, tel que le chrome (Cr), le nickel (Ni) ou le cobalt (Co), lié à une ou plusieurs molécules de colorant. Ces complexes métalliques confèrent aux colorants métallifères une excellente solidité et des nuances intenses. Ils sont couramment utilisés afin de colorer la laine, la soie et le polyamide avec des nuances très élevées [24].

### ***I.5.2.4 Les colorants réactifs***

Les colorants réactifs sont une catégorie de colorants qui se distinguent par la présence d'un groupe chromophore et d'une fonction chimique réactive. Cette fonction réactive permet au colorant de former une liaison covalente avec les fibres, ce qui assure une excellente solidité de la teinture. Environ 80 % des colorants réactifs sont de nature azoïque ou métallifère.



Néanmoins, des colorants réactifs anthraquinoniques et phtalocyanines existent également et sont principalement utilisés pour les nuances vertes et bleues [24]. Ces colorants ont les structures suivantes :



**Figure I.10:** Structures des colorants réactifs.

#### ***1.5.2.5 Les colorants de Cuve***

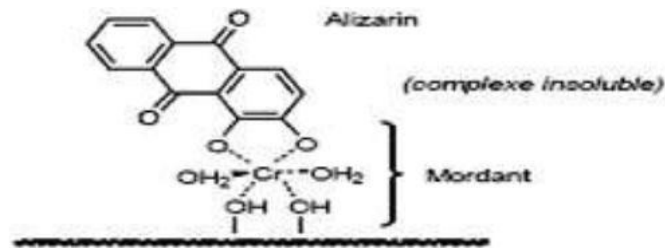
Les colorants de cuve sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau. Afin de les exploiter, il faut les convertir en leuco-dérivés, formes incolores et solubles dans l'eau. Ces fibres leuco-dérivés sont vulnérables à certaines fibres textiles comme le coton, le lin, la laine et la soie. Les leuco-dérivés, après avoir été fixés sur les fibres, subissent une oxydation, souvent à l'air ou en utilisant un agent oxydant, qui permet de restaurer le colorant initial qui est insoluble dans l'eau au sein de la fibre. Ce procédé garantit une solidité exceptionnelle de la teinture [25].

#### ***1.5.2.6 Colorants directs***

Il s'agit de colorants anioniques ( $R-SO_3Na$ ) qui sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. L'ajout des sels neutres diminue la solubilité de ces colorants dans l'eau. Ceux qui sont les moins résistants à la lumière sont employés pour la teinture des tissus de doublure, des fils de laine, des tapis et pour de nombreux articles à bas prix [26].

#### ***1.5.2.7 Les colorants à mordants***

En règle générale, les colorants à mordants renferment un ligand fonctionnel qui peut réagir intensément avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, créant ainsi divers complexes colorés avec le textile [27].



**Figure I.11:** Structure des colorants à mordant.

### ***1.5.2.8 Les colorants dispersés***

Les colorants dispersés sont un type de colorants qui se distinguent par leur très faible solubilité dans l'eau. Contrairement aux autres types de colorants, ils ne sont pas utilisés en solution mais en suspension fine dans l'eau. La particularité de cette caractéristique leur a valu le nom de "colorants dispersés". Généralement, ces colorants sont composés d'azote (jaune à rouge), d'anthraquinone (bleu et vert) ou de métallurgie (toutes les teintes). On les utilise principalement pour la teinture des fibres synthétiques, comme le polyester, le nylon et l'acrylique [28].

## **I.6 Utilisation et Application des Colorants**

Les colorants ont de nombreux usages dans divers secteurs, dont voici quelques-uns essentiels [41] :

- Impression et teinture sur différentes fibres et tissus ;
- Le bain de filage des fibres chimiques est teinté ;
- La coloration du cuir et des fourrures ;
- Le papier et le parchemin sont teintés ;
- La couleur des caoutchoucs, des feuilles et des matériaux plastiques est utilisée ;
- Pigments pour toutes les méthodes de peinture ;
- Préparation des teintures à la chaux pour les pré-colorations et les enduits sur les structures ;
- Pigments utilisés pour l'impression des toiles ;
- Préparation des encres ;
- Couleurs utilisées pour les aliments ;
- Colorants destinés aux applications médicales et cosmétiques ;

## **I.7 Impact environnemental de l'industrie textile**

L'industrie textile est un important contributeur à la pollution de l'environnement, notamment en raison de ses rejets dans l'eau et ses émissions dans l'air. Parmi les principales préoccupations environnementales, l'eau est la plus importante.

La production textile utilise une grande quantité d'eau pour le lavage, la teinture et la finition des textiles. Cette eau est ensuite rejetée sous forme d'effluents aqueux qui renferment des substances chimiques dangereuses, comme des colorants, des agents de blanchiment et des métaux lourds. Ces substances chimiques peuvent causer des dommages aux rivières, aux lacs et aux océans, affectant ainsi la vie aquatique et la santé des êtres humains. L'industrie textile génère aussi des émissions dans l'atmosphère, telles que des particules fines, des gaz et des vapeurs. Ces émissions peuvent contribuer à la pollution atmosphérique, aux pluies acides et au changement climatique. L'industrie textile utilise une grande variété de produits chimiques, dont beaucoup sont toxiques pour l'environnement et la santé des individus. Les produits chimiques les plus inquiétants sont les colorants, les agents de blanchiment et les métaux lourds.

Les rejets d'effluents de l'industrie textile peuvent avoir un impact dévastateur sur la vie aquatique. Les produits chimiques contenus dans ces effluents peuvent tuer les poissons et autres organismes aquatiques, et peuvent également perturber les écosystèmes aquatiques. Les produits chimiques utilisés dans l'industrie textile peuvent également avoir un impact sur la santé humaine. Les produits chimiques exposés peuvent entraîner des problèmes de santé tels que des irritations de la peau, des allergies, des cancers et des difficultés de reproduction. Afin de diminuer son empreinte écologique, l'industrie textile peut adopter plusieurs mesures, notamment :

- Utiliser des processus de production plus propres et plus économes en eau.
- Traiter les effluents aqueux avant de les rejeter dans l'environnement.
- Utiliser des matières premières plus durables et moins polluantes.
- Réduire sa consommation d'énergie.

En adoptant ces mesures, l'industrie textile peut contribuer à la protection de l'environnement et à la préservation des ressources naturelles [20,25,29,30].

## I.8 Impact des colorants sur l'environnement

- ✓ **Pollution de l'eau** : Les effluents des industries textiles, qui contiennent des colorants, polluent les cours d'eau, les lacs, les océans et les eaux souterraines. Ceci a un impact considérable sur la vie aquatique, En diminuant l'oxygène dissous et en perturbant la chaîne alimentaire [39].
- ✓ **Eutrophisation** : L'accumulation de nutriments provenant des colorants favorise la prolifération d'algues nuisibles, qui peuvent étouffer d'autres formes de vie aquatique et perturber l'équilibre des écosystèmes [39].
- ✓ **Toxicité** : De nombreux colorants synthétiques sont toxiques pour les animaux et les plantes, et peuvent entraîner des difficultés de reproduction, des mutations et même la mort [39].
- ✓ **Persistance** : Certains colorants sont très persistants et peuvent s'accumuler dans l'environnement pendant de longues périodes, continuant à causer des dommages même après leur rejet initial [39].

## I.9 Impact des colorants sur la santé humaine

- ✓ **Allergies et irritations** : Le contact avec les colorants peut engendrer des réactions allergiques sur la peau, des irritations des yeux et des voies respiratoires [40].
- ✓ **Cancers** : Certains colorants, en particulier les colorants azoïques, ont été liés à un risque accru de cancer de la vessie, du foie et d'autres organes [40].
- ✓ **Problèmes de reproduction et de développement** : Certains colorants peuvent perturber le système hormonal et affecter la fertilité, la grossesse et le développement du fœtus [40].
- ✓ **Neuro-toxicité** : Certains colorants peuvent s'avérer neurotoxiques, affectant le système nerveux et causant des problèmes de mémoire, d'apprentissage et de coordination [40].

## I.10 Conclusion

Cette étude a mis en évidence les impacts environnementaux préoccupants des colorants organiques, largement utilisés dans de nombreux secteurs. Leur rejet direct dans les cours d'eau pose un problème majeur, de nombreux colorants étant toxiques pour les écosystèmes aquatiques. Heureusement, les procédés d'oxydation avancée, comme la photo-catalyse, l'ozonation ou les procédés Fenton se sont révélés très efficaces pour dégrader et minéraliser

ces polluants. L'adoption à grande échelle de ces techniques de traitement pourrait contribuer de manière significative à réduire l'impact écologique des colorants organiques.

Chapitre II  
Les Procédés D'oxydation  
Avancées

### II. Introduction

Dans l'industrie textile, la majorité des colorants utilisés sont nocifs et non biodégradables. Ils sont insensibles aux traitements physico-chimiques et biologiques classiques, ce qui pose un défi majeur pour préserver l'environnement.

Pendant les vingt dernières années, les techniques d'oxydation avancée (POA) ont suscité un intérêt croissant. Ces techniques prometteuses permettent une minéralisation complète des polluants, offrant une solution efficace pour gérer les eaux usées qui sont contaminées par les colorants artificiels.

#### II.1 Définition et principes fondamentaux des POA's

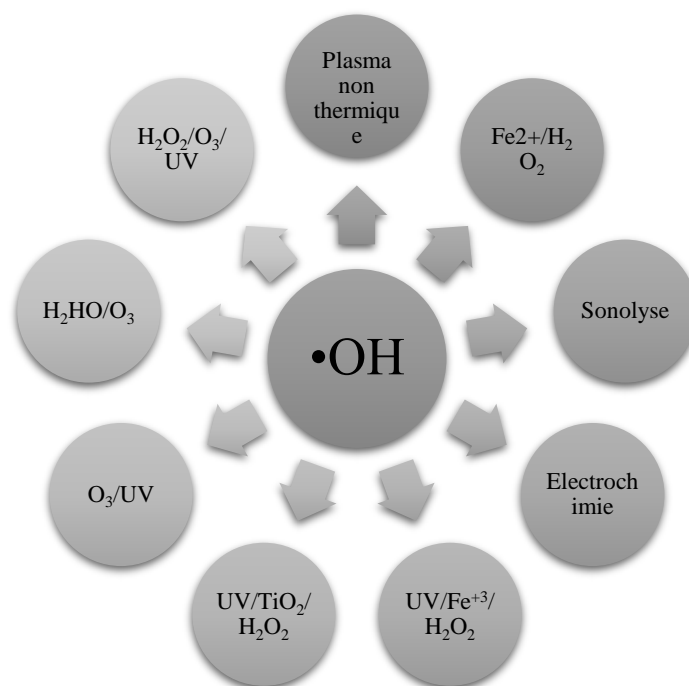
Les procédés avancés sont un ensemble de techniques innovantes qui génèrent des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) à température ambiante. Ces radicaux hautement réactifs sont capables d'oxyder de manière efficace les substances polluantes organiques et inorganiques présentes dans l'eau, l'air et les sols corrodés.

Le fonctionnement des POA repose sur l'utilisation d'un oxydant puissant et d'un catalyseur pour produire des radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ). Ces radicaux attaquent les polluants, les décomposant en composés plus simples et moins préjudiciables [27]. Quatre types d'oxydations avancées peuvent être identifiés :

- La photolyse (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ;
- L'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) ;
- La réaction de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro Fenton) ;
- L'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV) ;

Il est possible d'utiliser ces procédés seuls ou en combinaison afin de gérer diverses formes de polluants et d'optimiser le traitement des eaux usées, des sols contaminés et d'autres types de déchets.

Les radicaux hydroxyles sont générés de manière continue en utilisant l'une des méthodes de génération illustrées dans la figure (II.1) [19].



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

### II.1.1 Le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ )

Les POA's reposent sur la production in situ et l'utilisation d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ). Le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) est un atome d'oxygène et d'hydrogène qui, sur son orbitale externe, possède un électron non apparié (électron célibataire). Les radicaux hydroxyles sont générés par une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui signifie que les deux électrons impliqués dans cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. La majorité des développeurs des technologies d'oxydation avancées ont été intéressés par le radical ( $\bullet\text{OH}$ ), car il est un oxydant très puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, en particulier les alcènes et les composés aromatiques [31]. Ce radical est extrêmement réactif, ce qui signifie qu'il a une durée de vie et des concentrations instantanées très faibles dans l'environnement. Il possède l'un des pouvoirs oxydants les plus puissants, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V [32]. En solution aqueuse, leur constante cinétique est habituellement comprise entre  $10^7$  et  $10^{10}$  L.mol<sup>-1</sup> [19].

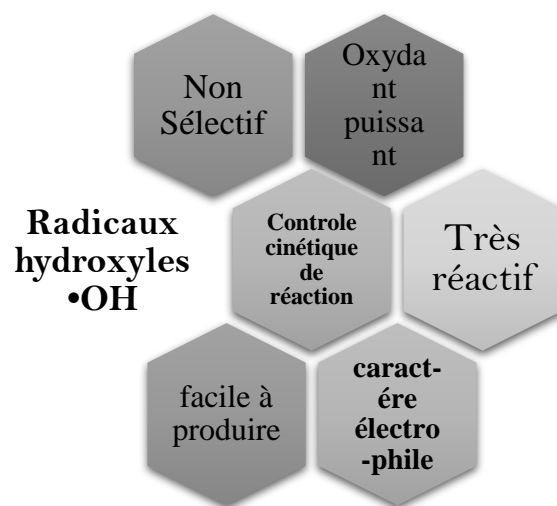


**Tableau II.1:** Potentiels de réduction standard de certains oxydants.

Oxydant	Potentiel standard E°(V)
Ozone (O <sub>3</sub> )	2.07
Radical hydroxyle(•OH)	2.80
Dichloro (Cl <sub>2</sub> )	1.36
Permanganate de potassium (K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> )	1.67
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.77
Dioxyde de Chlore (ClO <sub>2</sub> )	1.5
Dioxygène (O <sub>2</sub> )	2.42
Dichrome ( Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	-0.744

Le radical hydroxyle a la capacité de réagir avec divers composés organiques de la manière suivante [4] :

- Réagit de manière plus rapide avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) par rapport aux composés aliphatiques.
- Affiche une réactivité relativement faible avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des produits d'oxydation sous-produits.
- Il réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- Réagit plus vite avec les aromatiques qui contiennent des groupements activant (-OH, -NH<sub>2</sub>) que celles qui contiennent des groupements désactivant (-NO<sub>2</sub>, -COOH).
- Réagit de manière plus rapide avec les aromatiques monosubstitués par rapport aux polys substitués.



**Figure II.2:** Description et Caractéristiques de ( $\bullet$ OH).

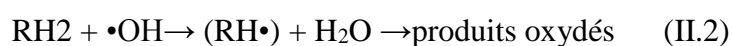
### II.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

La majorité des réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. L'équation (II.1) et (II.2) ont été élaborées par STRIOLO (1992) afin de décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

**1er cas :** addition du radical ( $\bullet$ OH) sur le composé organique R



**2eme cas :** élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, il y a formation de radicaux organiques qui peuvent ensuite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire entraîne la production de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En réalité, la production de ces espèces radicalaires est fréquemment accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison [33].

### II.1.3 Classification des POA

Il est possible de classer les POA selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (II.2) ou selon les méthodes utilisées pour générer des radicaux ( $\bullet$ OH) (produits chimiques, électrochimiques, sono chimiques ou photochimiques).

**Tableau II.2:** Différents procédés d'oxydation avancée [32].

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

#### II.1.4 Avantage et inconvénient des POA's

Ces procédés présentent certains avantage et inconvénient [20,27,34] telle que :

**Tableau II.3:** Avantages et inconvénients des POA's .

Avantages	Inconvénients
Simplicité de mise en œuvre	Coût élevé
Élimination rapide des polluants	Volume limité
Production in-situ des radicaux réactifs	Procédés émergents
Absence de déchets secondaire	Sensibilité aux paramètres opérationnels
Efficacité contre les composés récalcitrants	Risques liés à la manipulation des réactifs
Une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs.	Compatibilité limitée avec d'autres traitements

#### II.1.5 Utilisation des POA's

Les POA sont employés pour diverses utilisations dans le domaine du traitement des eaux usées, notamment [26] :

- Oxydation des composés minéraux toxiques : Les POA peuvent oxyder de manière efficace les minéraux toxiques, comme les cyanures issus des effluents de traitements de surface.
- Oxydation des substances nocives ou inhibitrices des micro-organismes : ces procédés peuvent dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs des micro-organismes, améliorant ainsi l'efficacité des traitements biologiques ultérieurs.
- Prétraitement avant un traitement biologique : les POA peuvent être utilisés comme prétraitement pour augmenter la biodégradabilité des eaux usées, amélioration du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO (demande biochimique en oxygène / demande chimique en oxygène).
- Minéralisation des substances polluantes : Les POA ont la capacité de minéraliser entièrement les substances polluantes organiques présentes dans les eaux usées à une forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L).

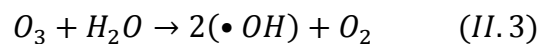
## II.2 Les différents procédés d'oxydation avancée (POA)

### II.2.1 Procédés d'ozonation

#### II.2.1.1 L'ozonation simple (O<sub>3</sub>)

Différemment de l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ( $E^\circ (O_3/O_2) = 2,07 \text{ V}$ ). Celui-ci interagit directement avec les composés organiques dissous, soit par une attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques, soit par une réaction.

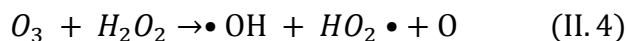
Le processus chimique suivant produit des radicaux libres de manière indirecte :



Les réactions directes par O<sub>3</sub> présentent une sélectivité élevée et une lenteur relativement faible (environ une minute), alors que les réactions radicalaires sont très rapides (environ quelques microsecondes) et non sélectives. Il est envisageable que les sous-produits produits soient différents en fonction de leur production par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, étant donné le pouvoir oxydant élevé des radicaux hydroxyles, on observe généralement une oxydation plus avancée par les mécanismes radicalaires [13].

### II.2.1.2 La peroxonation ( $H_2O_2/O_3$ )

Des recherches ont démontré que l'oxydation à l'ozone peut être améliorée en ajoutant du peroxyde d'hydrogène. Les deux réactifs interagissent pour générer les radicaux hydroxyles de la manière suivante :



Ce processus est limité en raison de la lenteur de la réaction, ainsi que la faible solubilité de l' $O_3$  et de la consommation énergétique élevée [20].

## II.2.2 Les procédés photochimiques

Les méthodes photochimiques sont un autre genre de méthodes d'oxydation avancée, qui utilisent la lumière UV comme source d'énergie. Ces méthodes sont couramment utilisées dans le domaine du traitement des eaux. La photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton sont parmi les exemples figurent.

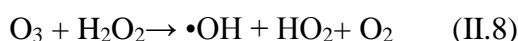
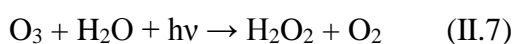
### II.2.2.1 Photolyse directe

Les réactions photochimiques directes sont déclenchées lorsque le polluant étudié absorbe la lumière UV ou visible. Il est possible de représenter les principales étapes du procédé de la façon suivante :



### II.2.2.2 Photolyse de l'ozone

En solution aqueuse, l'ozone absorbe les rayons UV et se transforme en peroxyde d'hydrogène, qui réagit avec une molécule d'ozone, ce qui entraîne la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :



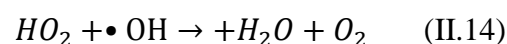
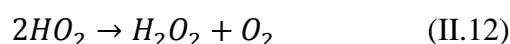
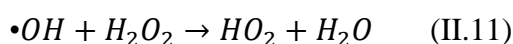
Outre de son coût élevé, cette méthode est encore peu employée en raison de son efficacité presque inexistante lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée. [33,35].

### II.2.2.3 Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente des bénéfices supérieurs à l'ozonation et est moins complexe. Il s'agit d'un mécanisme photochimique indirect qui utilise la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour se convertir en radicaux hydroxyles.



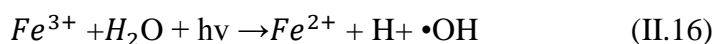
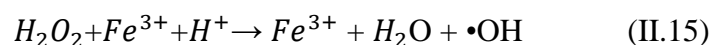
Les mécanismes radicalaires sont activés par la synthèse de radicaux hydroxyles. Les principales réactions sont [1] :



Cette méthode offre de nombreux bénéfices, comme l'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un oxydant abordable, facile à manipuler, parfaitement soluble dans l'eau et ne nécessite pas de dissociation du milieu réactionnel, car l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est rapidement converti en composés non toxiques. Cependant, il possède plusieurs désavantages en raison du coefficient d'extinction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV, ainsi que de son extrême instabilité en concentré, sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol<sup>-1</sup>). La production de radicaux est également influencée par les conditions environnementales telles que la température, le pH, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux. [1].

### II.2.2.4 Procédé photo-Fenton

Le photo-fenton se distingue des autres POA par ses rendements de réaction élevés et ses coûts de traitement bas, notamment en raison de la capacité d'utiliser la lumière solaire de manière plus efficace comme source de photons [36]. Le Fe<sup>2+</sup> et le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont employés comme promoteurs de radical hydroxyle lors de cette intervention, ce qui entraîne l'emploi des rayons UV, ce qui conduit à ce qu'on nomme le processus photo-Fenton. Les UVA (λ = 315-400 nm), UVB (λ = 285-315 nm) et UVC (λ < 285 nm) ils peuvent servir de sources d'énergie dans ce processus. [36].



Plusieurs paramètres influencent l'efficacité du procédé photo-Fenton, dont les suivants [37] :

### 1) Paramètres liés aux réactifs :

- **Concentration en peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ )** : Une concentration plus élevée de  $H_2O_2$  entraîne une augmentation de la production de radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), ce qui accroît la vitesse de dégradation des polluants. Néanmoins, une concentration excessive en  $H_2O_2$  peut également entraîner une réaction parasite entre les radicaux ( $\bullet OH$ ), diminuant ainsi leur efficacité.
- **Concentration en ions ferreux ( $Fe^{2+}$ )** : Le  $Fe^{2+}$  joue un rôle clé dans la réaction de Fenton. Sa concentration optimale dépend de la nature du polluant et des autres conditions de la réaction. Des réactions parasites peuvent également être causées par un excès de  $Fe^{2+}$ .
- **Rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$**  : Un rapport trop faible ou trop élevé peut diminuer l'efficacité du procédé.

### 2) Paramètres liés au milieu réactionnel :

- **pH** : Le pH optimal pour le procédé photo-Fenton se situe généralement entre 2 et 3. L'utilisation d'un pH trop bas ou trop élevé peut réduire l'efficacité de la réaction en raison de la dégradation du  $H_2O_2$  ou de la formation d'ions  $Fe^{2+}$ .
- **Température** : La hausse de la température entraîne habituellement une augmentation de la vitesse de la réaction. Toutefois, des températures excessives peuvent également entraîner la décomposition du  $H_2O_2$ .
- **Type de lumière** : La lumière UV est nécessaire pour activer le  $Fe^{2+}$  et amorcer la réaction de Fenton. La longueur d'onde optimale dépend du type de lampe UV utilisée.
- **Présence d'autres substances** : La présence d'autres ions ou composés dans la solution peut influencer l'efficacité du procédé photo-Fenton. Certains ions, comme les ions phosphates, peuvent piéger les radicaux ( $\bullet OH$ ) et diminuer leur réactivité.

#### II.2.2.5 Photo catalyse hétérogène avec $TiO_2$

La technique complexe de la photo-catalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses recherches. Comme dans tous les procédés qui nécessitent des réactions en phases hétérogènes, le processus photo catalytique peut être divisé en deux étapes :

- Déplacement des substances réactives dans le liquide vers la surface du catalyseur.

- L'adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.

En cas d'onde sonore, et plus spécifiquement une onde ultrasonore, traverse un milieu liquide, des bulles de vapeur se forment et disparaissent dans la solution, ce qui entraîne une cavitation. La disparition se traduit par un transfert d'énergie rapide, intense et local vers le solvant [1]. Ainsi, près des bulles, la faible densité d'énergie du champ acoustique est convertie en une densité d'énergie élevée : des micros domaines à haute température sont obtenus, mesurant environ quelques centaines de nanomètres, avec des températures allant de 750 °K à 6000 °K selon la technique et les conditions utilisées [35].

### II.2.3 Les procédés électrochimiques

La majorité des méthodes électrochimiques se basent sur la création de radicaux hydroxyles dans la solution ou à la surface d'une anode lors d'une surtension d'évolution d'O<sub>2</sub>. La production de radicaux hydroxyles in situ et contrôlée est l'un des principaux atouts de l'électrochimie, car elle ne requiert ni l'ajout d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, ce qui permet le rejet direct de l'effluent dans l'environnement après traitement. Il y a deux catégories de méthodes électrochimiques [19] :

- Les méthodes électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) nécessitent une réaction de transfert d'électrons à la surface d'une électrode de travail.
- Les méthodes électrochimiques d'oxydation indirecte, il est possible d'obtenir ou de produire un réactif redox dissous à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode pour participer à la réaction de dégradation. Ces méthodes incluent l'électrocoagulation, l'électroflottation, l'électrofloculation et le procédé électro-Fenton.

### II.3 Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons effectué une revue de littérature sur quelques méthodes d'oxydation sophistiquées. Nous avons aussi évoqué les principes fondamentaux de chacune d'entre elles.

Toutes ces technologies partagent la capacité à produire des radicaux hydroxyles in situ. Leur forte capacité d'oxydation en fait de puissants oxydants. Un processus radicalaire est initié par



les matières organiques, ce qui entraîne la minéralisation selon trois approches : l'ajout d'électrons, l'extraction d'atomes d'hydrogène et la transmission d'électrons.

L'ozone, la photochimie, la décomposition acoustique (irradiation par ultrasons) ou la réaction de Fenton peuvent être à l'origine des radicaux hydroxyles.

# Chapitre III

## Matériels et méthodes

### III. Introduction

La concrétisation de ce travail est abordée dans ce chapitre. Il s'agira principalement de réactifs chimiques, d'un dispositif d'irradiation, d'un composé organique à étudier et d'un photo-réacteur utilisé. Ensuite, nous exposerons en détail les protocoles expérimentaux. La méthode analytique utilisée sera précisée à la fin.

#### III.1 Produits chimiques utilisés

Au cours de ce travail, nous avons nécessité plusieurs réactifs chimiques tels que mentionnés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit principalement de composés modèles, de réactifs pour différentes applications, d'acides et de bases pour ajuster et réguler le pH du milieu réactif.

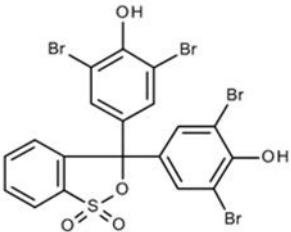
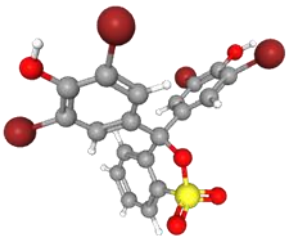
**Tableau III.1:** Les produits chimiques utilisés.

Composé	Formule
Bleu de bromo phénol	$C_{19} H_{10} Br_4 O_5 S$
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$
dichromate de Potassium	$K_2 Cr_2 O_7$
Acide chlorhydrique	HCl
Hydroxyde de sodium	NaOH

#### III.2 Colorant étudié

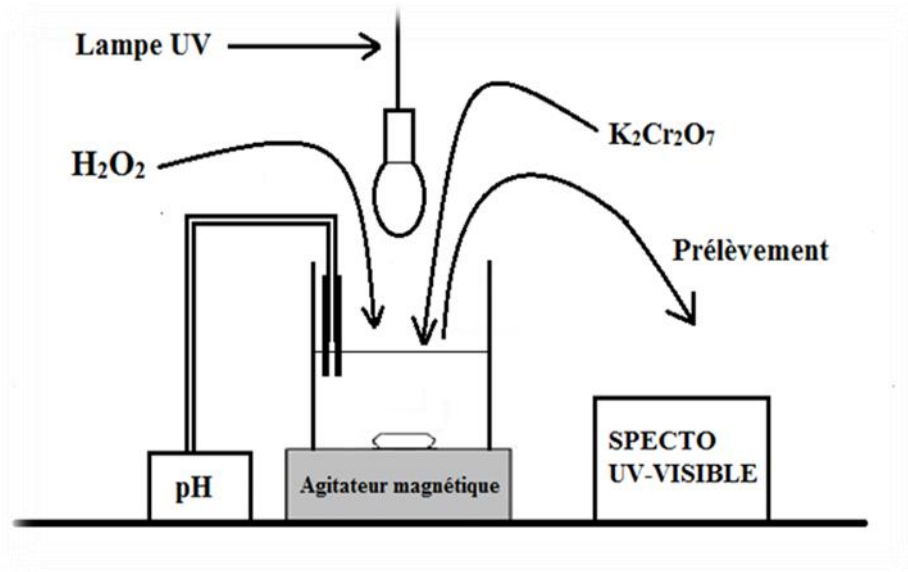
Le bleu de bromo phénol est un 3H-2,1-benzoxathiole 1,1-dioxyde dans lequel les deux hydrogènes de la position 3 ont été remplacés par des groupes 3,5-dibromo-4-hydroxyphényl. Il est utilisé comme indicateur de laboratoire, passant du jaune au-dessous du pH 3 au violet au pH 4,6, et comme marqueur de taille pour surveiller l'avancement de l'électrophorèse du gel d'agarose et du gel de polyacrylamide. Il a également été utilisé comme colorant industriel. Il joue un rôle d'indicateur à deux couleurs, d'acide-base et de colorant. C'est un sulfone, un ester arénésulfonate, un 2,1-benzoxathiole, un membre de phénols et un composé organo-bromé [37]. Le tableau ci-dessous présente la structure chimique et les caractéristiques physicochimiques du colorant.

**Tableau III.2:** Les propriétés physico-chimique de Bromophéol bleu.

Nom usuel	Bromophéol bleu ou 3,3',5,5'-Tetrabromophénolsulfonphtaléine, BBP
Structure	
Conformateur 3D	
Formule moléculaire	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S
Masse molaire (g/mol)	669.98 g/mol
Densité en vrac	730 kg/m <sup>3</sup>
État physique à 20 °C	Solide
Point de fusion/ point de gel (°C)	270-273°C
Point d'ébullition (°C)	279°C
Solubilité dans l'eau (% de poids)	0.4g/100g water à200°C
Odeur	Inodore
Gamme de transition	pH 3.0 - pH 4.6 jaune - violet
Absorption maximale λ max. (pH tampon 4,6)	590 - 593 nm
λ max (n.m)	591

### III.3 Matériels et méthodes expérimentaux

Les processus de détérioration de la molécule organique considérée (bleu de bromo phénol) ont été réalisées moyennant un dispositif expérimental présenté sur la figure (III.1).



**Figure III.1:** Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de BBP.

▪ **Réacteur**

Toutes les dégradations de polluant ont été réalisées avec un même volume réactionnel de 300 ml, à la température ambiante. Le réacteur utilisé, de volume 500 ml, est en verre borosilicaté.

▪ **Lampe**

L'émission du rayonnement ultraviolet est assurée par une lampe UV de type LED. Le retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes est responsable des radiations émises. La longueur d'émission principale se trouve à 254 nm. Avant de mettre en marche la lampe, le réacteur est recouvert d'un film d'aluminium afin de se protéger contre les rayons UV émis. La solution est constamment agitée afin de garantir son homogénéité, comme illustré dans la figure (III.2).



**Figure III.2:** Lampe UV.

### ▪ pH-mètre

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA (HI2211 pH/ORP Meter), à affichage numérique caractérisé par une électrode en verre. L'ajustement du pH implique l'utilisation de solutions acides et basiques :

- Une solution de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0.1N.
- Une solution de la soude NaOH à 0.1 N.



**Figure III.3:** pH-mètre.

### ▪ Agitateur magnétique

L'agitation est assurée par un appareil de type (VELP SCIENTIFICA), avec une vitesse comprise entre 0 et 1500 tr/min. Cette dernière a été fixée, pour l'ensemble des expériences à 500 tr/min afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution ainsi qu'un bon transfert de matière au sein du milieu.

## III.4 Technique analytique

La spectroscopie UV visible a été utilisée afin de mesurer et surveiller l'évolution de la concentration résiduelle de BBP lors de la photo dégradation.

### a) Spectroscopie d'absorption UV visible

Les concentrations de BBP sont facilement mesurées par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1280) avec une cellule optique en quartz (1cm). La longueur d'onde maximale est  $\lambda_{max} = 591 \text{ nm}$  figure (III.4).



Figure III.4: Spectrophotomètre UV-Vis.

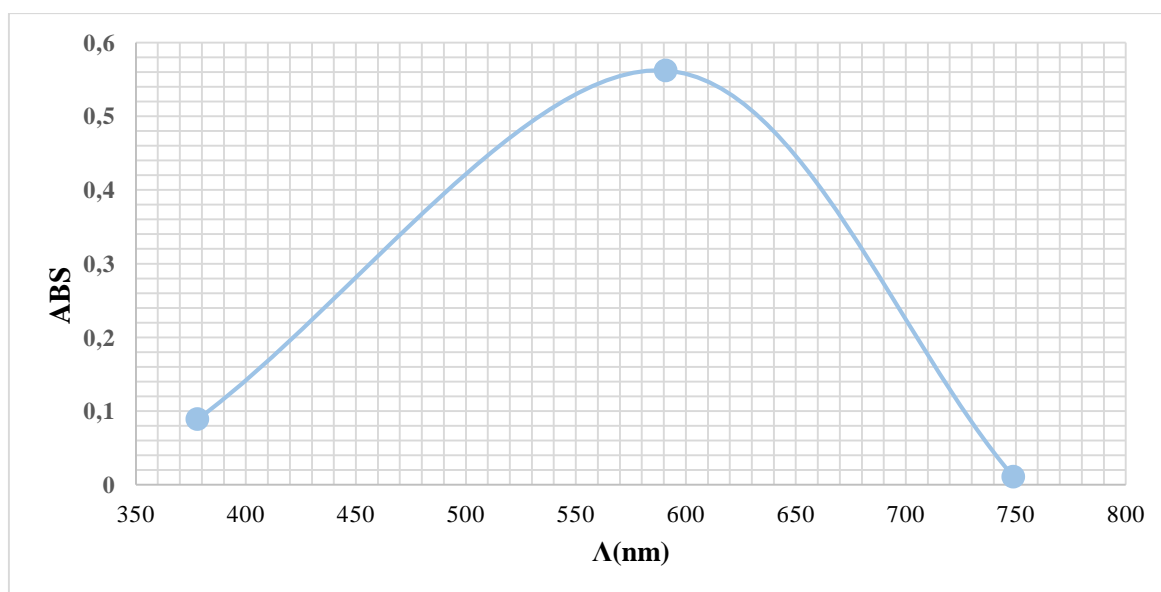
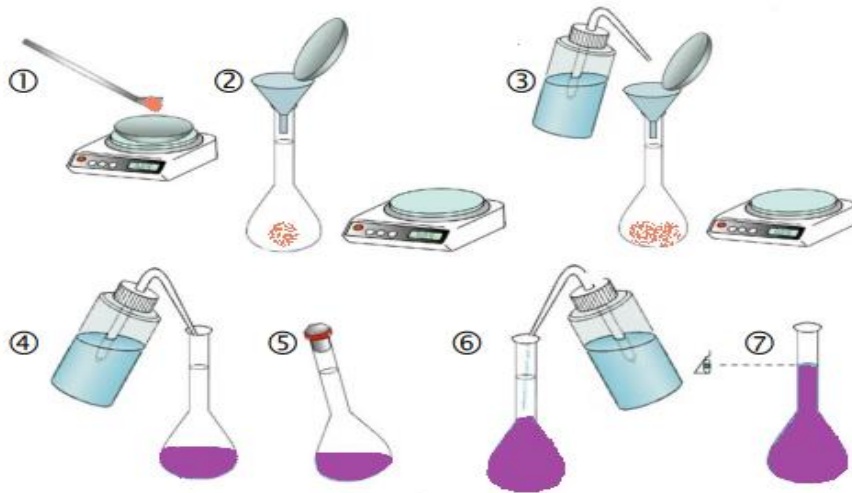


Figure III.5: Balayage de BBP.

#### b) Préparation de la solution mère

- Peser 0,02 g de BBP.
- Dissoudre le BBP dans 1 L d'eau distillée sous agitation.
- Mesurer le pH et l'absorbance de la solution mère à 591 nm.



**Figure III.6:** Préparation de la solution du bromo phénol bleu.

### c) Courbe d'étalonnage du BBP

L'étalonnage est réalisé en utilisant une méthode simple, qui implique la préparation d'une série de solutions de concentration spécifiques en utilisant la loi de la dilution :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

$C_1$  : la normalité de la solution mère.

$V_1$  : le volume de la solution mère.

$C_2$  : la normalité de solution fille.

$V_2$  : le volume de la solution fille.



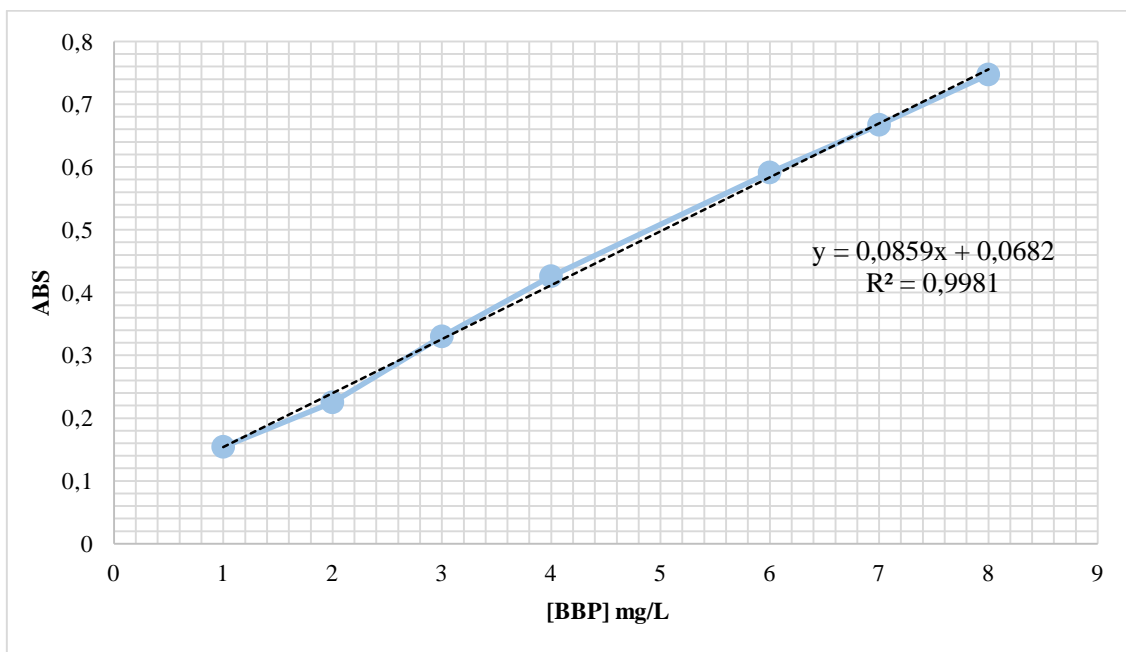
**Figure III.7:** Une série de solutions à différentes concentrations.

Nous utilisons pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en BBP variant entre 0 et 10 mg/L. À titre d'exemple, des valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration ( $ABS=f(C)$ ) sont présentées sur le tableau (III.3) et sur la figure (III.8). Celles-ci sont, par la suite mesurées par analyse spectrophotométrique.



**Tableau III.3:** Valeur d'absorbance en fonction de la concentration.

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration(mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ABS	0.154	0.225	0.33	0.426	0.46	0.591	0.667	0.747	0.769	0.857



**Figure III.8 :** Courbe d'étalonnage.

Le rendement d'élimination est calculé en utilisant la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \quad (III.2)$$

$C_i$  : La concentration à l'instant (t).

$C_0$  : La concentration initiale.

### III.5 Procédure expérimentale

Les expériences de dégradation de bleu bromo phénol par Photo-Fenton ont été menées dans un bécher de 500 ml. L'irradiation de la solution est assurée par une lampe UV de marque LED d'une puissance de 12, 14 et 20 W placée verticalement à une distance de 5 cm. Pendant toutes les expériences, un système d'agitation magnétique (500 tr/min) permet l'uniformisation de la solution. La température a été conservée constante tout au long du traitement par circulation d'eau du robinet.

À la solution ont été ajoutées des quantités de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) et de peroxyde d'hydrogène. Un film d'aluminium est appliqué sur le réacteur avant la mise en marche de la lampe, afin de le protéger des rayonnements UV émis et d'éviter l'exposition aux radiations artificielles, afin d'éviter la réflexion des photons transmis du système installé. Les solutions mères de colorant étudié (BBP) ont été préparées par la dissolution d'une quantité de 20 mg dans un litre d'eau distillée. La dissolution de la molécule dure entre 10 min sous l'agitation et à l'abri de la lumière. Les prélèvements d'échantillons de la solution traitée (5 ml), effectués manuellement au moyen d'une pipette pasteur à des intervalles de temps prédéfinis, puis analysés par la mesure de l'absorbance.

# Chapitre IV

## Résultats et discussion

### IV. Introduction

Au fil des vingt dernières années, la popularité des procédés d'oxydation avancés (POA) dans le traitement des eaux usées s'est accrue, en particulier pour les effluents industriels et les composés organiques [42]. Le processus classique de Fenton développé par Henry John Horstman Fenton dans les années 1890 est un procédé d'oxydation avancée (AOP) largement utilisé pour dégrader les polluants organiques. Il implique la réaction entre le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et des ions ferreux comme catalyseur pour oxyder les polluants récalcitrants dans l'eau.

Ces méthodes reposent sur la production directe des ( $\bullet OH$ ), des substances très oxydantes et très réactives. Dans la quasi-totalité des cas, l'action oxydante de ces radicaux sur les polluants organiques entraîne leur minéralisation complète. Plusieurs chercheurs ont été intéressés par le procédé fenton en raison de sa simplicité d'application et du fait que l'oxydant ( $H_2O_2$ ) utilisé ne provoque pas de dégradation des milieux récepteurs.

Malgré la facilité du processus homogène Fenton classique, il n'est pas très utilisé en raison de contraintes telles que la plage de pH restreinte, la production de boues de fer et le recyclage de  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ .

Les catalyseurs homogènes et hétérogènes à base de fer font face à des difficultés pratiques d'application. Ainsi, il est impératif d'avoir un catalyseur non ferreux de Fenton économiquement viable et pratiquement applicable, qui génère le radical ( $\bullet OH$ ) sur une large gamme de pH sans générer de boues ni de composés organiques secondaires [43]. Des métaux tels que l'aluminium [44], cuivre [45], manganèse [46], cérium [47], ruthénium [48], et le chrome [49] ont été rapportés dans la littérature comme des catalyseurs non ferreux de Fenton pour la dégradation des polluants récalcitrants.

Parmi tous les catalyseurs non ferreux de Fenton mentionnés ci-dessus, le chrome présente de larges états d'oxydation allant de  $-2$  à  $+6$ . Parmi les différents états d'oxydation du chrome, les espèces  $Cr(III)$  et  $Cr(VI)$  sont communément trouvées dans les eaux polluées. Le chrome étant un oxyanion, il est soluble dans toute la gamme de pH [50]. La génération des radicaux ( $\bullet OH$ ) issue de la décomposition de  $H_2O_2$  est médiée par la réduction de  $Cr(IV)$  à  $Cr(V)$  et  $Cr(VI)$ .

Même si le chrome est économiquement et pratiquement plus viable que le catalyseur de Fenton à base de fer, il existe très peu de données de recherche sur la réaction homogène de fenton au chrome pour dégrader les polluants récalcitrants.

Par conséquent, l'objectif de la présente étude était d'évaluer les performances du procédé photo-fenton à base de chrome utilisé comme catalyseur pour dégrader une eau polluée synthétiquement par le bleu de bromo phénol. Les objectifs spécifiques de l'étude étaient les suivants :

- i. Déterminer l'efficacité des systèmes ( $\text{Cr}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et ( $\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), pour l'élimination du bleu de bromo phénol.
- ii. Étudier l'efficacité d'un système ( $\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) exécuté par étapes.
- iii. Examiner la cinétique d'oxydation du système à base de ( $\text{Cr}^{6+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ).

### IV.1 Définitions

#### ➤ Chrome (VI)

Le chrome VI, aussi appelé chrome hexa valent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), est une oxydation du chrome à valence +6. En tant qu'oxydant, il est très réactif et peut accepter des électrons d'autres espèces chimiques dans différentes réactions chimiques. Le chrome 6 est employé dans différents secteurs, comme la chimie, la métallurgie et la fabrication de pigments [51].

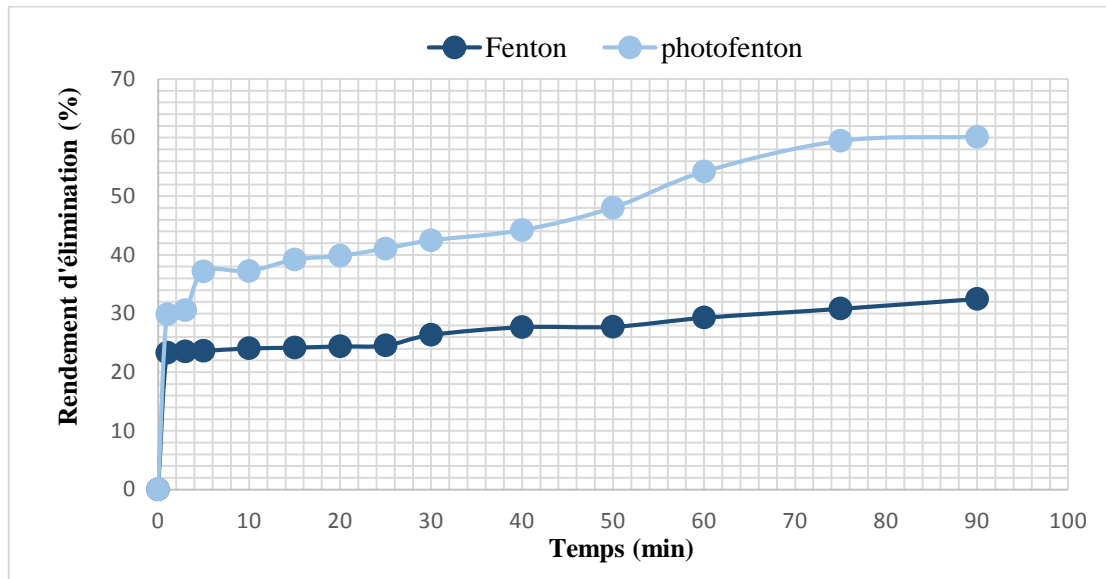
#### ➤ Chrome (III)

Le chrome trivalent est un terme utilisé pour désigner les ions chrome de charge +3. Le chrome (III) a une stabilité assez bonne et une réactivité inférieure à celle du chrome (IV). Le chrome (III) peut réagir avec ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour oxyder et se transformer en chrome (IV), qui peut ensuite être impliqué dans des réactions d'oxydation avancées [51].

### IV.2 Choix du procédé appliqué à la dégradation de BBP

Les techniques avancées d'oxydation, telles que le procédé Fenton et le procédé photo-fenton, offrent des perspectives prometteuses pour éliminer les polluants organiques tels que les colorants. Et dans le but de démontrer qu'il y a une dégradation photochimique lors de l'élimination du colorant, nous avons réalisé une étude expérimentale pour vérifier si la dégradation est possible en présence de chrome pris comme catalyseur.

L'objectif de cette étude est de faire une comparaison des performances de ces deux méthodes pour déterminer le meilleur procédé et d'étudier l'effet de certains paramètres influençant le procédé mis en œuvre. Les deux procédés ont été réalisés dans les mêmes conditions de pH, de concentration en polluant, quantité de chrome (VI) utilisé comme catalyseur et de peroxyde d'hydrogène. Les performances du procédé Fenton et photo-Fenton ont été évaluées par la mesure de rendement d'élimination du BBP. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.1).



**Figure IV.1:** La dégradation du colorant bleu de bromo phénol par le procédé fenton et photofenton ( $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}= 4.67$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.25\text{ml}/250\text{ml}$ ,  $[\text{Cr(VI)}]=0.01\text{g}$ , puissance de la lampe = 20w,  $V=250\text{ml}$ ).

D'après les résultats représentés sur la figure (IV.1), nous pouvons observer que la dégradation de BBP est possible en utilisant Cr(VI)/Cr(III) comme catalyseur et en présence de ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à la place de ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) pour produire des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ). De plus, comme il était prévisible, le procédé photo-Fenton était nettement plus efficace que le procédé Fenton, nous atteignons un rendement d'élimination du BBP de 60 % et 32,5 % respectivement pour le procédé photo-fenton et fenton après une durée de 90 min, soit une augmentation de 28 %, ce dernier est significatif.

Cette différence de performance s'explique par la capacité du chrome à générer plus de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) sous l'influence de la lumière UV, ce qui accélère la détérioration du colorant. En outre, le chrome offre des avantages en termes de recyclage et de stabilité du catalyseur, facilitant une mise en œuvre durable du procédé. En conclusion, le procédé photo-

Fenton semble être plus performant et plus intéressant pour étudier la dégradation de ce type de colorant. Suite à ce résultat, les expériences ultérieures seront réalisées avec le procédé photo-fenton.

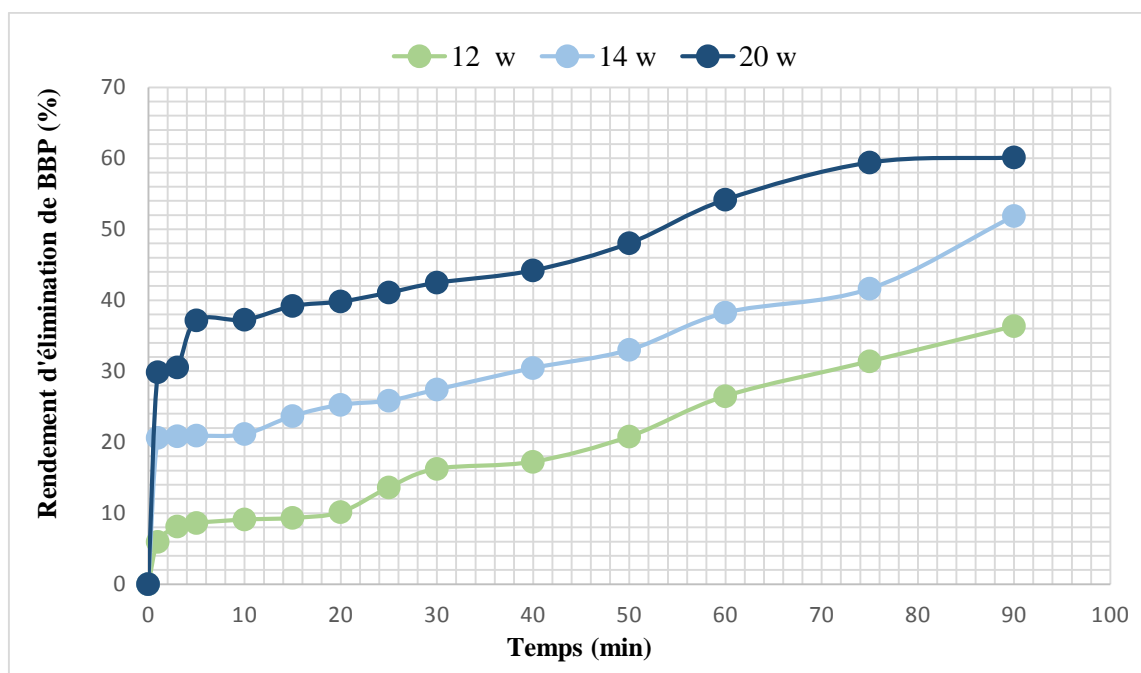
### IV.3 Étude de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du procédé photo-Fenton

L'oxydation par le procédé photo-Fenton dépend de nombreux facteurs susceptibles d'avoir un impact sur l'efficacité du procédé. Dans ce contexte, nous avons examiné l'effet de divers paramètres spécifiques tels que : l'intensité lumineuse, les concentrations initiales en ions chromate, la concentration en peroxyde d'hydrogène, le pH du milieu réactionnel ainsi que la concentration initiale du polluant organique cible.

#### IV.3.1 Effet de l'intensité de l'irradiation

Le système de Fenton peut entraîner à la fois l'oxydation de Cr(III) et la réduction du Cr(VI) en raison de la présence de forts radicaux libres oxydants ( $\bullet\text{OH}$ ) et de réducteurs ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Dans ces conditions, la transformation Cr peut être accélérée lorsque les réactions Fenton sont renforcées par l'entrée d'énergie (Xiao et al, 2022). À l'heure actuelle, l'entrée d'énergie dans les réactions Fenton dépend principalement de deux sources : énergie lumineuse et énergie électrique, ce qui entraîne des systèmes photo-Fenton et électro-Fenton. L'énergie électrique est principalement appliquée par l'intermédiaire de sources d'alimentation électriques. L'énergie lumineuse peut être fournie par diverses sources, entre autres, les lampes à lumière visible de type LED (Guo et al., 2020) les Lampes Xe (Liu et al., 2022a), lampes UV (Zhou et al. 2020) et les lampes UVA à haute pression au mercure (Ahile et al, 2020)

De ce fait, l'intensité lumineuse joue un rôle crucial, car la réaction photo-fenton repose sur les photons pour activer le catalyseur et produire des radicaux hydroxyles, qui sont les agents oxydants qui dégradent le polluant. Nous avons réalisé une recherche sur l'influence de la variation de l'intensité lumineuse sur la dégradation de BBP en utilisant différentes lampes allant de 12 à 20 W, pour une concentration constante de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de polluant. Afin d'accomplir cela, la matière organique a été irradiée à chaque fois avec une lampe de 12, 14 et 20 W. La figure (IV.2) présente les résultats obtenus.



**Figure IV.2:** Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de BBP ([BBP]=20mg/L ; [Cr(VI)] = 0.01 g, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.25 ml/250ml ; V=250 ml ; pH= 4.67).

D'après les résultats obtenus, nous observons que lorsqu'on a irradié la solution, contenant BBP est partiellement éliminée pour les trois intensités lumineuses choisies. En outre, plus l'intensité initiale du flux lumineux est importante, plus la vitesse de dégradation augmente, plus le temps nécessaire à sa disparition est court. En effet, le taux de dégradation de BBP avec la lampe 20 W atteint (60.11 %) d'élimination après 90 min d'irradiation, soit supérieur qu'avec les deux autres lampes 14 et 12 W pour atteindre un taux d'élimination de l'ordre (51.87, et 36.33 %) respectivement. Donc l'efficacité de la dégradation du BBP par le procédé photo-Fenton est fortement influencée par l'intensité lumineuse.

Pour une intensité de 12 W, nous voyons que le rendement d'élimination reste limité, par rapport aux deux autres intensités. Cette faible intensité lumineuse ne semble pas suffisante pour activer pleinement le procédé photo-Fenton et générer une quantité optimale de radicaux hydroxyles. En revanche, lorsque l'intensité augmente, nous observons une amélioration de l'efficacité de dégradation, soit quasiment le double avec la lampe 12 W. Cela montre que l'augmentation de l'intensité a entraîné une augmentation de la production de radicaux ( $\bullet$ OH) et ainsi une amélioration de la dégradation du polluant.

Enfin, la lampe de 20 W s'avère être la plus performante, permettant d'atteindre un rendement d'élimination de 60 % en 90 minutes. Cette forte intensité lumineuse a visiblement



favorisé une génération encore plus importante de radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ), ce qui s'est traduit par une dégradation plus poussée du BBP.

Donc, ce résultat était attendu, car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et, par conséquent, d'une accélération du processus de photo dégradation de la molécule étudiée. L'intensité de 20 W semble être la plus adaptée pour activer efficacement le procédé photo-Fenton en présence de dichromate de potassium.

Si nous supposons que les données expérimentales sont régies par une cinétique de pseudo d'ordre apparent un, le bilan de matière d'un polluant dans un réacteur fermé est donné par la loi de vitesse suivante [55] :

$$v = -\frac{d[FB]}{dt} = K_{app} * [FB] \quad (IV.3)$$

Après intégration on obtient :

$$\text{Ln} \left( \frac{C_t}{C_0} \right) = -K_{app} * t \quad (IV.4)$$

Avec :

$C_t$  : La concentration de BBP au temps  $t$ ,

$C_0$  : La concentration de BBP à l'instant  $t = 0$ ,

$K_{app}$  : La constante de vitesse apparente, exprimé en  $\text{min}^{-1}$  ;

$t$  : Le temps de traitement, exprimé en min.

Ainsi le tracer de  $\text{Ln } C_0/C_t$  permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction de la photo-dégradation.

Les constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) de la réaction sont reportées dans le tableau (IV.1).

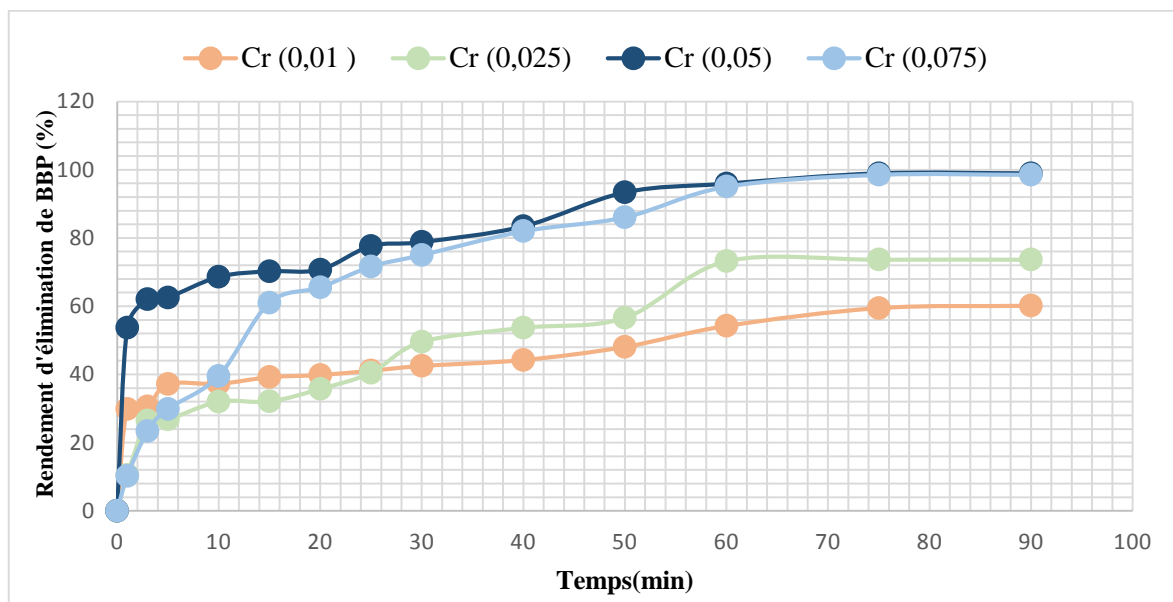
**Tableau IV.1:** Constantes cinétiques de dégradation du BB pour différentes intensités.

Intensité (W)	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	Taux de dégradation
12	$4.4 \times 10^{-3}$	0.97	36.33
14	$5.6 \times 10^{-3}$	0.88	51.87
20	$8.3 \times 10^{-3}$	0.88	60.11

Selon les résultats présentés dans le tableau (IV.1) précédent, il est observé que le taux de dégradation de la BBP augmente de 36,33 % à 60,11 % respectivement lorsque l'intensité de la lumière augmente. L'intensité lumineuse entraîne une augmentation de la constante cinétique.

### IV.3.2 Effet de la concentration en Chrome (VI)

Le remplacement du fer par le chrome comme catalyseur dans le procédé photo-Fenton présente un intérêt certain. Afin d'évaluer l'effet du système Cr(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du bleu de bromo phénol, différentes concentrations en chrome (VI) allant de 0,01 à 0,075 g/250 ml ont été examinées. La figure (VI.3) présente les résultats obtenus.



**Figure IV.3:** Effet de la concentration en chrome sur d'élimination du BBP en fonction du temps ([BBP]=20 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.25ml/250ml, pH=4,46).

La figure ci-dessus montre que le taux d'élimination de BBP augmente avec l'augmentation de la concentration en chrome (VI). Cependant, l'augmentation est plus rapide pour les concentrations plus élevées. Nous atteignons un taux de dégradation de l'ordre 98.90 et 98.49 % pour des concentrations en chrome (VI) de 0.05 et 0.075 g/250 ml respectivement au bout d'un temps de 90 min. Cette forte dose de chrome (VI) permet de générer une quantité plus importante de radicaux hydroxyles, favorisant ainsi une dégradation plus poussée du bleu de bromo phénol.

En ce qui concerne les concentrations les plus faibles de 0,025 et 0.01 g/250 ml montre que les taux élimination sont beaucoup moins satisfaisants, n'atteignant que 73.64 et 60,11 % d'élimination après 90 min respectivement. Cette concentration semble insuffisante pour

générer une quantité optimale de radicaux hydroxyles, limitant ainsi la dégradation du polluant organique.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que, le chrome existe sous forme de Cr(III) et Cr(VI) dans le système aquatique. Les deux états d'oxydation existent en tant qu'oxyanions et sont entièrement solubles sur toute la plage de pH de 1 à 14 [52]. Cr(VI) joue un double rôle de catalyseur et d'oxydant dans la réaction avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur une plage de pH 4,6–7,3. Le Cr(VI) existe sous différentes formes d'oxyanions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, selon le pH de la solution.

En conclusion, l'augmentation de la concentration en chrome (VI) améliore de manière significative l'efficacité du procédé photo-Fenton modifié pour l'élimination du bleu de bromo phénol. La concentration optimale semble se situer à 0,05 g/250 ml, offrant des meilleurs résultats en termes de taux d'élimination du polluant.

Le processus de dégradation du bleu de bromo phénole UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cr(VI), est décrit correctement par une cinétique apparente de pseudo d'ordre 1, dont les constantes apparentes sont consignées dans le tableau (IV.2).

**Tableau IV.2:** Constante cinétique pour différentes concentrations de Cr(VI).

[Cr (VI)] g/250ml	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R(%) après 90min	R <sup>2</sup>
0.01	0.0088	60.11	0.88
0.025	0.014	73.64	0.95
0.05	0.031	98.90	0.95
0.075	0.036	98.90	0.98

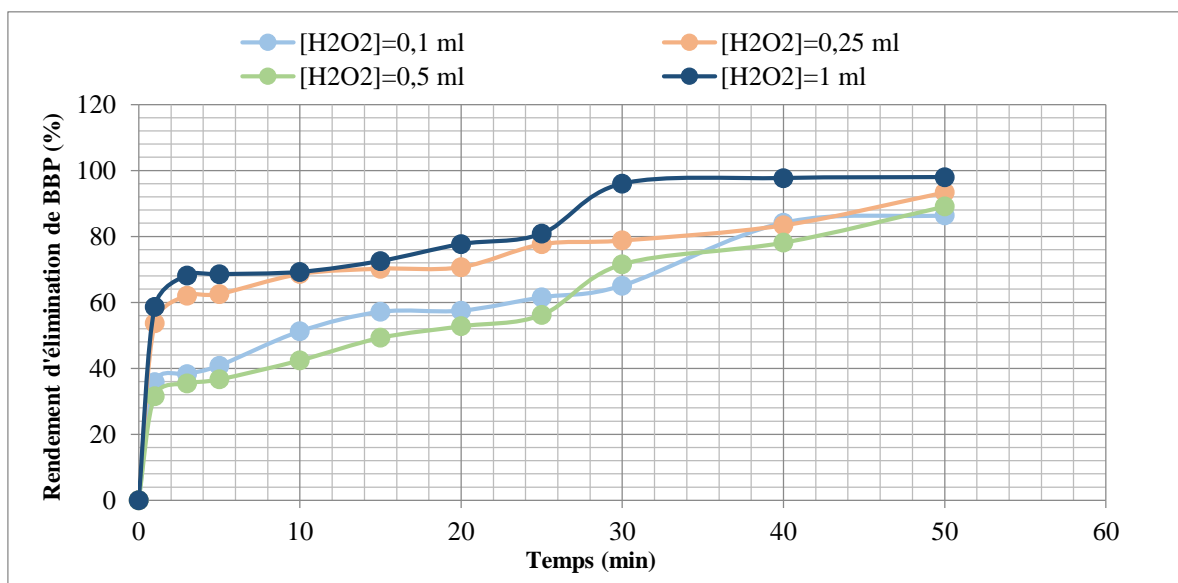
A partir du tableau (IV.2) précédent, nous avons pu constater que l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la concentration en chrome (VI). Les constantes cinétiques apparentes obtenues sur le tableau (IV.2) confirment cette conclusion.

### IV.3.3 Effet de concentration en ion peroxyde d'hydrogène

La concentration en peroxyde d'hydrogène joue également un rôle essentiel affectant fortement l'efficacité du procédé photo-Fenton. Le peroxyde d'hydrogène est en effet la source principale

de radicaux hydroxyles, qui sont les espèces oxydantes responsables de la dégradation des polluants organiques.

Afin d'évaluer l'effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité d'élimination du bleu de bromo phénol, différentes concentrations en  $H_2O_2$  ont été examinées en l'occurrence : 0.1 ; 0.25 ; 0,5 et 1 ml/250ml. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure (IV.4). Les résultats obtenus ont permis de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène qui conduit à la meilleure dégradation du polluant organique par le procédé photo-Fenton.

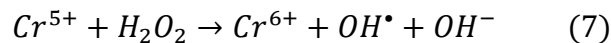
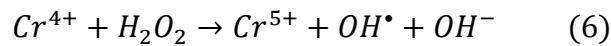
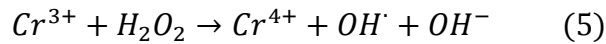


**Figure IV.4:** Effet de la concentration en  $H_2O_2$  sur la dégradation de BBP.

La figure ci-dessus représente l'évolution du taux d'élimination du bleu de bromo phénol en fonction du temps des différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) testés, On observe que, l'augmentation du taux d'élimination est proportionnelle à l'augmentation de  $H_2O_2$ . La concentration la plus élevée est de 1 ml et présente les meilleurs résultats avec un rendement d'élimination de BBP de 98 % après seulement 90 minutes de traitement. Cette forte dose de  $H_2O_2$  permet de générer une quantité optimale de radicaux hydroxyles, favorisant ainsi une dégradation très poussée du polluant organique. En revanche, pour des concentrations inférieures à 1 ml, l'efficacité du traitement est moins remarquable.

Les deux espèces de chrome, Cr(VI) et Cr(III), présentent des propriétés chimiques, une biodisponibilité et une toxicité distinctes malgré leur inter conversion en solution. De plus, seul le  $H_2O_2$  présente la capacité de convertir réciproquement  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{6+}$  en raison de sa double fonctionnalité en tant qu'agent oxydant [ $E^0 (H_2O_2/H_2O) = 1,77 V$ ] et agent réducteur [ $E^0 (O_2/$

$H_2O_2$ ) = 0,68 V] (Bokare et Choi 2010). Généralement, le  $H_2O_2$  agit comme un agent oxydant pour le  $Cr^{3+}$  à un pH supérieur à 7,5 dans les solutions aqueuses, tandis que sa sensibilité à la réduction augmente de manière significative à mesure que le pH des eaux contaminées diminue (Pettine et al. 2002). Les étapes de réaction successives qui produisent des radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ) par l'interaction entre diverses espèces de chrome et  $H_2O_2$  sont illustrées ci-dessous :



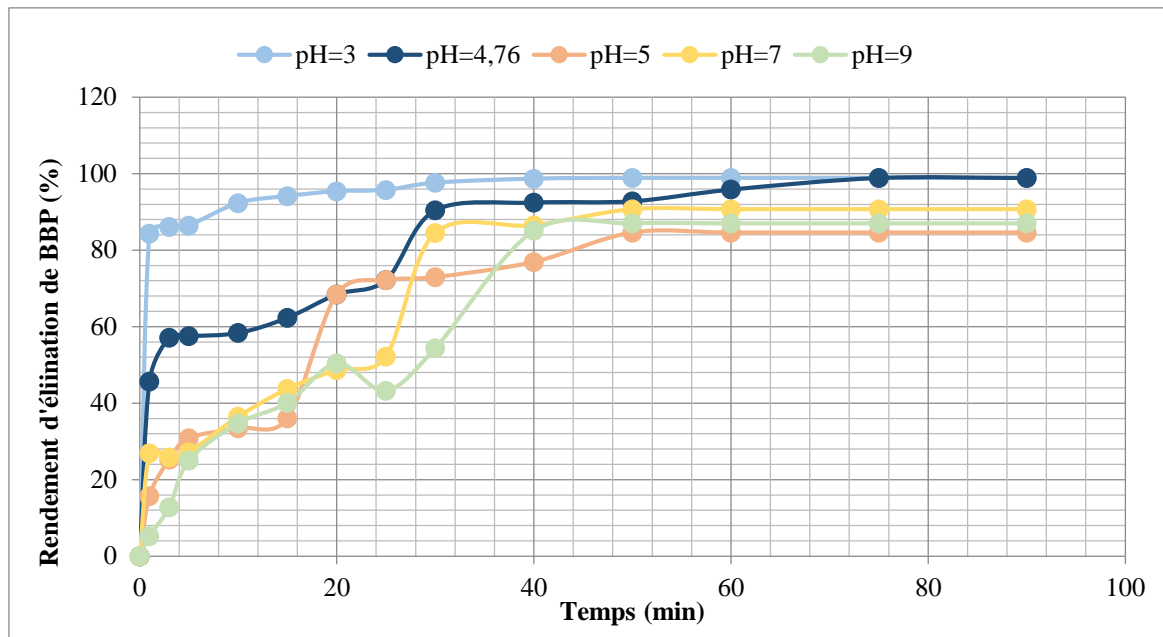
Des études présentant des résultats comparables ont été menées par Bokare et Choi (2011), montrant comment la décomposition oxydative du 4-chlorophénol (4-CP) à l'aide d'une combinaison de peroxyde d'hydrogène et de chrome entraîne une dégradation de 90 % du 4-CP. Ce résultat a été atteint grâce à la conversion facilitée de  $H_2O_2$  de  $Cr^{3+}$  en  $Cr^{6+}$ , même dans des conditions neutres avec un pH de 7.

En conclusion, sur la base des paramètres optimaux établis pour le flux lumineux et le chrome, l'augmentation du niveau de concentration en peroxyde d'hydrogène améliore considérablement l'efficacité de procédé photo-Fenton.

### IV.3.4 Effet de pH sur la dégradation de BBP

Le pH de la solution joue un rôle crucial dans toutes les réactions de type Fenton et photo-fenton. La production de ( $\bullet OH$ ) qui est liée directement au pH de la solution, ce dernier est responsable de la dégradation oxydative de tout substrat (Varuna2021) Pour étudier de manière rigoureuse l'effet du pH sur la dégradation de BBP dans l'oxydation par photo-Fenton médiée par Cr(VI), des expériences ont été menées à un pH de 3 à 9.

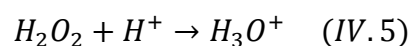
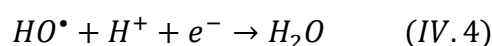
Afin d'étudier l'effet du pH des solutions contenant du bleu de bromo phénol sur l'efficacité d'élimination, le pH de la solution a été ajusté dans la plage de 3 à 9 en utilisant 0,1 N de solution  $H_2SO_4$  ou NaOH selon les besoins. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.5).



**Figure IV.5:** Effet de pH sur la dégradation de BBP sous système Cr(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([BBP]=20 mg/L ; [Cr]=0.05g/250ml ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1 ml/250ml).

D'après les résultats reportés sur la figure (IV.5), on observe que, quel que soit le niveau de pH, la dégradation du bleu de bromo phénol est possible sous le système Cr(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Egalement, on observe que, quand le pH augmente le rendement d'élimination diminue. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un pH 3 et 4,64 (pH de la solution), nous atteignons un rendement d'élimination de 98.88 et 92.81 % respectivement, avec un temps de 50 minutes. Ce pH acide semble particulièrement favorable à la génération des radicaux hydroxyles, permettant une minéralisation quasi-totale du polluant. A des pH basiques, on observe une dégradation remarquable.

Donc, la dégradation maximale de BBP a été obtenue au pH 3 et au pH de la solution. L'élimination de BBP est significativement inhibée à un pH inférieur à 3, ce qui peut être attribué à la concentration élevée de H<sup>+</sup>, qui agit comme un consommateur du radical (•OH) via l'équation (IV.4). En outre, les ions H<sup>+</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> protoné agissent également comme un consommateur de (•OH) radical via l'équation (IV. 5) (Varuna2021).



La raison pour laquelle le pH acide favorise la dégradation est qu'à un pH < 6, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> est l'espèce prédominante et à un pH ≥ 6, l'espèce CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> est dominante. HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> est un oxydant beaucoup plus puissant [E<sub>0</sub> (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Cr<sup>+3</sup> = 1.35 V<sub>SHE</sub>)] par rapport à CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> [E<sub>0</sub>, (CrO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>

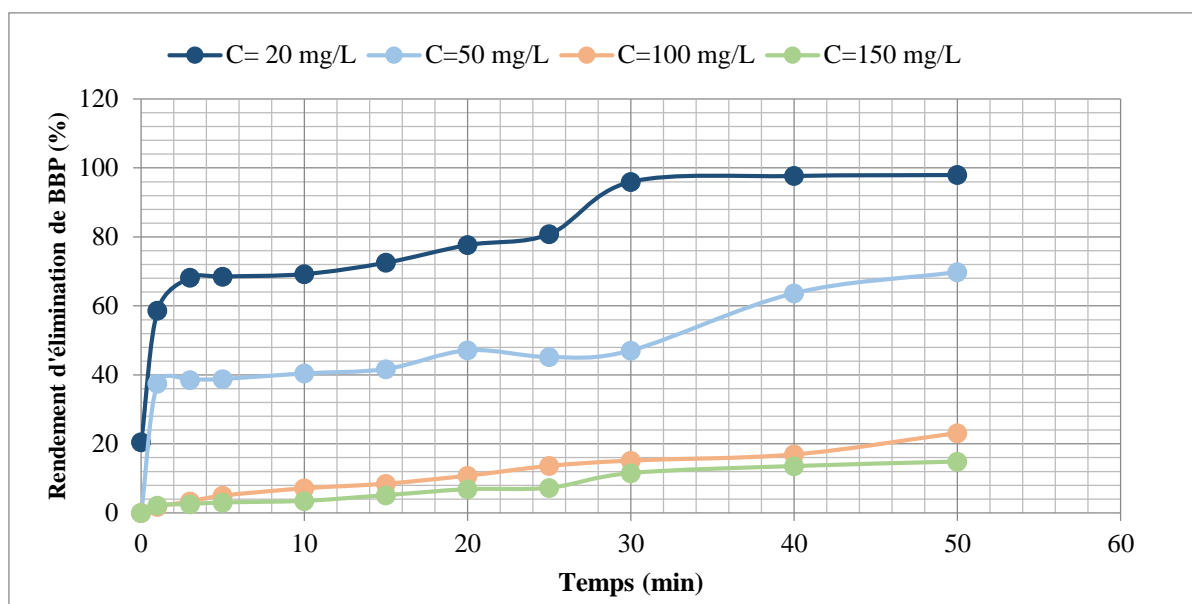
$/\text{Cr}(\text{OH})_3 = -0.13 \text{ V}_{\text{SHE}}$  ; par conséquent,  $\text{HCro}_4^-$  favorise l'oxydation à un rythme plus rapide que  $\text{CrO}_4^-$ . Ainsi, on peut conclure que le pH acide favorise la dégradation de BBP. Toutefois, il est préférable d'avoir un catalyseur qui peut fonctionner à un pH près de neutre. Par conséquent, le pH 4.76, qui donne près de 98% d'élimination en 90 min, est considéré comme le pH optimal pour la dégradation de BBP. Ainsi, le pH 4,76 semble être le meilleur choix pour le procédé photo-Fenton.

D'après les études antérieures réalisées par Varuna S et al (2021) le pH favorable pour une réduction maximale des polluants organiques varie entre 3 et 10.

### IV.3.5 Effet de la concentration en bleu de bromo phénol

La concentration initiale du polluant à traiter est également un facteur déterminant de l'efficacité du procédé photo-Fenton. La charge organique présente dans le milieu peut en effet influencer la cinétique de génération et de consommation des radicaux hydroxyles, impactant ainsi les performances du traitement. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement et l'efficacité de la dégradation photochimique dans un domaine très étendu de la concentration de polluant étudiée.

L'effet de la concentration initiale sur la performance de la photo-dégradation de BBP a été étudié en utilisant des solutions aqueuses, sur une gamme de concentrations allant de 20 à 150 mg/L. Ces différentes charges polluantes ont été traitées en utilisant les conditions optimales de l'intensité lumineuse de 20W,  $[\text{Cr}(\text{VI})] = 0.05\text{g}/250\text{ml}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{ml}/250\text{ml}$  et du pH de la solution (4.67). Les résultats sont représentés sur la figure (IV.6).



**Figure IV.6:** Effet de la concentration du bleu de bromo phénol sur l'efficacité de dégradation.

Selon la figure (IV.6), il est évident que, pour toutes les concentrations testées, elles sont semblables. D'après la figure ci-dessus, il est également démontré que l'augmentation de la concentration du bleu de bromo phénol entraîne une réduction du produit de dégradation. Avec une valeur maximale de [BBP] de 20 mg/L, on obtient une élimination quasi totale de la matière, ce qui entraîne un rendement de 97,79. %.

Lorsque la concentration initiale en bleu de bromo phénol augmente, cela entraîne une augmentation du nombre de molécules de BBP dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de traitement Taha M. Elmorsi a expliqué ce résultat par l'absorption de l'effluent bleu de bromo phénol à la lumière UV ce qui empêche la formation des radicaux hydroxyles et donc ralentit la vitesse de dégradation [46].

Le temps de traitement est directement proportionnel à la concentration du BBP initiale. Au fur et à mesure que la concentration du substrat augmente, plus de radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ) sont nécessaires pour sa dégradation, ce qui entraîne un temps de traitement plus long. La concentration de BBP a été maintenue à 20 mg/L afin d'obtenir une élimination efficace dans un délai raisonnable. Le tableau (IV.3) résume les résultats de dégradation obtenus :



**Tableau IV.3:** Effet de la concentration initiale de BBP sur l'efficacité du procédé photo fenton.

Concentration (mg/L)	Rendement de dégradation (%)
20	97.79
50	69.82
100	23.14
150	14.83

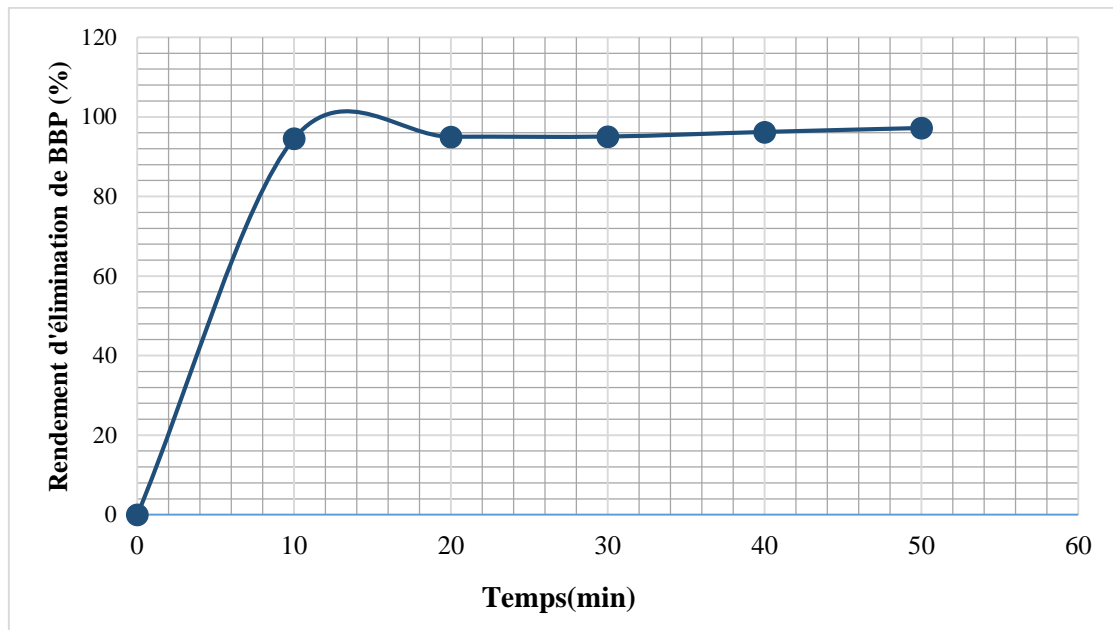
#### IV.4 Réalisation d'un essai avec les conditions optimales

##### 1) Rendement d'élimination de BBP

Afin de vérifier l'efficacité du traitement par photo-fenton du bleu de bromo phénol en utilisant le chrome hexa valent comme catalyseur, nous avons réalisé une expérience dans les conditions optimales trouver auparavant. Ces paramètres optimaux sont les suivants : intensité lumineuse de 20 W, une concentration initiale de BBP de 20 mg/L, [concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 ml/250ml, [Cr(VI)] = 0,05 g/250 ml, et avec un pH de la solution de 4,67. Les résultats obtenus dans ces conditions sont illustrés dans le tableau (IV.4) et la figure (IV.7).

**Tableau IV.4:** Rendement d'élimination du (BBP) dans les conditions optimales.

Temps (min)	R %
0	0
10	94,55
20	94,99
30	95,04
40	96,20
50	97,19



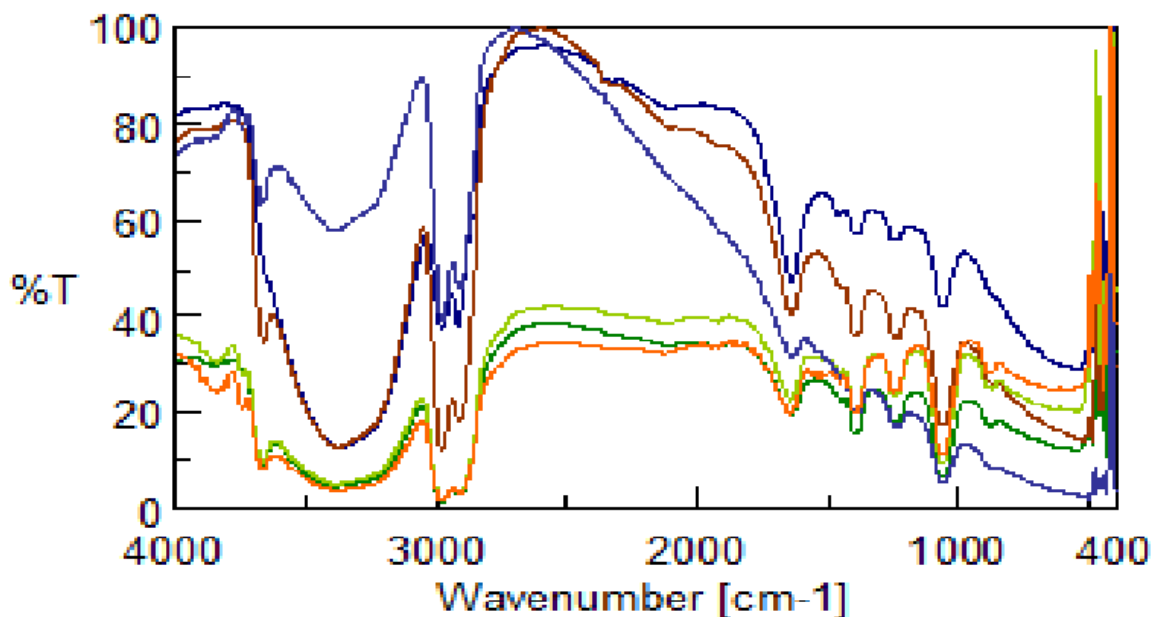
**Figure IV.7:** Évolution du rendement d'élimination du (BBP) en fonction du temps, dans les conditions optimales.

On constate que le rendement de dégradation du BBP augmente de manière très significative au cours du temps, nous atteignons un taux d'élimination de l'ordre de 97,1 % après 50 min de traitement. Cette performance remarquable illustre l'efficacité du procédé photo-Fenton dans les conditions optimales pour éliminer la matière organique.

La courbe présente une cinétique de dégradation rapide, avec un rendement supérieur à 94,5 % au bout de 10 min de traitement. Cela montre la capacité du système  $\text{Cr(VI)/H}_2\text{O}_2$  à dégrader rapidement le BBP, grâce à la génération efficace des radicaux hydroxyles sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Au-delà de 40 minutes, on observe un taux d'élimination pratiquement stable, proche de 97 %, indiquant que la réaction de dégradation atteint un stade d'équilibre.

### 1) Analyse FTIR

Et pour mieux montrer l'efficacité du système ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr(VI)} + \text{BBP} + \text{pH} = 4.64$ ), nous avons fait un FTIR de substrat (bleu de bromo phénol) avant et après traitement. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.8).

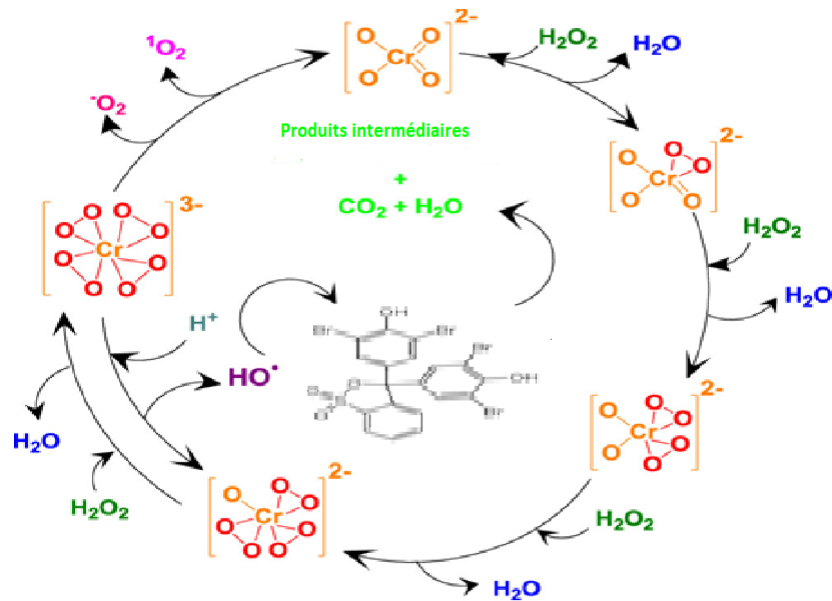


**Figure IV.8:** Analyse FTIR du BBP avant et après traitement ( 0 =bleu ; 10min =Rouge ; 20min =Vert ; 30min=Bleu ciel ; 40min =Orange ;50min = vert pistache ).

## 2) Mécanisme de dégradation pour le système UV/Cr(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nous avons proposé un mécanisme pour notre procédé en se basant sur les résultats trouvés et sur une recherche bibliographique approfondie à propos.

La réaction entre l'ion chromé et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est initiée par la substitution consécutive des oxo par des groupes peroxy. La figure (IV.4) illustre le schéma du mécanisme de la réaction entre le chrome et le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux ( $\bullet$ OH) [49, 53, 54].



**Figure IV.9:** Mécanisme entre le chrome et le peroxyde d'hydrogène.

Comme illustré à la figure (IV.9), une fois que les groupes peroxy remplacent tous les ligands oxo, le complexe anion tetrakis ( $\eta^2$ -peroxo) chromate(V) est formé ; ce complexe est métastable et subit une réaction disproportionnée au sein de la sphère de coordination du chrome produisant du chromate, de l'oxygène et du super oxyde. Ces super oxydes produits réagissent avec le tétra peroxy-chrome et génèrent des radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ). Ces radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ) réagissent avec BBP et dégradent BBP en produits intermédiaires, suivis de sa conversion en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Conclusion Générale

Le processus photo-Fenton est une technique d'oxydation avancée (POA) performante qui permet de générer des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), qui peuvent partiellement ou complètement dégrader la plupart des composés organiques.

Ce travail a permis d'étudier l'efficacité du procédé d'oxydation avancé type photo fenton par Cr(VI) dans la dégradation de bleu de bromo phénol en remplaçant le fer, par le chrome hexa valent.

L'objectif était d'évaluer si le chrome pouvait être utilisé comme alternative au fer mais pour une large plage de pH dans ce procédé de dégradation.

Le procédé photo-Fenton, en utilisant le chrome (VI) comme catalyseur, conduit au meilleur résultat par rapport au procédé Fenton avec un taux d'élimination du bleu de brome phénol de 60 %.

Différents paramètres tels que l'intensité lumineuse, la concentration de BBP, la concentration du chrome, du réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), et le pH ont été indiqués leur influence sur notre procédé par l'obtention d'un taux de dégradation de notre polluant BBP varie entre 60 et 98 % de réduction.

Les résultats obtenus ont démontré aussi que le chrome peut en effet être utilisé avec succès comme catalyseur dans le procédé de photo-Fenton pour la dégradation de BBP. Il a montré sa fiabilité dans un milieu acide pH=4 et voisin du neutre contrairement au FENON classique qui utilise le fer comme catalyseur qui travaille juste à un pH acide. On a observé qu'une intensité lumineuse de 20 w, une concentration de Cr(VI)= 0,025 g/250 ml,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{ml}$  et le pH de la solution conduit à un rendement d'élimination de 98 %, ce qui signifie que notre procédé est applicable sur la large gamme de pH.

Toutefois, il convient de souligner que la production de chrome hexa valent peut également entraîner des conséquences néfastes sur l'environnement. Cependant, cette information a été prise en compte lors du stockage du Cr(VI) et le milieu a été acidifié pour obtenir la forme de chrome trivalent présente dans la nature, sans représenter un danger pour l'écosystème. D'après nos études sur les articles scientifiques et les méthodes utilisées précédemment, nous avons découvert que notre méthode contribue à la décoloration du colorant BBP ainsi qu'à la dégradation des chromates, ce qui réduit la présence de chrome hexa valent dans notre solution.

Par ailleurs, chaque année, les industries de galvanoplastie, de finition des métaux, de tannage du cuir et de raffinage du pétrole produisent une importante quantité d'eaux usées contenant du

Cr(VI), qui nécessitent un traitement intensif afin d'éviter la contamination de l'eau. Les eaux usées industrielles contaminées par le Cr(VI) peuvent être traitées en ajoutant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afin de dégrader les colorants organiques avant leur prétraitement.

En résumé, cette étude a confirmé la fiabilité du chrome dans le procédé de Photo-Fenton pour la dégradation des molécules de BBP. Cette approche offre de nouvelles perspectives pour l'utilisation de catalyseurs alternatifs dans les procédés de dégradation des polluants, ouvrant la voie à des recherches futures visant à optimiser les conditions opérationnelles et à évaluer l'impact environnemental de cette méthode.

Voici quelques perspectives intéressantes pour mieux développer ce sujet :

- Évaluez l'impact de la température sur l'efficacité du procédé photo-Fenton avec le catalyseur alternatif. Cela permettrait de déterminer les conditions optimales de température pour une meilleure dégradation du polluant.
- Étude de l'effet de l'aluminium.
- Identifiez les intermédiaires réactionnels et les voies de dégradation pour mieux optimiser le procédé.
- Évaluation de la toxicité des produits de dégradation.
- Application à d'autres polluants organiques.

## Références Bibliographiques



- [1] Bouafia –S- ; Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée par basse sur la réaction de fenton ; Thèses doctorat ; Université Saad Dahlab, Belida.2010.
- [2] FaizaMekhalif ; Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau.
- [3] Oubagha Nouradécontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, université mouloud Mammeri TiziOuzou. 2011.
- [4] François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais ; Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires ; Revue des sciences de l'eau, Volume 22, Numéro 4, 2009.
- [5] Houria MESSROUK; Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de Ouargla: Cas des composés phénoliques ; mémoire de magister ; Université de Ouargla.2011.
- [6] H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I.Technique et Documentation, Paris.1979.
- [7] Afnor Code de solidité des teintures et impressions 4eme édition.1985.
- [8] Degrémont. Memento, Technique de l’eau. 8ème Edition, France.1978.
- [9] Encyclopédie universalis, Les colorants, 2003.
- [10] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15ème édition. Dunod éditeur (1990).
- [11] Aliouche Siham ;(2007). Étude de l’élimination d’un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Thèse magister. « Université Mentouri Constantine ».
- [12] - R M Christie : Color Chemistry and edition School of Textiles & Design, Heriot-Watt University, UK and Department of Chemistry, King Abdul-Aziz University, Saudi Arabia 2015.
- [13] HALIMA CHENINI. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ‘ orange ‘ en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse doctorat. « Université Mentouri Constantine ».

- [14] Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels 2008.
- [15] N.P. Cheremisin off. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [16] S.A. Avlonitis, I. Poulios, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination /2008.
- [17] T.A. kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. 2006.
- [18] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V. Production, characterization and treatment of textile effluents: A Critical Review. Journal of Chemical Engineering Proceedess Technology 2004, p, 182 – 199.
- [19] SAMIHA HAMMAMI (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris ».
- [20] Lamrinaidji (2010) « élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », thèse Magister.
- [21] Alt salemdjouher, Adsorption d'un corant sur un matériau naturel université mouloud mammeri de tizi –ouzu 2018 .P.7
- [22] Mir hedayatullah ; Les colorants synthétiques ; universitaires de France 1976.
- [23] Melle.Mohammed SmainNamira Aicha Mr.GeucisaSofiane , master Étude de l'élimination du bleu de méthylène sur un bio-composite à base de cônes de cyprès , Universitaire belhadjbouchaibd'ain-temouchent, 2020, p7-8.
- [24] Fatima Zahra SAIDI, mémoire de magister, élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'oxydation Avancée, Université Abou bakrbelkaid – tlemcen-, 2013.
- [25] La dégradation du bleu de méthylène par la photo catalyse hétérogène. (TiO<sub>2</sub>/Ultraviolet), Mémoire de master, Université Larbi Ben M hidi Oum EL Bouaghi, 2017p 9-10.

- [26] GAFFOUR Hafida. (2011). Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen ».
- [27] Alounia Najete (2009) dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister. « Université de Badji Mokhtari Annaba ».
- [28] AissaniSaid, « Elimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha la tifolia, Université 1945 à Guelma, 2013.
- [39] LARBI FATMA (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Thèse magister. « Université d'Oron es-senia ».
- [30] ZAWLOTSKI GHIVARCH (2004). « Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton » Application à la minéralisation des colorants synthétique » thèse de doctorat.
- [31] CHIMISTE (2012). Article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.
- [32] Mélane Sollin université, du Québec à montréal, analyse quantitative de l'oxydation radicalaire de matériaux organiques : étude cinétique et théorique de l'oxydation des hydroperoxydes, mémoire par article présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, janvier 2021.
- [33] ZIDANI LEILA. Étude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photo catalyse –comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. Thèse magistère « Université de Batna ».
- [34] BEN AISSA AKILA. (2012). Étude de dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. « Université Mentouri Constantine ».
- [35] SOUHILA TRABELSi (2012). Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". Thèse doctorat « Université de paris ».
- [36] CHEBLI Derradji (2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat. « Université Farhat Abbas ».

[37] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> .

[38] KhemmelChahrazad, Dégradation du Bleu de Méthylène par oxydation avancée (Utilisation de l'oxyde de plomb comme photo catalyseur), universitemohamed elbachir el ibrahimi bordjbou-arreridj ,2020

[39] ALIOUCHE S., (2017). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique. Mémoire de Magister Chimie analytique, Université Mentouri, Constantine, p, 110.

[40] Barka N., (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse doctorat, Faculté sciences, Algérie.

[41] DJERALFIA. R, FAKIR A.A, (2015). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée « Fenton ». Mémoire de master chimie, université Akli Mohand Oulhadj Bouira, p 14.

[42] C. B. Chidambara Raj et H. Li Quen, « Advanced oxidation processes for wastewater Treatment : Optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique », Chem. Eng. Sci., vol. 60, no 19, p. 53055311, sept. 2005, doi : 10.1016/j.ces.2005.03.065.

[43] Bokare, A. D. ; Choi, W. Review of Iron-Free Fenton-like Systems for Activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Advanced Oxidation Processes. J. Hazard. Mater. 2014, 275, 121–135.

[44] Lien, H. ; Wilkin, R. Reductive Activation of Dioxygen for Degradation of Methyl Tert-Butyl Ether by Bifunctional Aluminum. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 4436–4440.

[45] Chen, T. ; Zhu, Z. ; Zhang, H. ; Shen, X. ; Qiu, Y. ; Yin, D. Enhanced Removal of Veterinary Antibiotic Florfenicol by a Cu-Based Fenton-like Catalyst with Wide PH Adaptability and High Efficiency. ACS Omega 2019, 4, 1982–1994.

[46] Ding, J. ; Sun, Y.-G. ; Ma, Y.-L. Highly Stable Mn-Doped Metal– Organic Framework Fenton-Like Catalyst for the Removal of Wastewater Organic Pollutants at All Light Levels. ACS Omega 2021, 6, 2949–2955.

[47] Wang, S. ; Jia, Y. ; Song, L. ; Zhang, H. Decolorization and Mineralization of Rhodamine B in Aqueous Solution with a Triple System of Cerium(IV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Hydroxylamine. ACS Omega 2018, 3, 18456–18465.

- [48] Hu, Z. ; Leung, C.-F. ; Tsang, Y.-K. ; Du, H. ; Liang, H. ; Qiu, Y. ; Lau, T.-C. A Recyclable Polymer-Supported Ruthenium Catalyst for the Oxidative Degradation of Bisphenol A in Water Using Hydrogen Peroxide. *New J. Chem.* 2011, 35, 149–155.
- [49] Bokare, A. D. ; Choi, W. Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 7232–7237.
- [50] Beverskog, B. ; Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300 °C. *Corros. Sci.* 1997, 39, 43–57.
- [51] Kulkarni, P. ; Watwe, V. ; Doltade, T. ; Kulkarni, S. Fractal Kinetics for Sorption of Methylene Blue Dye at the Interface of Alginate Fullers Earth Composite Beads. *J. Mol. Liq.* 2021, 336, No. 116225.
- [52] Beverskog, B. ; Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300 °C. *Corrosion. Science.* 1997, 39, 43–57.
- [53] Pettine, M. ; Campanella, L. ; Millero, F. J. Reduction of Hexavalent Chromium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Acidic Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 901–907.
- [54] Zhang, L. ; Lay, P. A. EPR Spectroscopic Studies on the Formation of Chromium(V) Peroxo Complexes in the Reaction of Chromium(VI) with Hydrogen Peroxide. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 1729–1733.
- [55] <https://uel.unisciel.fr> .
- [56] Xiao C, Li X, Li Q, Hu Y, Cheng J, Chen Y (2022). Ni-doped FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for efficient photo-Fenton simultaneous degradation of organic pollutants and reduction of Cr(VI) : accelerated Fe(III)/Fe(II) cycle, enhanced stability and mechanism insight. *Journal of Cleaner Production*, 340 : 130775.
- [57] Guo S, Yang W, You L, Li J, Chen J, Zhou K (2020). Simultaneous reduction of Cr(VI) and degradation of tetracycline hydrochloride by a novel iron-modified rectorite composite through heterogeneous photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 393 : 124758.
- [58] Liu J, Chen H, Zhu C, Han S, Li J, She S, Wu X (2022a). Efficient simultaneous removal of tetracycline hydrochloride and Cr(VI) through photothermal-assisted photocatalytic-Fenton-like processes with CuOx/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 622 : 526–538.

- [59] Zhou Q, Niu W, Li Y, Li X (2020). Photoinduced Fenton-simulated reduction system based on iron cycle and carbon dioxide radicals production for rapid removal of Cr(VI) from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 258 : 12079.
- [60] Ahile U J, Wuana R A, Itodo A U, Sha'ato R, Dantas R F (2020). Stability of iron chelates during photo-Fenton process : the role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. *Journal of Water Process Engineering*, 36 : 101320.
- [61] Alok D. Bokare, W. Choi, &quot;Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants&quot;, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 7232-7237.
- [62] Alok D. Bokare and Wonyong Choi, Advanced Oxidation Process Based on the Cr(III)/Cr(VI) Redox Cycle, *Environmental Science & Technology*, 2011, 45, 9332-9338.
- [63] Varuna S. Watwe, Sunil D. Kulkarni, and Preeti S. Kulkarni, Cr(VI)-Mediated Homogeneous Fenton Oxidation for Decolorization of Methylene Blue Dye: Sludge Free and Pertinent to a Wide pH Range, *ACS Omega* 2021, 6, 41, 27288–27296.

## Résumé

Le bleu de bromo phénol (BBP) est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans les laboratoires de chimie et de biologie ; sa libération potentielle dans l'environnement par les activités industrielles peut avoir des conséquences néfastes pour divers organismes vivants. Cette étude implique l'élimination du BBP par des procédés d'oxydation avancés (AOP), en utilisant un catalyseur comme substitut du fer conventionnel. La méthode Photo-Fenton permet une dégradation quasi totale du BBP en peu de temps, sous réserve de divers facteurs tels que le pH, les concentrations de BBP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cr (VI). Cette étude examine la possibilité d'utiliser un catalyseur différent et plus efficace pour accélérer la dégradation du BBP grâce à une oxydation avancée sur une large gamme de pH. La stratégie alternative est conçue pour améliorer l'efficacité de la procédure de traitement et atteindre un taux d'élimination de 97 % du BBP sous des conditions optimales de 20 mg/L de BBP, pH de la solution, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 ml/L et [Cr(VI)] = 0,5 g/250 ml dans un court laps de temps, jouant ainsi un rôle dans la sauvegarde de l'écosystème.

**Mots clés :** Bleu de bromophénol, POA's, catalyseur, dégradation, photo-Fenton

## Abstract

Bromo phenol blue (BBP) is a pH indicator frequently used in chemistry and biology laboratories; Its potential release into the environment from industrial activities can have adverse consequences for various living organisms. This study involves the removal of BBP by advanced oxidation processes (AOPs), using a catalyst as a substitute for conventional iron. The Photo-Fenton method allows for almost total degradation of BBP in a short period of time, subject to various factors such as pH, BBP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Cr(VI) concentrations. This study examines the possibility of using a different and more efficient catalyst to accelerate the degradation of BBP through advanced oxidation over a wide pH range. The alternative strategy is designed to improve the efficiency of the treatment procedure and achieve a 97% BBP removal rate under optimal conditions of 20 mg/L BBP, solution pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 ml/L and [Cr(VI)] = 0.5 g/250 mL in a short period of time, thus playing a role in safeguarding the ecosystem.

**Keywords :** Bromophenol blue, AOP's, catalyst, degradation. Photo-Fenton

## ملخص

يُعد البروموفينول الأزرق (BBP) مؤشرًا للأس الهيدروجيني يُستخدم كثيرًا في المختبرات الكيميائية والبيولوجية؛ وقد يكون لإطلاقه المحتمل في البيئة من خلال الأنشطة الصناعية عواقب ضارة على مختلف الكائنات الحية. تتطوي هذه الدراسة على التخلص من BBP عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة (AOP) باستخدام محفز كبديل للحديد التقليدي. وتسمح طريقة الفنتون الضوئي بالتحلل الكامل تقريبًا لمركب ثنائي الفينيل، متعدد البروم، في وقت قصير، مع مراعاة عوامل مختلفة مثل الأس الهيدروجيني وتركيزات ثنائي الفينيل متعدد البروم H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> والكروم (VI). تبحث هذه الدراسة في إمكانية استخدام عامل حفاز مختلف وأكثر كفاءة لتسريع تحلل ثنائي الفينيل متعدد البروم ثنائي الفينيل من خلال الأكسدة المتقدمة على نطاق واسع من الأس الهيدروجيني. وقد صُممت الاستراتيجية البديلة لتحسين كفاءة إجراء المعالجة وتحقيق معدل إزالة بنسبة 97% من BBP في ظل الظروف المثلى التي تبلغ 20 مجم/لتر من BBP، ودرجة حموضة المحلول، و[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 مل/لتر و [Cr] = 0.5 جم/250 لتر في فترة زمنية قصيرة، وبالتالي لعب دور في حماية النظام البيئي

**الكلمات المفتاحية:** البروموفينول الأزرق، عمليات الأكسدة المتقدمة، محفز، التحلل