

République Algérienne 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
Laboratoire de Génie des Procédés

Mémoire



Présenté par

TERDJMANE MELISSA

OUDIR AICHA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Traitement du Bleu de Méthylène par Procédés
d'Oxydation Avancés**

Soutenu le 06/07/2024

Devant le jury composé de :

M. AOUDJIT F.	MCA	UAMO, Bouira	Président
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrante
Mme EL HANAFI N.	MCB	UAMO, Bouira	Co-Encadrante

Année Universitaire 2023/2024



Remerciements



Au seuil de ce travail, je rends grâce à Dieu, le généreux, le tout-puissant, pour nous avoir accordé la force, le courage et les moyens nécessaires à la réalisation de cette étude.

Un immense merci à nos promotrices, Mmes ZAABAR Aïda et ELHANAÏFI Nawel, pour leur direction éclairée, leurs conseils avisés et leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours de recherche.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance envers les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail avec bienveillance et expertise. Nos remerciements vont également à Monsieur KARNANI Redha, Chef de Département de Génie des Procédés, ainsi qu'à tous les enseignants de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, dont les connaissances et les enseignements ont enrichi notre parcours académique.

Nous souhaitons aussi exprimer notre gratitude à toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Université de Bouira pour leur assistance technique précieuse.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire à mes très chers parents, papa Lakhdar et maman Fatima, dont le soutien indéfectible et les encouragements constants ont été essentiels tout au long de mes études.

À mes chers frères Massinissa, Yanis et ma chère sœur Sonia, pour leur soutien et leur affection.

Je dédie également ce travail à tous mes amis, ainsi qu'à toutes les personnes qui me sont chères, pour leur précieuse présence et leur soutien moral.

Mélissa

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mon cher père, que Dieu lui fasse miséricorde, et à ma mère, qui ont été mes piliers de soutien et d'encouragement tout au long de mes études. Leur amour inconditionnel et leurs sacrifices ont été une source d'inspiration constante.

À mes chères sœurs et mes chers frères, qui ont partagé avec moi les joies et les défis de ce parcours académique, je vous suis profondément reconnaissante pour votre soutien sans faille.

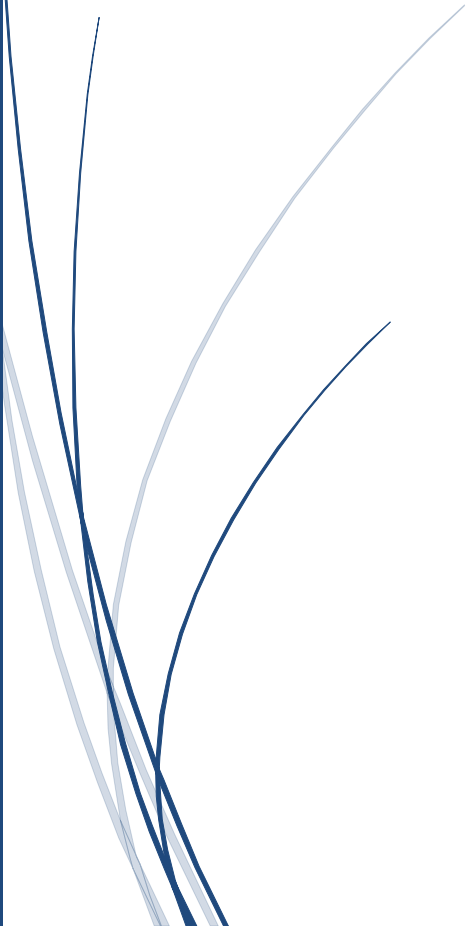
À tous mes amis, dont la présence et le soutien ont enrichi mon chemin, je vous adresse mes plus sincères remerciements. Votre amitié a rendu ce voyage plus joyeux et significatif.

Enfin, à toutes les personnes qui me sont chères, dont les encouragements et le soutien moral ont été essentiels, je vous dédie ce modeste mémoire avec une profonde gratitude et affection.

Aïcha



TABLE DES MATIERES



INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction.....	4
I.2 Pollutions des eaux et ses effets.....	5
I.3 Aperçu sur les métaux lourds.....	5
I.4 Généralités sur les colorants	6
I.4.1 Introduction	6
I.4.2 Classifications des colorants.....	6
I.4.3 Utilisation et application des colorants.....	7
I.4.4 Généralités sur le Bleu de Méthylène.....	7
I.4.4.1 Définition	7
I.4.4.2 Domaines d'utilisation de Bleu de Méthylène	7
I.4.4.3 Effets du Bleu de Méthylène	8
I.4.4.4 Structure chimique de bleu de méthylène	9
I.4.4.5 Caractéristiques du bleu du bleu de méthylène.....	9
I.5 Procèdes d'éliminations des colorants	9
I.5.1 Procèdes Oxydation Avancée (POA)	10
I.5.1.1 Définition	10
I.5.1.2 Principes des procédés d'oxydation avances	10
I.5.1.3 Classification des procédés d'oxydations avancées.....	11
I.5.1.4 Efficacités des procédés d'Oxydation Avancée	11
I.5.1.5 Le radical hydroxyle (*OH)	12
I.5.1.6 Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	16
I.5.2 Les procédés basés sur le réactif de Fenton.....	17
I.5.3 Le procédé Fenton-like	19
I.5.4 Les procédés photochimiques.....	20
I.5.4.1 Le procédé photo-Fenton	20
I.5.4.2 Le procédé photo-Fenton-like par Cr	24
I.5.4.3 Mécanisme réactionnel.....	24

I.5.4.4 Choix du chrome comme catalyseur non ferreux.....	25
I.5 Conclusion	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

CHAPITRE II

PROTOCOLE EXPERIMENTALE

II.1 Analyse Spectrophotométrique (UV/Visible)	34
II.2 Matériel et produits	35
II.2.1 Matériel utilisés	35
II.2.2 Produits chimiques utilisés.....	35
II.2.3 Solutions utilisées.....	36
II.3 Mode opératoire.....	36
II.3.1 Préparation d'une solution mère de colorant BM	36
II.3.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} du BM	36
II.3.3 Etablissement la courbe d'étalonnage	37
II.3.4 Protocole expérimental photo-Fenton	38
II.3.5 Etude de l'effet des différents paramètres	39
II.4 Comparaison le procède photo fenton et photo fenton-like	42

CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSIONS

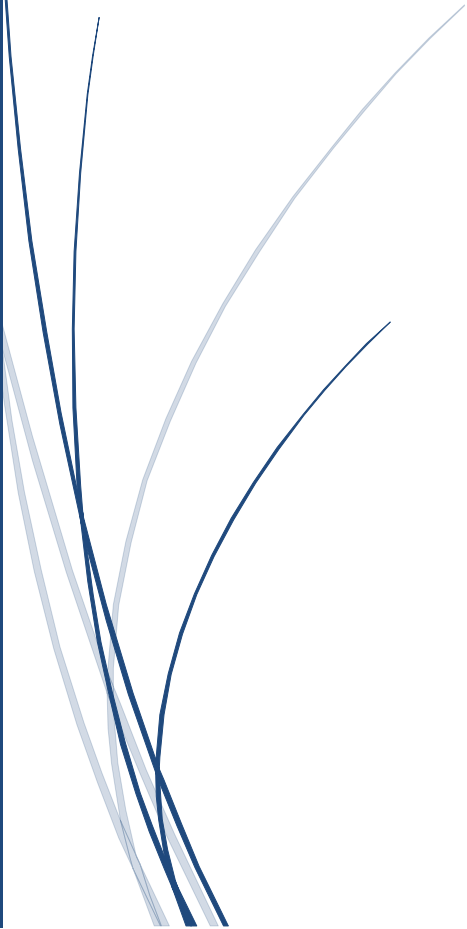
III.1 Introduction	44
III.2 Loi de cinétique pour la dégradation du bleu de méthylène	45
III.3 Etude cinétique de la dégradation du BM par le procédé Photo Fenton-like.....	46
III.3.1 Effet de la concentration initiale du polluant	46
III.3.2 Effet de la concentration de chrome.....	49
III.3.3 Effet de la concentration de H ₂ O ₂	53
III.3.4 Effet du pH sur la cinétique de dégradation du BM.....	55
III.3.5 Comparaison entre le Fer et Chrome.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61

CONCLUSION GENERALE.....	62
---------------------------------	-----------





**LISTE DES FIGURES
& DES TABLEAUX**



CHAPITRE I

Figure I.1 Quelques exemples de l'effet des colorants sur les effluents liquides.	6
Figure I.2 Structure moléculaire du bleu de méthylène	11
Figure I.3 Technologie POAs courantes	13
Figure I.4 Caractéristique des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$)	15
Figure I.5 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).....	16
Figure I.6 Mécanisme de formation du radical selon fenton.....	20
Figure I.7 Le cycle de Fenton-like et Photo-Fenton-like	22
Figure I.8 Le cycle de Fenton et Photo-Fenton.....	24
Figure I.9 Cycle des réactions du chrome dans le système Fenton.....	29
Figure I.10 Diagramme potentiel-pH du chrome	30

CHAPITRE II

Figure II.1 Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de modèle	39
Figure II.2 Spectre d'absorbance de la solution de bleu de méthylène	40
Figure II.3 Série de solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations.....	41
Figure II.4 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	42
Figure II.5 Dispositif expérimental utilisé pour le procédé photo-Fenton.....	43

CHAPITRE III

Figure III.1 Dégradation du bleu de méthylène par les radicaux hydroxyle.	45
Figure III.2 Effet de la concentration initiale de [BM] sur l'efficacité de sa dégradation par le procédé Photo Fenton-like avec le chrome.	47
Figure III.3 Effet de [Cr] sur l'efficacité de la dégradation de BM par le procédé photo-Fenton-like.	50
Figure III.4 Rendement de la dégradation du BM en fonction de la concentration de [Cr] par le procédé Photo Fenton-like.....	51
Figure III.5 Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.	53
Figure III.6 Rendements de l'effet de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ sur l'efficacité de la dégradation du MB par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.....	54
Figure III.7 Effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.	56
Figure III.8 Rendements de l'effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton-like.....	57
Figure III.9 Effet de la nature de catalyseur sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé photo-fenton.....	59
Figure III.10 Rendements de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton.....	59

CHAPITRE I

Tableau I.1 Classification des colorants cationique.....	7
Tableau I.3 Principes des procédés d'oxydation avances.	10

CHAPITRE II

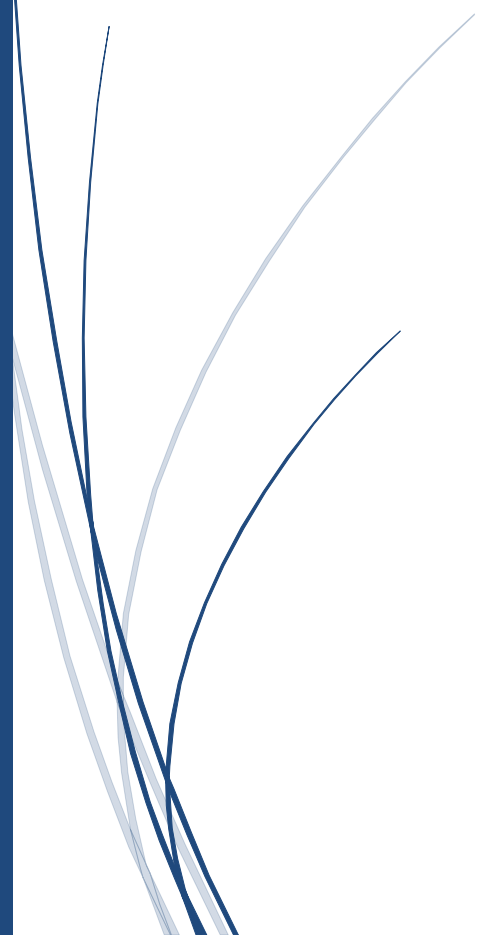
Tableau II.1 Absorbance du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde.	37
---------------------------------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE III

Tableau III.1 Efficacité de dégradation et constantes cinétiques apparentes pour différentes concentrations initiales de BM.	48
Tableau III.2 Constantes cinétiques apparentes et effet de la concentration en [Cr] sur l'efficacité de dégradation du BM.	52
Tableau III.3 Constantes cinétiques apparentes de l'effet de la concentration initiale de [H ₂ O ₂] sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène (BM).	55
Tableau III.4 Rendements et les constante cinétique apparente de l'effet de pH sur l'efficacité de dégradation de BM.	58
Tableau III.5 Constante cinétique apparente de fer et chrome utiliser comme catalyseur.	60

A thick, dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A horizontal blue arrow points to the right, overlapping the vertical bar and pointing towards the title.

INTRODUCTION GENERALE



L'eau est une partie intégrante de la vie humaine, notamment dans ses activités quotidiennes. La qualité de l'eau constitue le principal critère affectant les écosystèmes, la biodiversité et la santé humaine elle-même. Avec les développements croissants observés dans les secteurs industriels, agricoles et urbains à l'époque actuelle, cela a conduit à une augmentation significative de la pollution de l'eau par les déchets organiques et minéraux de ces secteurs, sans trouver de solutions de traitement adéquates. Cela a rendu la protection de l'eau une nécessité incontournable. Produire mieux et polluer moins est le défi auquel sont confrontés les différents secteurs aujourd'hui [1-2]

Parmi les polluants organiques émergents, on trouve ceux causés par les colorants qui sont devenus courants. Considérés comme l'une des fibres synthétiques les plus consommées, ils sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels, en particulier dans l'industrie textile. Ces colorants sont des molécules stables et non biodégradables en raison de leur origine synthétique et de leur structure aromatique, rendant leur traitement très difficile dans le milieu naturel où ils peuvent persister pendant de nombreuses années [3]

A cet égard, diverses technologies de traitement, qu'elles soient physiques, chimiques ou biologiques, sont en cours de développement pour réduire et améliorer la dépollution de ces molécules colorées avant leur rejet dans les eaux, assurant ainsi la sécurité et la durabilité de nos ressources en eau.

Dans le but de réduire et d'améliorer la qualité de ces eaux, les procédés physico-chimiques, notamment les procédés d'oxydation avancée, sont souvent présentés comme une alternative propre, peu ou pas polluante, dans le traitement des eaux et effluents colorés. Ces procédés impliquent l'utilisation d'agents d'oxydation puissants et non sélectifs pour dégrader ces colorants. Les procédés d'oxydation avancée peuvent être classés en fonction de la phase dans laquelle le procédé se déroule ainsi que des réactifs oxydants utilisés [4].

Parmi ces types de procédés d'oxydation avancés, nous nous intéressons particulièrement aux procédés Fenton, des méthodes simples à mettre en œuvre dans le domaine du traitement des eaux colorées. Leur principe repose sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et du fer en milieu acide pour générer des radicaux hydroxyles hautement réactifs $\bullet OH$, qui réagissent très rapidement avec un large éventail de composés colorants en les décomposant en produits plus simples tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O) [5].

Ces procédés ont été améliorés en incorporant de l'énergie lumineuse, souvent sous forme de lumière, dans ce que l'on appelle le photo-Fenton, pour augmenter la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ [5]. Récemment, des chercheurs ont développé de nouveaux catalyseurs non ferreux pratiquement et économiquement viables pour remplacer les catalyseurs ferreux, surmontant ainsi les limitations telles que l'étroitesse de la plage de pH et la production de boues de fer, sous le nom de photo Fenton-like. Ce développement représente une avancée prometteuse dans le domaine de l'oxydation avancée de type Fenton [6].

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de ces procédés s'est considérablement étendue. Dans cette optique, nous avons consacré cette étude à l'efficacité de l'élimination du bleu de méthylène par le procédé photo Fenton-like basé sur le chrome comme catalyseur non ferreux.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons adopté la méthodologie suivante :

- Introduction générale résumant le contenu de l'étude,
- Premier chapitre : revue bibliographique composée de trois parties :
 - Partie une : aperçu sur les métaux lourds, notamment le chrome,
 - Partie deux : notions sur les colorants, notamment le bleu de méthylène,
 - Partie trois : revue des procédés d'oxydations avancées, notamment les réactifs Fenton (photo-Fenton et photo-Fenton-like).
- Deuxième chapitre : description des méthodes expérimentales utilisées pour réaliser cette étude et des différents paramètres de fonctionnement,
- Troisième chapitre : modélisation de la cinétique de la réaction de cette étude et présentation des résultats avec leurs interprétations,
- Conclusion générale résumant nos principaux résultats, mettant en avant le principe et la valeur de l'utilisation de cette étude, ainsi que quelques perspectives d'étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

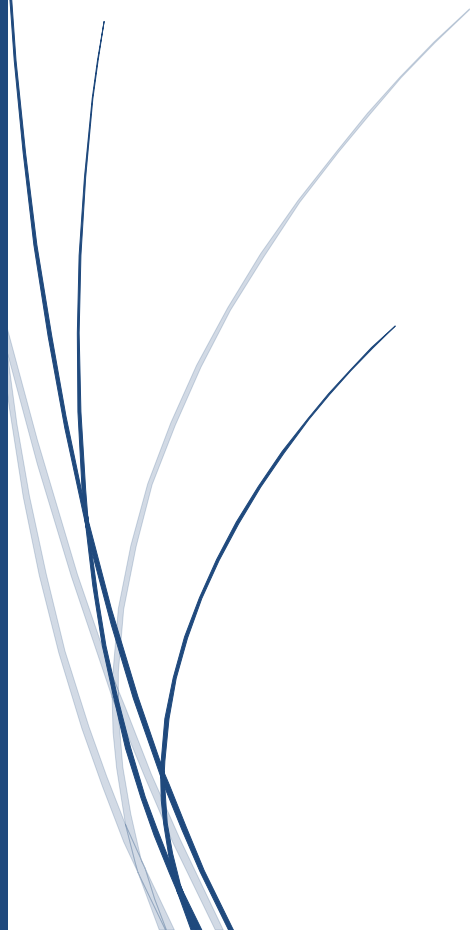
- [1] USEPA (1997). "Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effect Assessment and Analysis." U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.
- [2] Crini, G., & Badot, P. M. (2007). "Traitement et Épuration des Eaux Industrielles Polluées: Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation Chimique." Presses Universitaires de Franche-Comté.
- [3] Juang, R.-S., Lin, S. H., & Hsueh, P. Y. (2018). "Removal of Binary Azo Dyes from Water by UV-Irradiated Degradation TiO₂ Suspensions." *Journal of Hazardous Materials*, 182, 820-826.
- [4] Saidi, F. Z. (2013). "Élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée." Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.
- [5] Murray, C. A., & Parsons, S. A. (2004). "Removal of NOM from Drinking Water: Fenton's and Photo-Fenton's Processes." *Chemosphere*, 54, 1017-1023.
- [6] Watwe, V. S., Kulkarni, S. D., & Kulkarni, P. S. (2021). "Cr(VI)-Mediated Homogeneous Fenton Oxidation for Decolorization of Methylene Blue Dye: Sludge Free and Pertinent to a Wide pH Range." *ACS Omega*, 6, 27288-27296.



CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est dédié à une revue bibliographique des colorants en général, avec un accent particulier sur le bleu de méthylène, ainsi que sur leur traitement par des procédés d'oxydation avancés, notamment le procédé photo-Fenton catalysé par le chrome.



I.1 Introduction

La pollution des eaux causée par les rejets industriels représente un enjeu majeur dans de nombreux pays. La pollution peut avoir des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé des individus [1].

Les eaux subissent une pollution aux origines multiples, intrinsèquement associées aux actions humaines : qu'elles soient d'origine naturelle, agricole ou industrielle

La croissance de la pollution de l'eau à l'échelle mondiale fait de l'élaboration de méthodes efficaces pour le traitement des eaux usées une priorité essentielle. Les colorants constituent une grande famille de composés organiques, émis par les industries textiles, chimiques et alimentaires parmi d'autres sources. Ils posent un défi spécifique en raison de leur toxicité pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, ainsi que de leur impact environnemental lorsqu'ils sont déversés directement dans les cours d'eau sans aucun traitement curatif.



Figure I.1 Quelques exemples de l'effet des colorants sur les effluents liquides.

Afin de contribuer au développement de ces procédés, plusieurs scientifiques ont trouvé une solution innovante : l'exploitation des métaux lourds rejetés dans l'eau par la galvanoplastie, le polissage des métaux, la pulvérisation du cuir et le raffinage du pétrole en tant qu'agents oxydants pour la décoloration des eaux colorées. Cette approche économique et efficace pour traiter ces eaux s'inscrit dans le cadre du procédé dit de Fenton-Like, qui repose sur l'utilisation des métaux lourds comme catalyseurs de type Fenton.

Le présent chapitre sera consacré à la description des procédés de traitement des colorants, en particulier le Bleu de Méthylène, à l'aide de techniques d'oxydation avancée modifiées. Il

portera notamment sur les procédés de type photo-Fenton utilisant le Cr(VI) comme co-catalyseur.

I.2 Pollutions des eaux et ses effets

La pollution des eaux, engendrée par le déversement de substances nocives dans les écosystèmes aquatiques tels que les cours d'eau, les lacs, les océans et les nappes phréatiques, constitue un problème environnemental d'importance capitale. Les sources majeures de cette pollution comprennent les déchets industriels, agricoles et urbains, ainsi que les déversements d'hydrocarbures [2]. Ses effets néfastes sur la santé humaine, la biodiversité et les écosystèmes sont multiples, incluant notamment la contamination de l'eau potable, la détérioration des habitats aquatiques, la réduction de la biodiversité et la propagation de maladies.

I.3 Aperçu sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments métalliques caractérisés par une densité très élevée ($Z \geq 11$) et des propriétés toxiques à des concentrations élevées pour les organismes vivants. Parmi eux, on trouve des éléments tels que le chrome, le plomb, le mercure, le cadmium et l'arsenic. Leur présence dans l'environnement résulte de diverses activités industrielles et agricoles, et leur accumulation peut engendrer des conséquences nuisibles pour la santé humaine et l'écosystème [3]. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur le chrome, qui sera utilisé comme co-catalyseur dans le procédé photo-Fenton.

Le chrome (Cr) est un élément de transition couramment utilisé dans les industries du cuir, de la métallurgie, de l'électroplacage, et d'autres secteurs [4]. Les principales formes de chrome présentes dans les eaux usées sont le Cr(III) et le Cr(VI), ce dernier étant considéré comme un agent responsable de la croissance maligne des cancers chez les êtres humains [4]. Bien que le Cr(III) soit relativement moins toxique, une interconversion entre ces états d'oxydation se produit dans l'environnement. De plus, le Cr(III) tend à se complexer avec des ligands organiques dans les eaux usées industrielles, ce qui rend les méthodes conventionnelles d'élimination du chrome moins efficaces [5]. Par conséquent, le développement de technologies écologiques pour l'élimination du Cr et de ses complexes est devenu un défi urgent [6].

I.4 Généralités sur les colorants

I.4.1 Introduction

Depuis les premiers temps de l'humanité, les colorants ont été largement utilisés dans tous les aspects de notre vie quotidienne [7]. Un colorant est défini comme une substance ayant la capacité de teindre de manière durable une autre substance. Historiquement, les colorants étaient principalement extraits de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et les minéraux, avec des coûts d'obtention souvent élevés et des processus d'application laborieux et peu reproductibles. L'avènement des premiers colorants synthétiques au milieu du XIX^e siècle a marqué un tournant dans cette pratique. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée aux avancées de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Un colorant proprement dit est une substance caractérisée par deux propriétés distinctes et indépendantes : sa couleur et sa capacité à adhérer à un support tel que le textile [8].

Les substances colorantes sont distinguées par leur aptitude à absorber les radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). Le processus de conversion de la lumière blanche en lumière colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par des ensembles spécifiques d'atomes nommés chromophores, qu'il s'agisse de réflexion sur un objet, de transmission ou de diffusion. La molécule qui les contient devient chromogène, elle est amplifiée par l'incorporation d'autres ensembles atomiques appelés auxochromes. L'intensité de la couleur est directement proportionnelle à la facilité avec laquelle le chromophore cède un électron [9].

I.4.2 Classifications des colorants

Les colorants peuvent être classés selon divers critères, notamment leur origine (naturelle versus synthétique), leur application (alimentaire versus non alimentaire), leur composition chimique (organique versus inorganique), et leur structure moléculaire spécifique (comme les dérivés azoïques, anthraquinoniques, phénoliques, etc.). Dans cette étude, on s'est intéressé à un colorant de type cationique [10].

Tableau I.1 Classification des colorants cationique [10].

Type de colorants	Principaux substrats	Mode d'application	Classifications
Cationique	Papier, nylon modifié, Poly acrylonitrile, Polyester et encres	Appliqué à partir de bains de teinture acide	Cyanine, hémicyanine, Acridine, Azoïques, Diazahémicyanine, Diphénylméthane, Xanthène, Oxazine et Anthraquinone.

I.4.3 Utilisation et application des colorants

Les pigments, colorants et teintures sont utilisés dans diverses industries tels que [10] :

- Industrie des matières plastiques : pour la coloration des plastiques ;
- Industrie du bâtiment : pour la coloration des peintures ;
- Industrie pharmaceutique : pour la coloration des médicaments ;
- Industrie des cosmétiques : pour la coloration des produits cosmétiques ;
- Industrie agroalimentaire : pour la coloration des aliments ;
- Diverses industries pour diverses applications, y compris les carburants et les huiles ;
- Industrie de l'imprimerie : pour la fabrication d'encre et le coloriage du papier.

I.4.4 Généralités sur le Bleu de Méthylène

I.4.4.1 Définition

Le bleu de méthylène (MB) est un colorant cationique synthétique, généralement classé comme un basique de phénothiazine [13]. Il se présente sous forme de poudre vert foncé et existe sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahydraté. La forme la plus courante est le trihydraté [14].

I.4.4.2 Domaines d'utilisation de Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est largement employé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Voici quelques exemples d'applications de ce composé [15] :

- **Utilisé comme colorant vital** : Pour la coloration de certaines structures histologiques.

- **Traitement médical** : Accélère la réduction des méthémoglobines.
- **Propriétés antiseptiques et antirhumatismales** : Utilisé pour ses effets antimicrobiens et dans le traitement de certaines affections inflammatoires.
- **Industrie textile et artistique** : Employé pour la coloration de matériaux tels que le coton, le bois, la soie et le papier.
- **Limiteur optique** : Utilisé en combinaison avec des polymères pour la protection contre les lasers intenses.
- **Traitement des tumeurs** : Agit comme photosensibilisateur actif dans le traitement des tumeurs malignes.
- **Traitement de la méthémoglobinémie** : Utilisé spécifiquement dans le traitement de la méthémoglobinémie toxique.

Ces applications montrent la polyvalence du méthylène bleu et son importance dans divers secteurs.

I.4.4.3 Effets du Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène présente un risque pour les organismes vivants et les écosystèmes aquatiques. L'exposition aiguë à ce produit peut entraîner les effets suivants [16] :

- **Par contact cutané** : Provoque une irritation de la peau et des dommages oculaires permanents.
- **Par inhalation** : Entraîne une augmentation de la fréquence respiratoire et cardiaque.
- **Par ingestion** : Provoque une irritation du tractus gastro-intestinal, accompagnée de symptômes tels que nausées, transpiration excessive, confusion mentale, cyanose et nécrose tissulaire chez les humains.

En raison de ses utilisations croissantes dans différentes industries, il est essentiel de traiter les résidus, qu'ils soient solides ou liquides, avant de les rejeter dans l'environnement. Cela permet de prévenir le risque de contamination des eaux et de préserver leur qualité.

I.4.4.4 Structure chimique de bleu de méthylène [17]

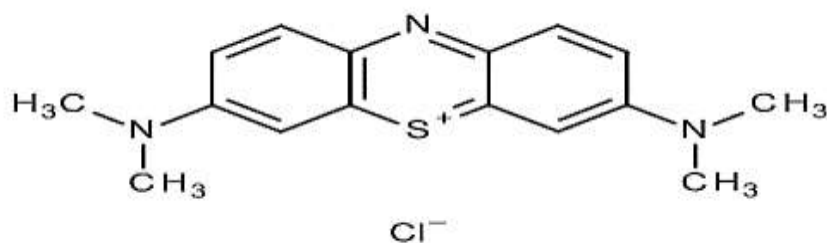


Figure I.2 Structure moléculaire du bleu de méthylène [17].

I.4.4.5 Caractéristiques du bleu du bleu de méthylène [17]

Propriétés	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Dénomination	Bleu de Méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3.7-bis (diméthylamino) Phénazathionium
Solubilité dans l'eau	40 g.L ⁻¹ à 20 °C
Longueur d'onde	664 nm
PKa	3,8
M(g/mole)	319,85

I.5 Procèdes d'éliminations des colorants

De nombreuses techniques de traitement ont été développées ou améliorées ces dernières années pour réduire ou éliminer complètement les colorants. Ces techniques peuvent être de nature physico-chimique, biologique ou membranaire.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont vu le jour.

I.5.1 Procédés Oxydation Avancée (POA)

I.5.1.1 Définition

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), définis en 1987 par GLAZE, sont des méthodes physico-chimiques alternatives pour le traitement des eaux, se déroulant à température et pression ambiantes [18]. Ces procédés visent à éliminer les composés organiques thermodynamiquement instables. Ils reposent sur l'utilisation d'oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène, associés à un agent d'activation comme le rayonnement UV, un sel de fer, ou des méthodes physiques telles que les faisceaux d'électrons, la radiolyse et les ultrasons. Ces techniques génèrent des espèces radicalaires hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), qui permettent une dépollution rapide et non sélective des eaux contaminées par des matières organiques [19-21].

I.5.1.2 Principes des procédés d'oxydation avancés

Toutes les techniques d'oxydation avancée (POA) reposent sur un principe commun : générer directement dans le milieu (in situ) des espèces radicalaires très oxydantes afin de dégrader les polluants organiques et inorganiques [18].

Le tableau suivant présente le potentiel redox de divers oxydants. Le potentiel redox mesure la capacité d'une substance (oxydant) à accepter un électron d'un donneur d'électrons. Un potentiel élevé indique une affinité plus forte de l'oxydant pour les électrons. Ainsi, plus le potentiel redox d'un oxydant est élevé, plus il est puissant [22].

Tableau I.2 Principes des procédés d'oxydation avancés.

Oxydant	E° (V/ENH)
Radical hydroxyle. OH	2,8
Radical sulfate SO_4^{2-}	2,6
Ozone O	2,7
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	1,77
Dioxyde de chlore ClO_2	1,49
Chlore Cl_2	1,36

Ces radicaux sont extrêmement réactifs et possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques. Par exemple, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et sa base conjuguée sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ils sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres.

I.5.1.3 Classification des procédés d'oxydations avancées

Les POA peuvent être classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène), en fonction des méthodes utilisées pour générer des radicaux, comme illustré dans la figure suivante [23].

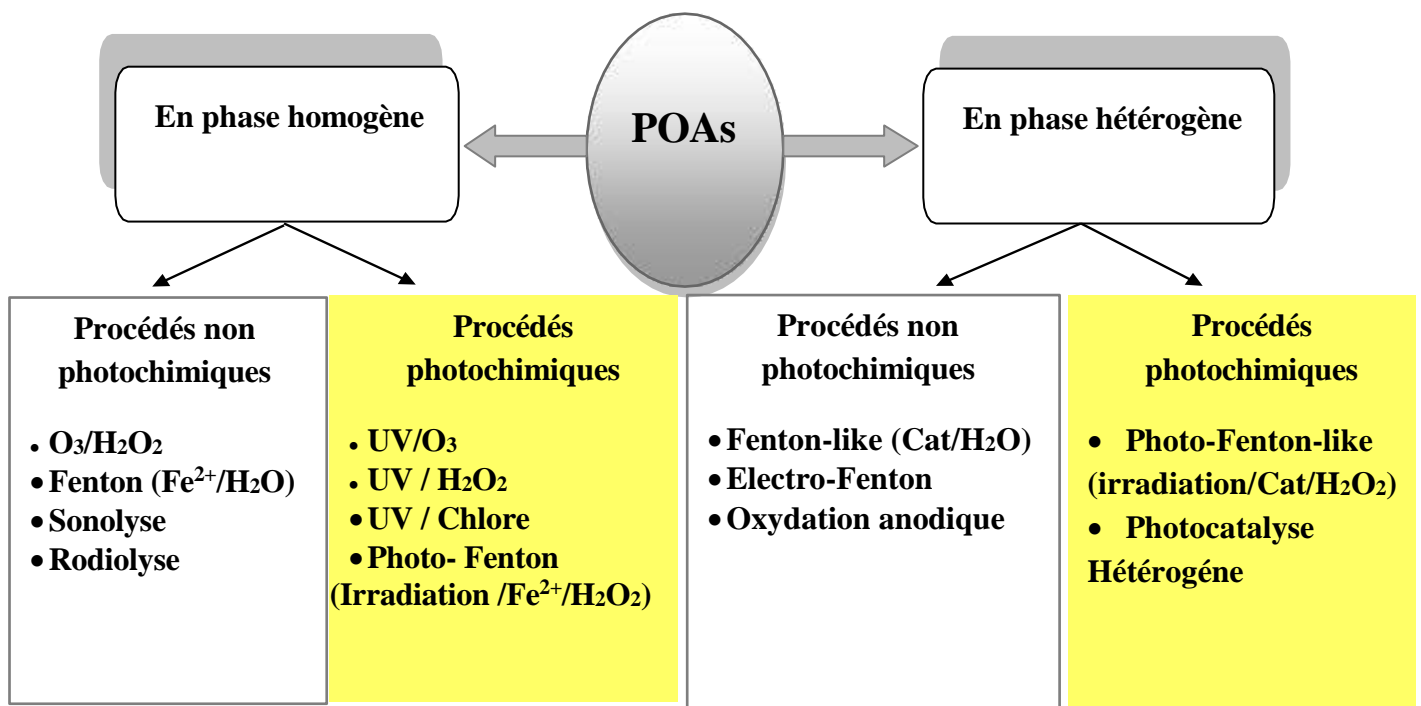


Figure I.3 Technologie POAs courantes.

I.5.1.4 Efficacités des procédés d'Oxydation Avancée

L'efficacité des Procédés d'Oxydation Avancée peut varier selon de nombreux paramètres :

- La concentration en oxydant H_2O_2 ;
- L'intensité des rayons UV ;
- Le pH et la température ;
- La composition du milieu (organiques et ou inorganiques) [24].

Avantages et inconvénients

Parmi les inconvénients de certains de ces procédés [25] :

- Coût élevé ;
- Diminution de leur efficacité lorsqu'ils sont appliqués à de grands volumes ;
- Production de sous-produits toxiques dans certains cas.

Leurs avantages sont les suivants [26-28] :

- Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) se révèlent efficaces dans l'élimination des composés organiques résistants ainsi que des composés inorganiques ;
- Capables de minéraliser intégralement les contaminants organiques en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O) et en sels minéraux ;
- Réactivité exceptionnelle et non-sélectivité vis-à-vis des polluants sont des caractéristiques des POA ;
- Utilisation possible en tant que prétraitement des eaux usées ou comme traitement principal.

I.5.1.5 Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, avec un électron non apparié sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits dans les POA par une rupture homolytique d'une liaison covalente, où les deux électrons de la liaison sont partagés de manière égale, un électron pour chaque atome. Parmi les oxydants les plus connus, son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène. En milieu alcalin, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée, ce qui en fait l'un des oxydants les plus puissants. L'utilisation de l'oxydant seul se révèle souvent inefficace pour la majorité des composés organiques de manière rapide et non sélective [30].

Ils peuvent réagir avec différents composés organiques comme suit [31] :

- Réagissent plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.

- Présentent une réactivité assez faible avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- Réagissent plus rapidement avec les composés aromatiques que l'ozone moléculaire.
- Réagissent plus vite avec les aromatiques porteurs de groupements activateurs (-OH, -NH₂) qu'avec ceux porteurs de groupements désactivateurs (-NO₂, -COOH).
- Réagissent plus rapidement avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués.

a. Caractéristiques des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$)

Les radicaux hydroxyles ont été identifiés comme parmi les oxydants les plus puissants envisageables pour la décontamination des eaux en raison de leur conformité à plusieurs critères spécifiques [32] :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxiques ;
- Ne pas être corrosifs pour les équipements ;
- Être aussi rentables que possible ;
- Être relativement simples à manipuler.



Figure I.4 Caractéristique des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

b. Procédés régénérant les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)

Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) peuvent être régénérés par divers types de procédés d'oxydation avancée, tels que [33] :

- Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) basés sur la photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) ;
- Les POA basés sur l'ozonation (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- Les POA basés sur la réaction de Fenton impliquant le fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- Les POA exploitant l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV) ;
- Les POA reposant sur l'irradiation par ultrasons (sonolyse) ;
- Les POA fondés sur des processus électrochimiques tels que l'oxydation anodique et l'électro-Fenton.

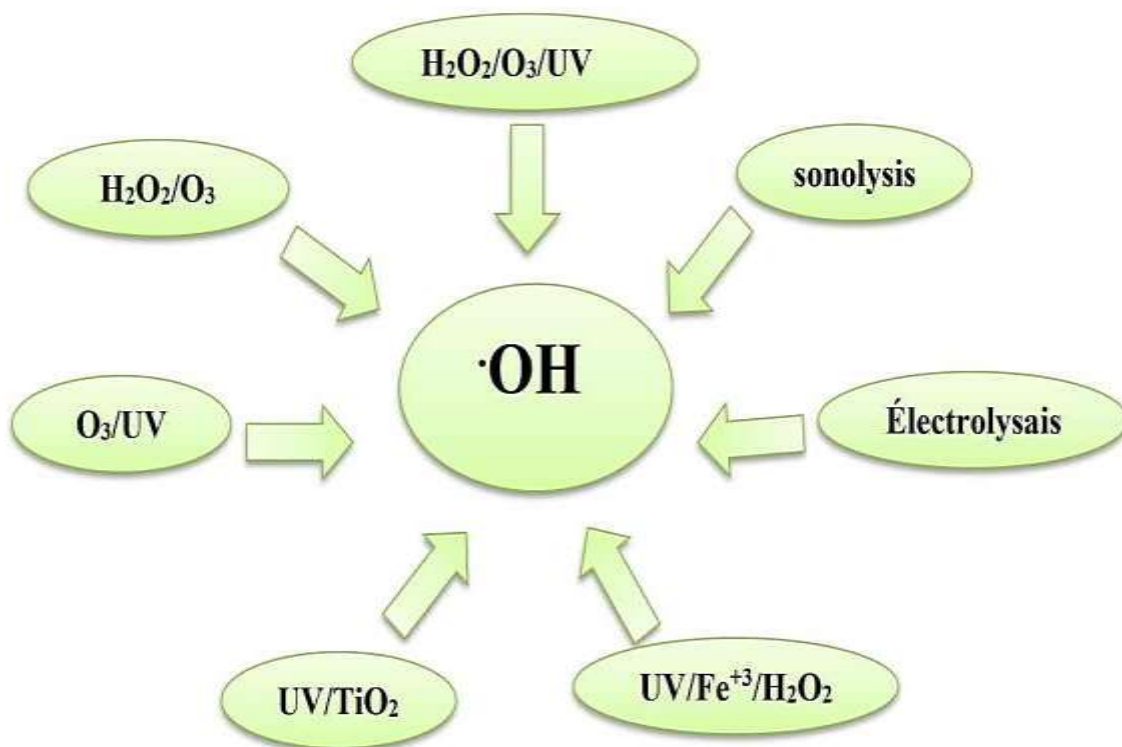


Figure I.6 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

c. Mécanisme de dégradation par les radicaux ($\cdot OH$)

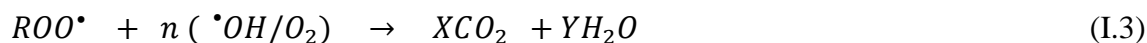
Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques via trois mécanismes principaux [34] :

1. Abstraction d'un atome d'hydrogène

Dans un premier temps, la formation d'un radical organique et une molécule d'eau se produit par l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, impliquant l'élimination d'un atome d'hydrogène des liaisons $C - H$, $N - H$ ou $O - H$, comme illustré par l'équation suivante :



Le radical libre : $R\cdot$ réagit alors avec l'oxygène moléculaire pour former le radical peroxy $ROO\cdot$, initiant ainsi une série de réactions de dégradation oxydante qui conduisent à la minéralisation complète du polluant.



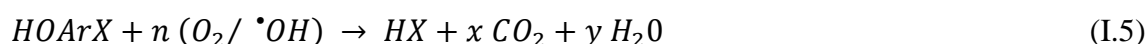
2. Addition électrophile

Sur la double liaison : L'addition électrophile sur la double liaison implique que les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique, se combinant ainsi avec les liaisons insaturées des composés aromatiques. Cette réaction se produit spécifiquement sur une double liaison éthylénique ou aromatique, conduisant à une hydroxylation. Elle engendre la formation de radicaux hydroxyles alkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle, selon qu'il s'agisse d'un noyau aromatique ou non. L'équation chimique correspondante serait :



Où ArX représente un composé aromatique réactif avec un radical hydroxyle, formant $HOArX$.

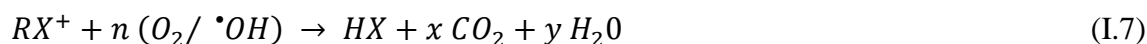
En présence d'oxygène (O_2) et de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), cette réaction peut continuer comme suit :



Cela représente une série de réactions d'oxydation avancée où $HOArX$ réagit avec l'oxygène et les radicaux hydroxyles pour produire des produits oxydés tels que HX (halogénure d'hydrogène), CO_2 (dioxyde de carbone) et H_2O (eau).

3. Transfert d'électrons

Le phénomène d'oxydation entraîne l'ionisation de la molécule, ce qui est particulièrement significatif lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou par un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui, par addition de dioxygène, produisent des radicaux peroxydes, amorçant ainsi des réactions en chaîne de dégradation oxydative qui conduisent à la minéralisation du composé d'origine. L'équation chimique correspondante serait :



Cela représente une série de réactions d'oxydation avancée où RX réagit avec les radicaux hydroxyles pour former $RX^+ + OH^-$ et, en présence d'oxygène et de radicaux hydroxyles, produit des produits oxydés tels que HX (halogénure d'hydrogène), CO_2 (dioxyde de carbone) et H_2O (eau).

1.5.1.6 Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Également connu sous le nom d'oxygène hydrogéné, est le premier membre de la série des peroxydes, caractérisé par une liaison O-O faible entre deux groupes symétriques dans la même molécule. Malgré son fort pouvoir oxydant, sa réaction est relativement lente. Utilisé seul, il n'est pas idéal pour le traitement des eaux usées contenant des concentrations élevées en composés chimiques biologiques [35].

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement après ionisation ou se dissocier en radicaux libres $\bullet OH$. En présence d'agents oxydants plus puissants comme le chlore, le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium, le peroxyde d'hydrogène agit comme un réducteur lors d'oxydations fortes. Son activation peut être réalisée de plusieurs façons :

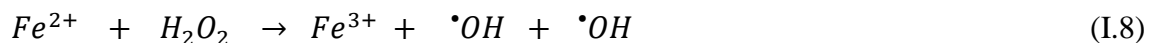
- Activation par O₃ et/ou UV : le rayonnement UV seul, l'ozone seul ou leur combinaison (UV/H₂O₂), (O₂/H₂O₂), (O₂/H₂O₂/UV) peut catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- Activation par catalyseur métallique : l'utilisation d'un catalyseur peut faciliter l'oxydation des composés organiques [36].

I.5.2 Les procédés basés sur le réactif de Fenton

Les procédés basés sur le réactif de Fenton ont démontré une efficacité significative dans la dégradation des polluants organiques grâce à la génération de radicaux libres •OH. Ce procédé, établi depuis les années 1930, repose sur l'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène. Initialement décrit par Henry J.H. Fenton en 1894 et révisé par Haber et Weiss en 1934, il est resté largement utilisé malgré sa découverte ancienne. À un pH inférieur à 3, le radical hydroxyle •OH est particulièrement actif [37-38].

La décomposition du peroxyde d'hydrogène selon divers mécanismes réactionnels est décrite comme suit [39]:

a) Etape d'initiation :



b) Etape de propagation :



c) Etape de terminaison :



L'image suivante illustre ces mécanismes [39].

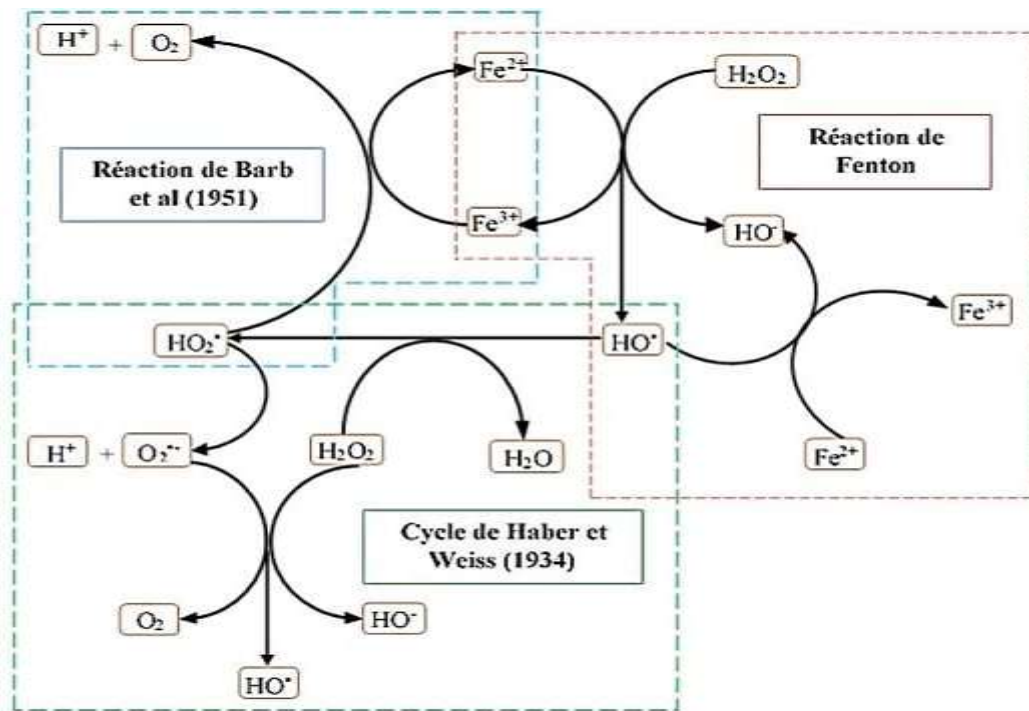


Figure I.7 Mécanisme de formation du radical selon fenton.

Aujourd'hui, le procédé de Fenton est couramment utilisé pour traiter les eaux usées issues de diverses industries telles que la teinture, les pesticides, les additifs plastiques, ainsi que pour la préservation du bois et du caoutchouc, entre autres. Il permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques et d'améliorer leur biodégradabilité. Cependant, ce procédé présente des limitations importantes : les boues de fer se forment fréquemment dans les conditions typiques de traitement des eaux polluées, nécessitant une élimination séparée qui accroît la complexité du traitement et les coûts d'exploitation. De plus, la réaction de Fenton ne fonctionne efficacement que dans une plage de pH acide, typiquement inférieure à 3, et elle est relativement lente [29].

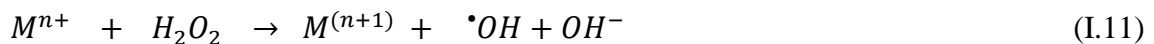
Par conséquent, l'application de la réaction de Fenton dans le traitement des eaux usées est limitée en pratique. Pour pallier ces limitations, des systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances du procédé, notamment à travers des variantes utilisant la photochimie, l'électrochimie et des catalyseurs. Parmi ces développements, les procédés Fenton-like incluent des approches telles que la photo-Fenton, qui utilise des réactions photochimiques, ainsi que des systèmes Fenton-like basés sur le chrome.

I.5.3 Le procédé Fenton-like

Le procédé Fenton-like, malgré la simplicité relative du Fenton classique, qu'il soit homogène ou hétérogène, n'est pas largement utilisé en raison de contraintes telles que la plage étroite de pH, la formation secondaire de boues de fer et le recyclage des ions ferreux ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$). Pour surmonter ces limitations, de nombreux chercheurs ont développé des variantes catalytiques du Fenton impliquant des métaux de transition, désignées sous le nom de Fenton-like ($\text{M}^{n+}/\text{M}^{n+1}$).

Les procédés Fenton-like englobent des méthodes à la fois hétérogènes et homogènes où l'ion ferreux est remplacé par d'autres cations tels que Al^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} et Mn^{2+} [41]. Le traitement avec le réactif de type Fenton-like consiste à initier la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques, en particulier des métaux lourds des groupes VII et VIII [42], afin de générer des radicaux hautement réactifs envers les polluants organiques. Cette approche est simple, rapide et très efficace : avec des concentrations de réactifs suffisantes, les composés organiques peuvent être entièrement minéralisés [43].

Les radicaux hydroxyles, responsables de l'oxydation de diverses molécules organiques, sont générés selon la réaction suivante :



Dans cette équation, le niveau d'oxydation du métal (M) est représenté par (n) [11].

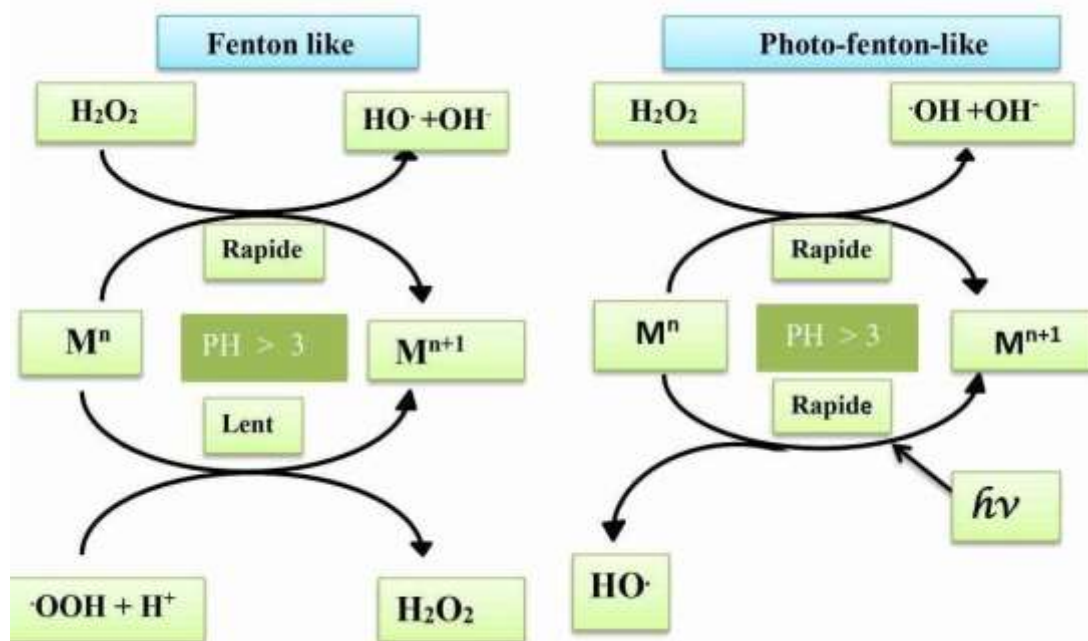


Figure I.8 Le cycle de Fenton-like et Photo-Fenton-like.

Diverses recherches ont été menées pour perfectionner ce processus, que ce soit en phase homogène ou hétérogène, en exploitant une gamme variée de catalyseurs solides. Par exemple, ces études ont été appliquées dans le traitement de composés persistants, tels que :

- La décoloration de certains colorants et pesticides.
- La dégradation de l'EDTA.
- Le traitement des margines d'huiles.
- L'élimination des effluents pharmaceutiques.

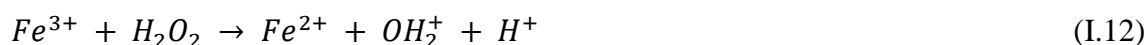
I.5.4 Les procédés photochimiques

Les procédés photochimiques constituent un autre type de Procédés d'Oxydation Avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie [44]. Cette méthode implique l'exposition de la matrice contaminée à une intensité lumineuse spécifiquement sélectionnée en termes de longueurs d'onde. Cette exposition permet aux contaminants de dégrader d'absorber l'énergie des photons. En effet, en raison de leur capacité à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules peuvent être soit directement décomposées par photolyse, soit activées par l'interaction avec les photons [45].

I.5.4.1 Le procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton repose sur la réaction de Fenton avec l'irradiation UV, augmentant ainsi la vitesse de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$. Cette réaction combine la réaction de Fenton, qui implique la réduction du fer ferrique d'une part, et la photolyse de l'eau oxygénée d'autre part. Voici les réactions principales qui amorcent la production de radicaux hydroxyles dans le système photo-Fenton :

Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons, ce complexe génère du fer(II) dans le milieu, qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :





Parallèlement, une partie du peroxyde d'hydrogène peut se photolyser pour générer également des radicaux hydroxyles dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)_2^+$ (entre pH 2,5 et 3 environ), De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction

Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 3 environ). De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système Fe^{3+}/UV . Les substances organiques sont principalement dégradées par réaction avec les radicaux hydroxyles, qui sont les éléments les plus oxydants et les plus réactifs présents dans l'environnement [40].

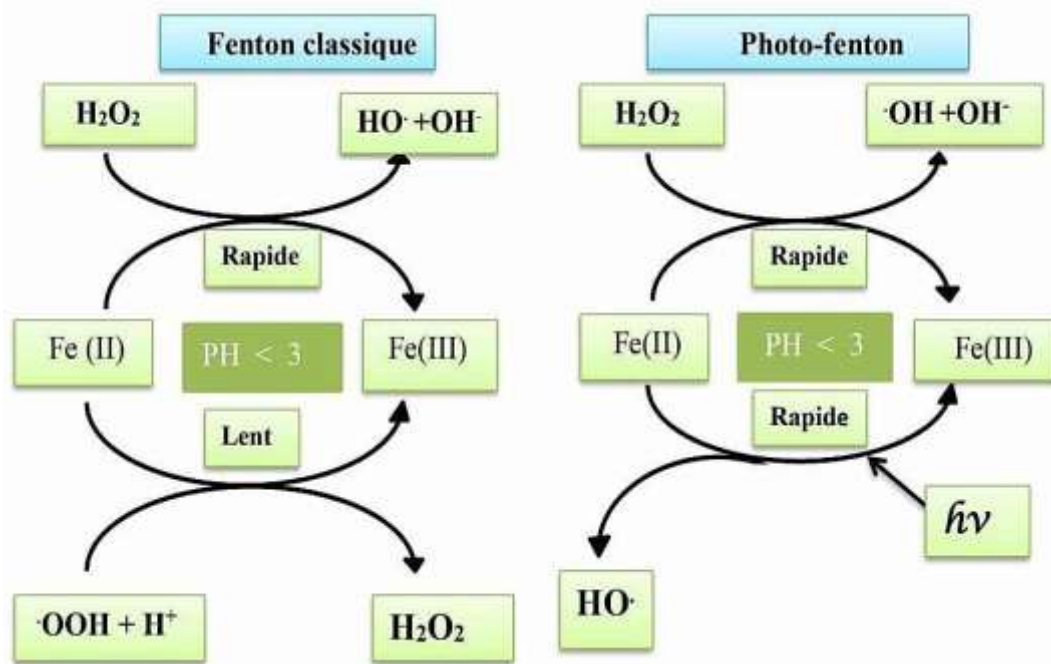


Figure I.9 Le cycle de Fenton et Photo-Fenton.

Les facteurs influençant le procédé photo-Fenton incluent le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la concentration en fer (Fe^{2+}), la concentration du polluant, l'intensité des irradiations UV, et la température.

a. Le pH

Le procédé photo-Fenton est particulièrement sensible au pH de la solution, montrant une efficacité optimale autour d'un pH d'environ 3. À des pH supérieurs à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde, ce qui diminue l'efficacité du processus. En dessous d'un pH de 2,5, la diminution de l'efficacité de la réaction est due à [48-49] :

- La formation de complexes ferreux,
- L'augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2),
- L'inhibition de la réaction entre le fer et les radicaux hydroxyles,
- La formation d'ions oxonium H_3O^+ , moins réactifs vis-à-vis des ions ferreux (Fe^{2+}) que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

b. La concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La concentration optimale de peroxyde de dihydrogène est cruciale dans le procédé photo-Fenton. Une concentration trop faible ralentit la réaction, tandis qu'une concentration élevée favorise une réaction préférentielle des radicaux hydroxyles avec le H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant. La détermination précise de la quantité de H_2O_2 à utiliser permet de prédire l'évolution de la réaction Fenton. Un ajout contrôlé de peroxyde de dihydrogène peut conduire au niveau souhaité de minéralisation. L'ajustement optimal de la quantité de peroxyde dépend étroitement de la nature et de la concentration du substrat à oxyder. Un excès de réactif peut entraver l'oxydation, car les ions ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde de dihydrogène (H_2O_2) peuvent capturer les radicaux hydroxyles, réduisant ainsi la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton [46-47].

c. La concentration de fer [Fe^{2+}] [50]

L'augmentation de la concentration en fer [Fe^{2+}] entraîne généralement une augmentation de la vitesse de réaction dans les procédés de type Fenton et Fenton-like. Cependant, cette

augmentation peut devenir indésirable au-delà d'une certaine limite. Dans ces procédés, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions métalliques pour générer des radicaux hydroxyles extrêmement réactifs, qui dégradent les molécules organiques. Toutefois, une concentration excessive de $[\text{Fe}^{2+}]$ peut entraîner plusieurs problèmes :

- Saturation : Au-delà d'une certaine concentration, l'augmentation supplémentaire de $[\text{Fe}^{2+}]$ n'augmente plus significativement la production de radicaux hydroxyles.
- Formation de boues : Une concentration élevée de fer peut provoquer la formation excessive de boues de fer, compliquant ainsi le traitement et augmentant les coûts d'exploitation.
- Auto-inhibition : Des concentrations élevées de fer peuvent conduire à des réactions secondaires non désirées, réduisant l'efficacité globale du processus.

Il est donc crucial de déterminer une concentration optimale de fer $[\text{Fe}^{2+}]$ pour maximiser l'efficacité de la réaction tout en minimisant les effets indésirables.

d. La concentration de polluant [51]

Généralement, l'augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne une diminution de l'efficacité de la dégradation, possiblement en raison de la nécessité d'adapter les conditions opérationnelles en fonction de la quantité de matière à détruire.

e. L'intensité des irradiations UV [45]

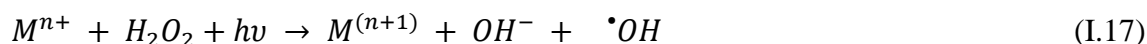
La cinétique de dégradation photo-catalytique d'un polluant est initialement proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à un seuil critique, au-delà duquel elle devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. L'augmentation de l'intensité d'irradiation accroît également la densité d'électrons et de trous, augmentant ainsi leur vitesse de recombinaison.

f. La température [52]

L'influence de la température sur la réaction de Fenton est négligeable. A des températures dépassant 60 °C, la décomposition du H_2O_2 en oxygène et en eau est favorisée. Cependant, cette température est généralement bien au-delà des conditions habituelles d'application de ce procédé.

I.5.4.2 Le procédé photo-Fenton-like par Cr

Le procédé photo-Fenton-like est une variation des procédés Fenton-like qui intègre l'irradiation lumineuse provenant d'un rayonnement solaire naturel ou d'une source de lumière artificielle. Le but principal est d'améliorer la réduction induite du catalyseur non ferreux afin d'augmenter le taux de radicaux hydroxyles libres [53]. Ceux-ci sont formés selon la réaction suivante :



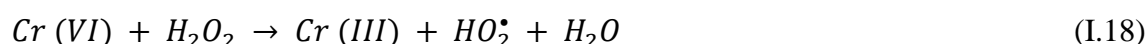
Parmi tous les catalyseurs Fenton non ferreux alternatifs pour le traitement des eaux contaminées en présence de peroxyde d'hydrogène et d'irradiations lumineuses, le chrome présente une caractéristique notable avec son large spectre d'états d'oxydation s'étendant de +2 à +6. Dans ces états, les espèces de chrome existent principalement sous forme de Cr(III) et de Cr(VI) dans les environnements aquatiques. En raison de sa capacité à former des ions polyvalents, le chrome peut effectivement être soluble dans une gamme de valeurs de pH. Cependant, la solubilité spécifique dépend de la forme chimique du chrome et du pH du milieu.

I.5.4.3 Mécanisme réactionnel

Les mécanismes de réaction du chrome dans le procédé photo-Fenton-like sont les suivants [55] :

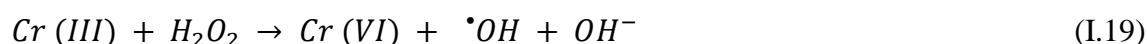
1- Réduction du chrome (VI) en chrome (III)

Le chrome (VI) est réduit en chrome (III) par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) :



2- Génération de radicaux hydroxyles

Le chrome (III) catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) :



3- Régénération du chrome (VI)

L'irradiation UV permet de régénérer le chrome (VI) à partir du chrome (III) :



4- Dégradation des polluants

Les radicaux hydroxyles produits génèrent des réactions d'oxydation avec les polluants organiques, conduisant à leur dégradation.

I.5.4.4 Choix du chrome comme catalyseur non ferreux

Le chrome est choisi parmi tous les métaux comme catalyseur non ferreux dans le procédé photo-Fenton-like pour plusieurs raisons [54] :

- **Résistance aux conditions de réaction** : Le chrome est plus résistant aux conditions de réaction que le fer, ce qui lui permet de fonctionner sur une plage de pH plus étendue et à des concentrations plus faibles, réduisant ainsi les risques de formation de déchets toxiques.
- **Flexibilité dans les traitements** : Contrairement au procédé Fenton classique qui utilise du fer et fonctionne principalement à pH acide, le procédé photo-Fenton-like au chrome a montré son efficacité aussi bien en milieu acide (pH = 4) qu'à proximité de la neutralité (pH = 6).
- **Economie et durabilité** : Le chrome est abondant, environ 20 fois plus que l'osmium, et nettement moins coûteux, ce qui en fait une option économique et durable parmi les métaux précieux.

Les avantages du chrome comme catalyseur par rapport au fer dans le procédé Fenton-like sont [55] :

- **Large plage de pH** : Le chrome hexavalent (Cr (VI)) est soluble à tous les pH, contrairement au fer ferreux (Fe^{2+}) qui fonctionne principalement dans des conditions acides. Cela offre une plus grande flexibilité pour gérer les conditions de réaction et une efficacité accrue dans des environnements plus neutres.
- **Pas de formation de boues** : Contrairement au fer, le chrome ne produit pas de boues de fer oxydé, simplifiant ainsi la gestion et la maintenance du procédé.
- **Plus grande stabilité** : Le chrome présente une stabilité supérieure au fer, car il ne précipite pas sous forme de fer oxydé lorsqu'il réagit avec les molécules d'eau. Cela favorise une durée de vie prolongée du catalyseur et une efficacité accrue au fil du temps.

- **Moins de risques environnementaux** : Le chrome est considéré comme moins nocif pour l'environnement que le fer, en raison de l'absence de risques associés à la pollution par les boues et les précipités de fer oxydé.
- **Réduction du Cr (VI) toxique** : L'utilisation du procédé photo-Fenton avec le chrome permet de convertir le chrome hexavalent (Cr (VI)) toxique en chrome trivalent (Cr (III)), qui est moins dangereux, en présence de matière organique et de peroxyde d'hydrogène.

L'utilisation du chrome dans les procédés photo Fenton-like présente plusieurs limites [55] :

- **Risques pour la santé et l'environnement** : Les dangers de l'utilisation du chrome hexavalent Cr(VI) pour la santé humaine et l'environnement peuvent résider dans sa tendance à se fixer dans les tissus [1].
- **Formation de chrome (VI)** : Les conséquences de la formation de chrome hexavalent (Cr(VI)) peuvent être néfastes pour l'environnement. Cependant, des mesures sont prises pour neutraliser ces effets en acidifiant le milieu afin de convertir le Cr(VI) en chrome trivalent (Cr(III)).

Bien que le chrome hexavalent Cr(VI) soit reconnu comme l'un des catalyseurs non ferreux prometteurs pour le procédé Fenton, sa toxicité élevée rend son ajout intentionnel aux eaux usées peu souhaitable, même si le Cr(VI) peut être éliminé après le traitement. Les recherches menées dans cette étude indiquent que le procédé proposé est particulièrement adapté aux eaux usées déjà contaminées par le chrome et d'autres polluants récalcitrants. Il a été démontré que le chrome présente une durabilité économique et pratique supérieure au catalyseur Fenton à base de fer pour la dégradation des polluants, notamment les colorants, dans les environnements déjà pollués par le chrome.

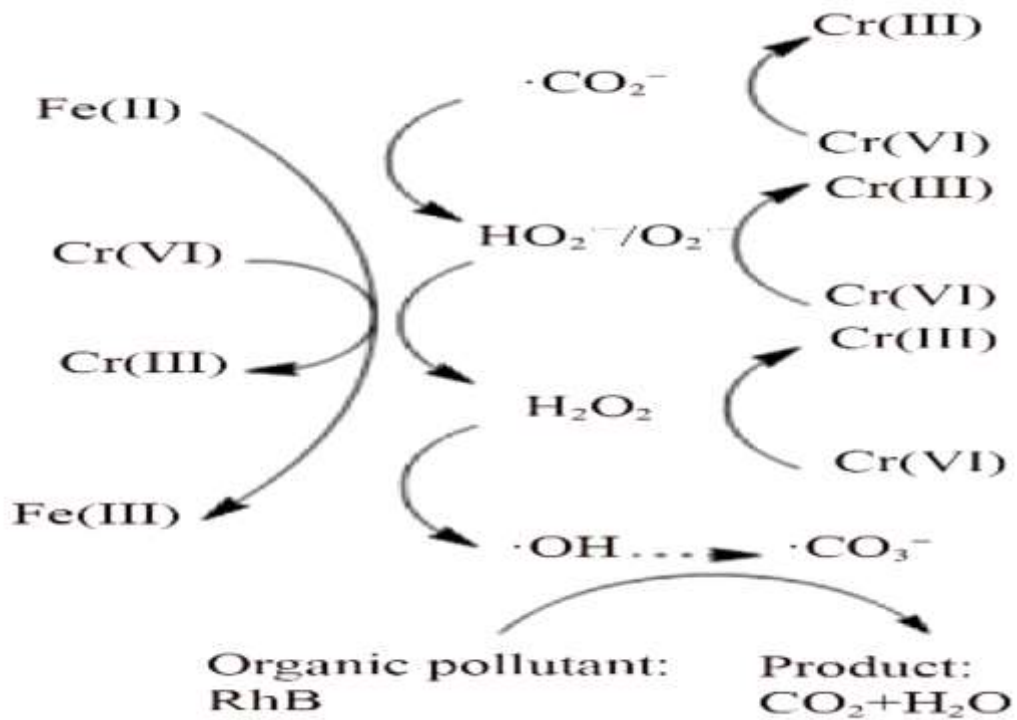


Figure I.10 Cycle des réactions du chrome dans le système Fenton.

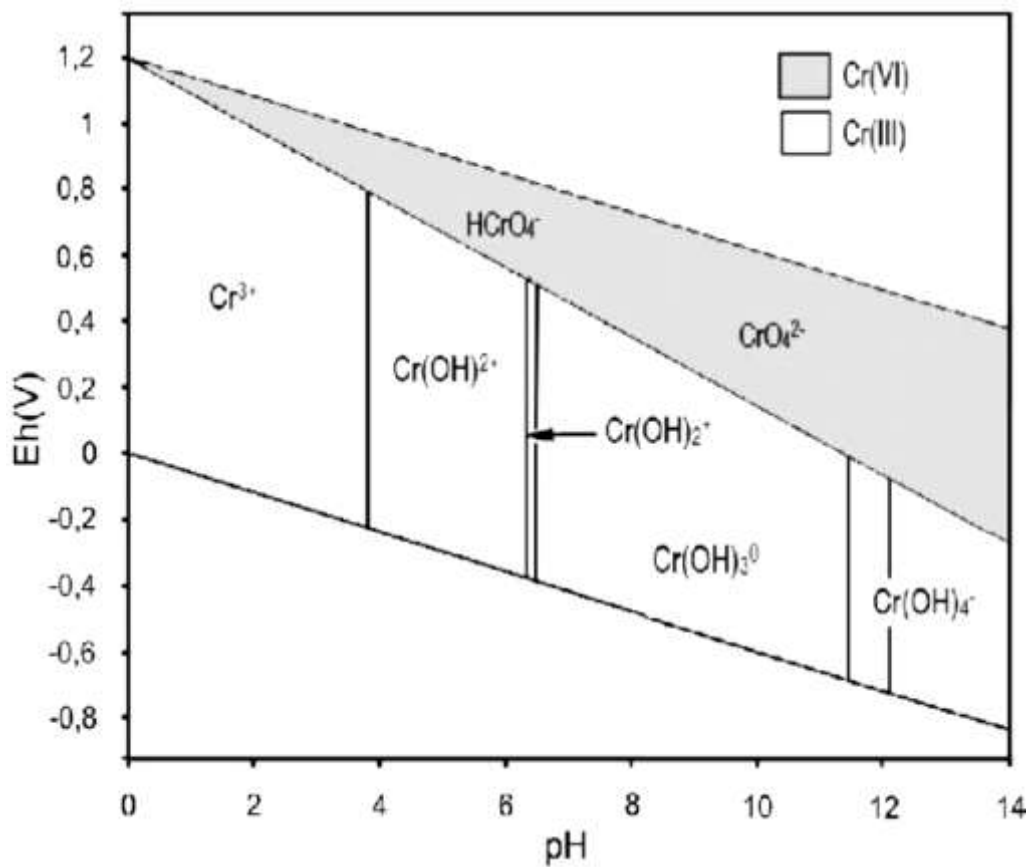


Figure I.11 Diagramme potentiel-pH du chrome.

I.5 Conclusion

Les limites intrinsèques de la méthode classique de Fenton peuvent être efficacement surmontées par l'utilisation de méthodes de type Fenton-like, qui font appel à l'utilisation de métaux non ferreux choisis en fonction du milieu à traiter. Ces méthodes permettent l'oxydation des polluants sans recourir aux réactifs de Fenton traditionnels, ce qui les rend largement adoptées, simples à mettre en œuvre et économiques pour le traitement des eaux contaminées.

Ce chapitre a synthétisé les connaissances actuelles sur le traitement des colorants, soulignant particulièrement l'importance de décolorer les eaux contaminées par le bleu de méthylène et le chrome. En combinant l'action de la lumière UV avec l'emploi de peroxyde d'hydrogène en présence de chrome, les procédés photo-Fenton-like à base de chrome se révèlent efficaces pour dégrader ces polluants persistants.

L'intérêt de ces méthodes réside dans leur capacité à fonctionner dans une gamme de pH plus large par rapport au Fenton classique, ainsi que dans leur efficacité même en présence de contaminants complexes comme le chrome. De plus, l'utilisation du chrome, bien que nécessitant une gestion prudente en raison de sa toxicité potentielle, offre une alternative durable et économique comparée aux catalyseurs à base de fer.

Ainsi, les procédés photo-Fenton-like à base de chrome représentent une avancée prometteuse pour répondre aux défis croissants liés à la dépollution des eaux, notamment dans les cas où les contaminations par le chrome nécessitent une attention particulière.

Ce chapitre met davantage en évidence l'efficacité et les avantages des procédés photo-Fenton-like à base de chrome tout en soulignant les précautions nécessaires en termes de gestion environnementale et de santé publique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(2), 397-406.
- [2] Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE). (2018). *The Global Environmental Outlook - Water Quality*.
- [3] Huynh, D. (2009). Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat, Université de Paris Est, France.
- [4] Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 272–291.
- [5] Zhang, X., Meng, G., Hu, J., Xiao, W., Li, T., Zhang, L., & Chen, P. (2023). Electroreduction of hexavalent chromium using a porous titanium flow-through electrode and intelligent prediction based on a back propagation neural network. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 17(8), 97.
- [6] GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & Sundarajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228, 580–593.
- [7] Perrin, R., & Scharff, J. P. (1995). *Chimie Industrielle*. Tome 2. Édition Masson, Paris.
- [8] Flandrin-Bletty, M. (1976). *Technologie et Chimie des Textiles*. Édition Cépaduès.
- [9] Crepy, M. N. (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants*. Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre.
- [10] Lewis, D. M. (Ed.). (1992). Dyeing wool with reactive dyes. Chapitre 8 in *Wool Dyeing*. Society of Dyers and Colourists.
- [11] Nadji, N. (2018). Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : application en catalyse chimique. Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie.
- [12] Belegald, J. (2012). Les colorants industriels, *Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris*. Editions techniques.

- [13] Bolotin, A., Baranovsky, S. F., & Evstineev, M. P. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 693-697.
- [14] Rager, T., Geoffroy, A., Hilfikera, R., & Storey, J. M. D. (2012). The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Chem. Phys.*, 14, 8074-8082.
- [15] Sbai, G., Oukili, K., & Loukili, M. (2016). Étude de la dégradation des colorants de textile : application sur le Bleu de Méthylène. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 272-279.
- [16] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300.
- [17] Rager, T., Geoffroy, A., Hilfikera, R., & Storey, J. M. D. (2012). The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Chem. Phys.*, 14, 8074-8082.
- [18] Zhou, H., & Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28, 49-66.
- [19] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- [20] Crini, G., & Badot, P. M. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté.
- [21] Tasaki, T., Wada, T., Fujimoto, K., Kai, S., Ohe, K., Oshima, T., Baba, Y., & Kukizaki, M. (2009). Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1103-1110.
- [22] Liang, C. J., Bruell, C. J., Marley, M. C., & Sperry, K. L. (2003). Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamination*, 12, 207-228.
- [23] Salhi, M. (2018). *Synthèse par chimie douce des matériaux hydroxydes/oxydes à base de cuivre: Application à l'élimination des colorants*. Thèse de doctorat, Université de Jijel, Algérie.
- [24] Gaffour, H. (2011). *Élimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée*. Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, Algérie.

- [25] Crini, G., & Badot, P. M. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté.
- [26] Hou, H., & Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28, 49-66.
- [27] Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., & Gad-Allah, T. A. (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194, 166-175.
- [28] Mokrini, A., Oussi, D., & Esplugas, S. (1997). Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Journal of Water Science and Technology*, 35(4), 95-102.
- [29] Zaviska, F. (2014). *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France.
- [30] Von Sonntag, H., & Schuchmann, H. P. (1997). Peroxyl radicals in aqueous solution. In J. Wiley and Sons (Eds.), *Peroxyl radicals* (pp. 173-234). New York.
- [31] Gaffour, H. (2011). *Élimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée*. Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, Algérie.
- [32] Guivarch, E. Z. (2004). *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton"*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.
- [33] Nadji, N. (2018). *Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : application en catalyse chimique*. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [34] Flotron, V. (2004). *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles*. Thèse de doctorat, Paris-Grignon, France.
- [35] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
- [36] Gallard, H., de Laat, J., & Legube, B. (1999). Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science*, 12(4), 713-728. <https://doi.org/10.7202/705374ar>.

- [37] Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 65, 899-910.
- [38] Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society A*, 147, 332-351.
- [39] Lounis, M., (2018). Élimination d'un Colorant Azoïque en Phase Aqueuse par les Procédés Fenton, Électro-Fenton et Sono-Électro-Fenton. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [40] Flotron, V. (2004). La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat, INAPG de Paris, France.
- [41] Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. *Clay Minerals*, 47(3), 285-302.
- [42] Falcon, M., Peyrille, B., Reilhac, P., Foussard, J. N., Debellefontaine, H. (1993). Wet oxidation of organic aqueous pollutants by hydrogen peroxide with WPO: Investigation of new catalysts. *Revue des Sciences de l'Eau*, 6, 411-426.
- [43] Neyens, E., Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.
- [44] Chimiste. (2012). Article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotation 2011-2012.
- [45] Flotron, V. (2004). La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat, Université de Paris-Grignon, France.
- [46] Bacardit, J., Stötzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S. (2007). Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 7615-7619.
- [47] Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S. (2006). Solar photoFenton treatment - Process parameters and process control. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 121-130.

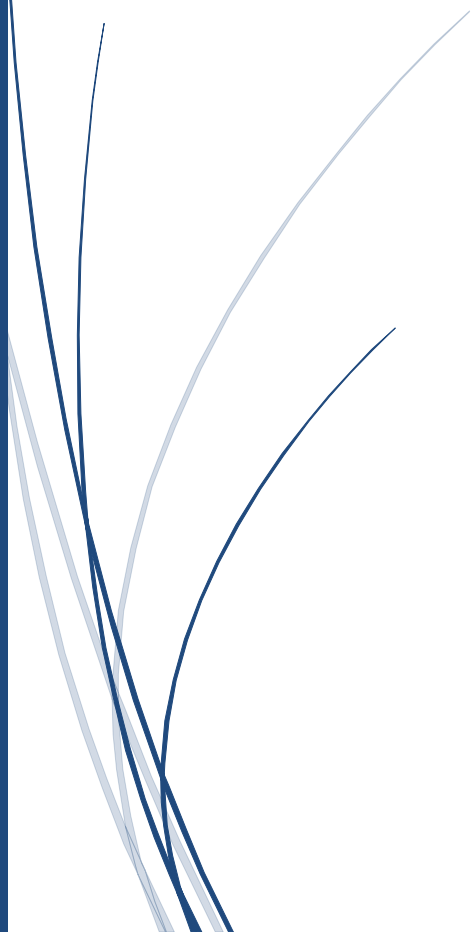
- [48] Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951.
- [49] Tang, W. Z., Huang, C. P. (1996). 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 17, 1371-1378.
- [50] Velichkova, F. A. (2014). Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), France.
- [51] Hashemian, S., Tabatabaee, M., Gafari, M. (2012). Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution. *Journal of Chemistry*, 509097, 1-6.
- [52] Khamaruddin, P. F., Bustan, M. A., Omar, A. A. (2011). Using Fenton reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation (IPCBEE 12)*, 12-17.
- [53] *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2004). Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, 165(1-3), 165-175.
- [54] Watwe, V. S., Kulkarni, S. D., Kulkarni, P. S. (2021). Cr(VI)-Mediated Homogeneous Fenton Oxidation for Decolorization of Methylene Blue Dye: Sludge Free and Pertinent to a Wide pH Range. *ACS Omega*, 6, 27288–27296.
- [55] Zhao, M., Wang, X., Wang, S., Gao, M. (2024). Cr-containing wastewater treatment based on Crself-catalysis: a critical review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 18, 1.



CHAPITRE II

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Ce chapitre présente le matériel et les produits utilisés, ainsi que la procédure expérimentale pour l'élimination du bleu de méthylène par les procédés photo-Fenton-like, en mettant en évidence l'influence des différents paramètres de fonctionnement.



II.1 Analyse Spectrophotométrique (UV/Visible)

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

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans les domaines de l'Ultra-Violet et du Visible, elle provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Ces perturbations permettent à un ou plusieurs électrons de passer d'un niveau d'énergie bas à un niveau plus élevé. Ces transitions électroniques se produisent généralement dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'Ultra-Violet.
- Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de cette lumière ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont absorbées différemment en fonction de leur longueur d'onde. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Lorsqu'un rayonnement lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traverse un milieu homogène d'épaisseur l , le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est déterminé par la loi de Lambert-Beer :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C \quad (\text{II.1})$$

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

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

C : Concentration en soluté de la solution dosée (mg.L^{-1}).

l : Longueur du chemin optique (cm).

ε : Coefficient d'absorption molaire ($\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux variations d'absorbance au cours du traitement. Elle est également utilisée pour suivre l'évolution des ions par le biais de différents dosages. Cette technique est essentielle pour caractériser par spectrophotométrie UV/Visible les solutions de bleu de méthylène. Dans cette

étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque « 1800 SHIMADZU » (Figure II.1).



Figure II.1 Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de modèle « 1800 SHIMADZU ».

II.2 Matériel et produits

II.2.1 Matériel utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible : Utilisé pour suivre la décoloration de la solution de bleu de méthylène en mesurant les absorbances à la longueur d'onde maximale.
- Lampes UV (12, 14 et 20 W) : Utilisées pour émettre un rayonnement ultraviolet afin d'activer le peroxyde d'hydrogène.
- pH-mètre : Utilisé pour déterminer et contrôler le pH du milieu.
- Balance analytique.
- Agitateur magnétique.
- Statif.

II.2.2 Produits chimiques utilisés

- Sulfate de fer concentré à 90 % (FeSO_4) : Utilisé comme catalyseur ferreux dans le procédé de type Fenton.

- Dichromate de potassium concentré à 99 % ($K_2Cr_2O_4$) : Utilisé comme catalyseur non ferreux dans le procédé de type Fenton-like.
- Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}N_3ClS$) : Utilisé comme polluant à éliminer.

II.2.3 Solutions utilisées

- Peroxyde d'hydrogène concentré à 30 % (H_2O_2) : Utilisé comme agent oxydant.
- Solution d'hydroxyde de sodium concentré à 1 M (NaOH) : Utilisée pour alcaliniser le milieu.
- Solution d'acide chlorhydrique concentré à 1 M (HCl) : Utilisée pour acidifier le milieu.
- Eau distillée : Utilisée comme milieu de dilution.

II.3 Mode opératoire

II.3.1 Préparation d'une solution mère de colorant BM

La solution mère de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 20 mg.L^{-1} a été préparée en dissolvant les cristaux dans un litre d'eau distillée. La solution a été agitée à une vitesse de 300 tr.min^{-1} jusqu'à l'obtention d'une solution colorée homogène.

II.3.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} du BM

Pour déterminer λ_{max} du bleu de méthylène, 1 mL de la solution de BM a été dilué dans une fiole de 10 mL et la solution a été analysée sur une plage de longueurs d'onde allant de 400 nm à 800 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.2 et le Tableau II.1. Le maximum d'absorbance observé pour la solution de BM est à 664 nm.

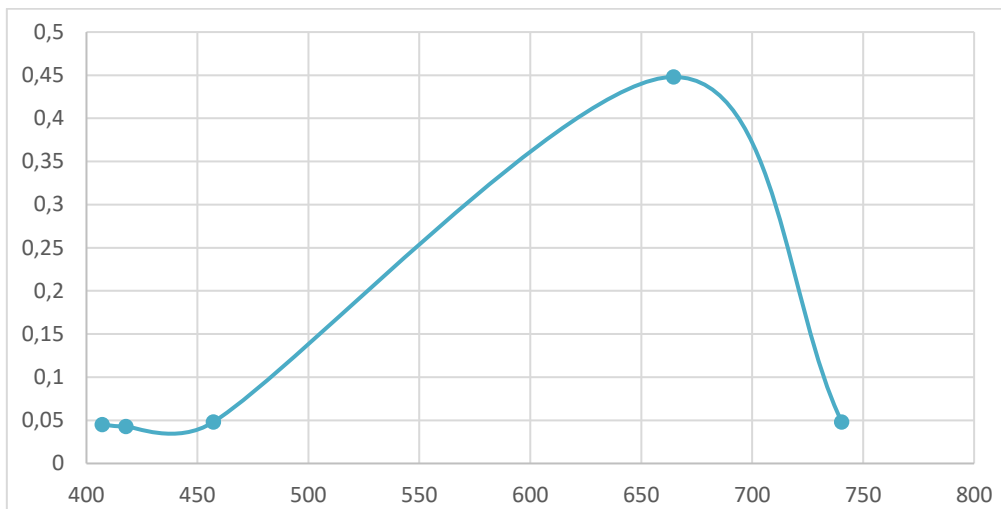


Figure II.2 Spectre d'absorbance de la solution de bleu de méthylène.

Tableau II.1 Absorbance du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde.

λ (nm)	Abs
740,4	0,048
664	0,448
457,2	0,048
417,8	0,043
407,2	0,045

II.3.3 Etablissement la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, dix solutions de concentrations connues (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 ; 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2 mg.L⁻¹) ont été préparées dans des fioles de 25 mL à partir d'une solution mère de bleu de méthylène (concentration initiale de 5 g.L⁻¹). Le bleu de méthylène absorbe dans le visible avec une longueur d'onde maximale (λ_{max}) de 664 nm. La courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant la fonction $A = f(C)$.

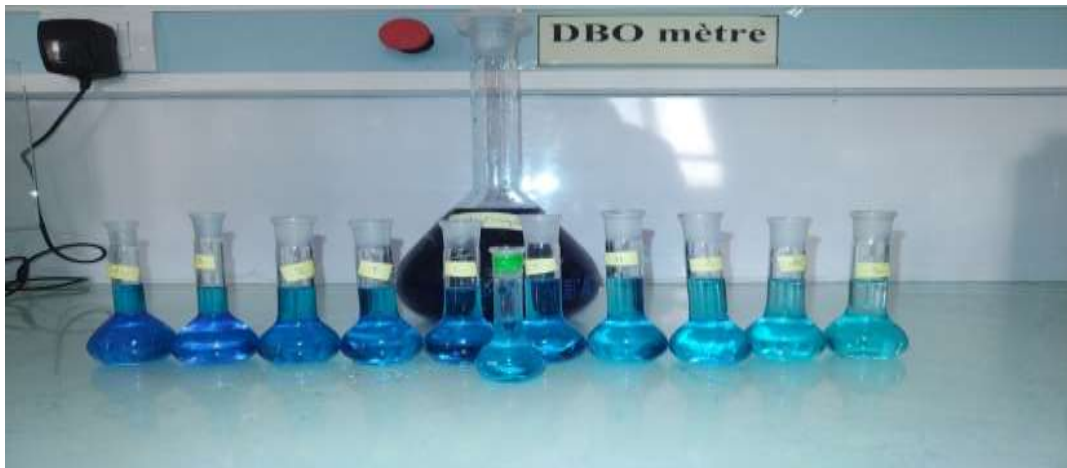


Figure II.3 Série de solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations.

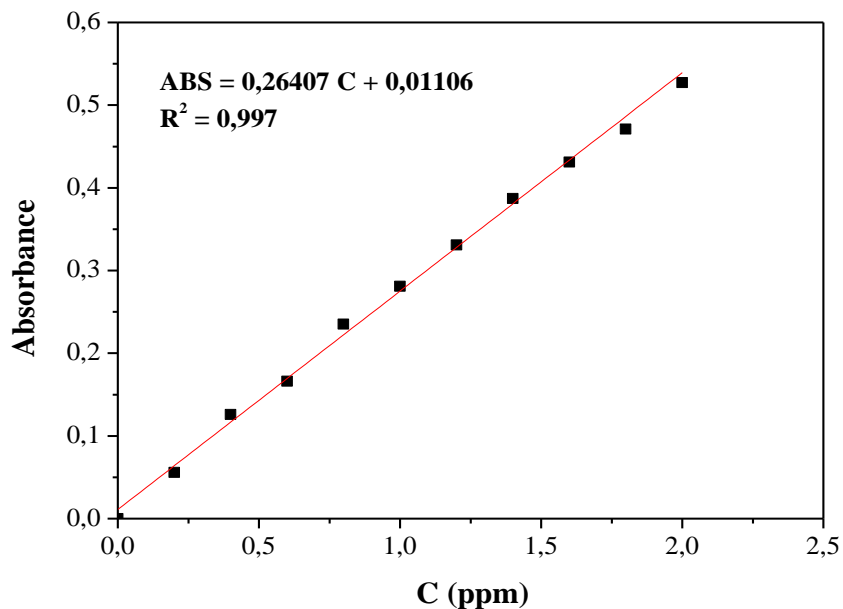


Figure II.4 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

II.3.4 Protocole expérimental photo-Fenton

L'expérience est réalisée avec un volume fixe de 250 mL de solution colorée de bleu de méthylène (BM) dans un bécher de 500 mL, sous agitation magnétique modérée (300 tr.min⁻¹) à une température ambiante de 22-25 °C. La distance entre la lampe et la solution traitée est fixée à 7,5 cm dans toutes les expériences.

On introduit une masse de catalyseur (FeSO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) dans la solution traitée. Après dissolution de ce dernier, on ajoute une quantité de peroxyde d'hydrogène pour lancer le procédé photo-Fenton.

La cinétique de décoloration est suivie par prélèvement d'échantillons à différents intervalles de temps pendant une heure et demie. Ensuite, les échantillons sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible à 664 nm.

La figure ci-dessous présente le montage expérimental utilisé pour les expériences de décoloration du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton. Elle illustre l'ensemble des composants clés du dispositif, y compris le bécher contenant la solution, l'agitateur magnétique, la lampe UV, et la disposition du catalyseur et du peroxyde d'hydrogène.

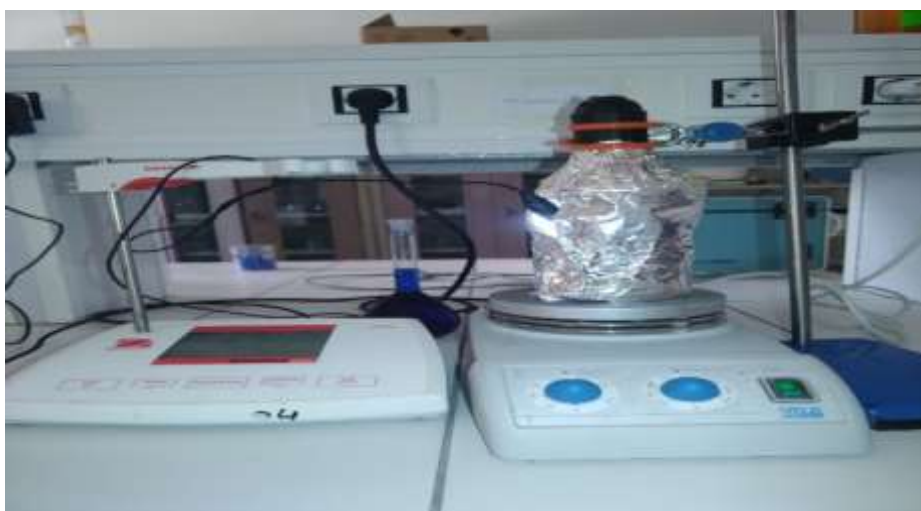


Figure II.5 Dispositif expérimental utilisé pour le procédé photo-Fenton.

II.3.5 Etude de l'effet des différents paramètres

Cette section sera consacrée à l'étude de l'influence de divers paramètres sur l'efficacité du procédé photo-Fenton pour la décoloration du bleu de méthylène. Les paramètres étudiés comprennent la concentration du catalyseur, la concentration du peroxyde d'hydrogène, le pH de la solution et la concentration du bleu de méthylène. Chaque paramètre sera ajusté et les effets sur la cinétique de décoloration seront analysés. Les résultats permettront de déterminer les conditions optimales pour maximiser l'efficacité du procédé photo-Fenton dans la décoloration du bleu de méthylène. Les variations de ces paramètres seront étudiées

systématiquement pour comprendre leur impact sur le taux de dégradation du colorant et l'efficacité globale du processus.

a. Effet de la concentration de catalyseur [Cr]

Pour étudier l'effet de la concentration du catalyseur sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, huit solutions de bleu de méthylène (BM) à une concentration fixe de 20 mg.L^{-1} ont été préparées. La concentration du catalyseur, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$), a été variée de manière systématique parmi les valeurs suivantes : 0,04 ; 0,4 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 4 mg.L^{-1} . Pour chaque solution, la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été maintenue constante à 1 mL.L^{-1} . Les réactions ont été réalisées à pH constant pour éliminer les effets variables du pH sur le processus. L'objectif était de déterminer la concentration optimale de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ qui maximiserait la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton, en mesurant l'absorbance des solutions à des intervalles de temps réguliers pendant une heure et demie. Les données obtenues permettent d'évaluer l'influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de décoloration du BM et d'identifier la concentration la plus efficace pour une dégradation maximale du colorant.

b. Effet de la concentration de l'oxydante [H_2O_2]

Pour examiner l'effet de la concentration de l'oxydant sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, six solutions de bleu de méthylène (BM) à une concentration fixe de 20 mg.L^{-1} ont été préparées. La concentration du catalyseur, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$), a été fixée à 1 mg.L^{-1} pour toutes les solutions. Les concentrations de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été variées parmi les valeurs suivantes : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 4 et 5 mL.L^{-1} . Les réactions ont été réalisées à pH constant afin d'éliminer les variations de pH comme facteur influent.

L'objectif de cette étude est de déterminer la concentration optimale de H_2O_2 pour maximiser la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton. L'absorbance des solutions a été mesurée à des intervalles de temps réguliers pendant une durée déterminée afin de suivre la cinétique de décoloration. Les résultats obtenus permettent d'évaluer l'impact de différentes concentrations de H_2O_2 sur le taux de dégradation du BM et d'identifier la concentration d'oxydant la plus efficace pour le processus.

c. Effet de la présence des catalyseurs Cr^{6+} et Fe^{3+}

Pour étudier l'effet combiné des catalyseurs dichromate de potassium (K_2CrO_4) et sulfate de fer (FeSO_4) sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, trois solutions de bleu de méthylène (BM) à une concentration fixe de 20 mg.L^{-1} ont été préparées avec des ratios différents de ces deux catalyseurs. La concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été maintenue constante à 1 mL.L^{-1} dans chaque solution. Les configurations des catalyseurs sont les suivantes :

1. Première solution : Quantité égale de K_2CrO_4 et FeSO_4 , chacune à une concentration de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

2. Deuxième solution : Concentration de FeSO_4 supérieure à celle de K_2CrO_4 , avec FeSO_4 à $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ et K_2CrO_4 à $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$.

3. Troisième solution : Concentration de K_2CrO_4 supérieure à celle de FeSO_4 , avec K_2CrO_4 à $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ et FeSO_4 à $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les réactions ont été réalisées à pH constant pour contrôler l'effet du pH sur le processus. L'objectif est de déterminer l'influence relative et combinée des catalyseurs Chrome et Fer sur la décoloration du BM en utilisant le procédé photo-Fenton. L'absorbance des solutions a été mesurée à des intervalles de temps réguliers pour suivre la cinétique de décoloration. Les résultats obtenus permettent de comprendre l'effet synergique ou antagoniste des deux catalyseurs et d'identifier les conditions optimales pour une dégradation maximale du colorant.

d. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, quatre solutions de bleu de méthylène (BM) à une concentration fixe de 20 mg.L^{-1} ont été préparées. Les pH des solutions ont été ajustés à 3, 5, 7 et 9 en utilisant du NaOH pour basifier ou du HCl pour acidifier les solutions. La concentration de dichromate de potassium (K_2CrO_4) a été fixée à $0,4 \text{ mL.L}^{-1}$ et celle de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à $1,5 \text{ mL.L}^{-1}$. L'objectif est de déterminer l'influence du pH sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton en mesurant l'absorbance des solutions à des intervalles de temps réguliers. Les résultats permettront d'identifier le pH optimal pour maximiser l'efficacité du procédé.

e. Effet de la concentration de colorant BM

Pour examiner l'effet de la concentration de colorant sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, quatre solutions de bleu de méthylène (BM) à différentes concentrations (20, 50, 80 et 110 mg.L⁻¹) ont été préparées. La concentration de dichromate de potassium (K₂CrO₄) a été fixée à 0,4 mg.L⁻¹ et celle de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à 1,5 mL.L⁻¹. Ces réactions ont été réalisées à pH constant, fixé à 5. L'objectif est de déterminer comment la concentration initiale de BM influence la cinétique de décoloration et l'efficacité globale du procédé photo-Fenton. Les résultats obtenus permettront de comprendre la capacité du procédé à traiter des solutions de BM à différentes concentrations.

f. Effet de la puissance lumineuse

Pour étudier l'effet de la puissance lumineuse sur l'efficacité du procédé photo-Fenton, trois solutions de bleu de méthylène (BM) à une concentration fixe de 20 mg.L⁻¹ ont été préparées dans un volume de 250 mL. Les solutions ont été exposées à des lampes LED de puissances différentes : 12 ; 14 et 20 W. Pour chaque solution, 1 mg.L⁻¹ de dichromate de potassium (K₂CrO₄) et 1 mL.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ont été ajoutés. Les réactions ont été réalisées à pH constant pour contrôler l'effet du pH sur le processus. L'objectif est de déterminer l'influence de la puissance lumineuse sur la décoloration du BM, en mesurant l'absorbance des solutions à des intervalles de temps réguliers. Les résultats permettront d'identifier la puissance lumineuse optimale pour maximiser l'efficacité du procédé photo-Fenton dans la décoloration du bleu de méthylène.

II.4 Comparaison le procède photo fenton et photo fenton-like

Pour comparer les procédés photo-Fenton et photo-Fenton-like dans la décoloration du bleu de méthylène, nous avons préparé deux solutions de BM à une concentration de 20 mg.L⁻¹ chacune. Voici les détails du protocole expérimental :

Nous avons débuté notre étude en préparant deux solutions distinctes de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 20 mg.L⁻¹ chacune. Chaque solution a été préparée méticuleusement afin d'éviter toute possibilité de contamination croisée entre les échantillons.

Pour réaliser le procédé photo-Fenton-like, nous avons ajouté 1 mg.L⁻¹ de dichromate de potassium (K₂CrO₄) à l'une des solutions de BM. Dans cette même solution, la concentration

de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été fixée à 1 mL.L^{-1} afin de maintenir des conditions réactionnelles constantes tout au long de l'expérience.

En parallèle, pour le procédé photo-Fenton, nous avons ajouté 1 mL.L^{-1} de sulfate de fer (FeSO_4) à l'autre solution de BM. Comme dans le cas du procédé photo-Fenton-like, la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été maintenue à 1 mL.L^{-1} pour assurer des conditions équivalentes et comparables entre les deux procédés.

Les réactions ont été menées sous pH constant, spécifiquement ajusté pour chaque procédé expérimental. Cette stratégie garantit que les conditions expérimentales sont optimisées pour favoriser les réactions de dégradation du bleu de méthylène dans les deux configurations.

L'objectif principal de cette comparaison est d'évaluer et de comparer l'efficacité de décoloration du bleu de méthylène par les procédés photo-Fenton et photo-Fenton-like. Pour ce faire, des échantillons seront prélevés à des intervalles de temps réguliers pendant la réaction. L'absorbance des échantillons sera mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption du BM (664 nm) afin de suivre la cinétique de dégradation du colorant.

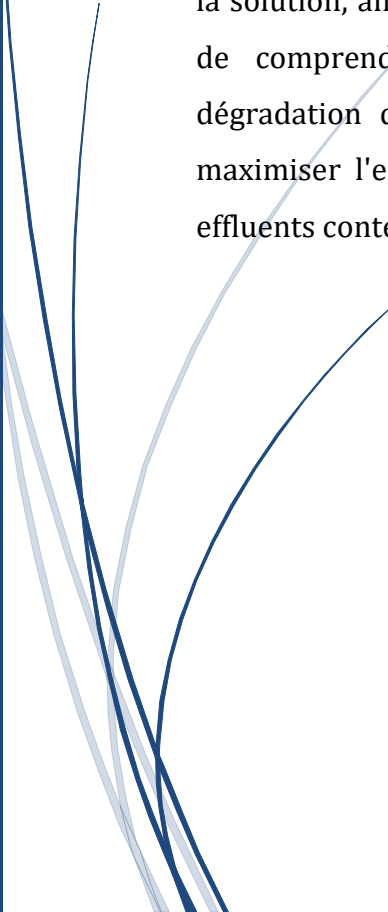


CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSIONS

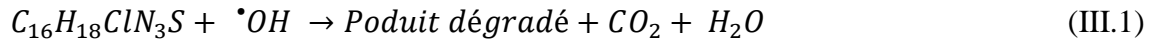
Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur le traitement et la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton-like. Les données présentées porteront sur les études cinétiques de la décomposition du bleu de méthylène, mettant en lumière l'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé.

Nous analyserons les résultats afin d'évaluer la vitesse de décoloration du bleu de méthylène sous l'effet du traitement photochimique, en particulier en tenant compte des concentrations des catalyseurs, de peroxyde d'hydrogène, du pH de la solution, ainsi que d'autres paramètres pertinents. Cette analyse permettra de comprendre comment chaque paramètre impacte la cinétique de dégradation du colorant et de déterminer les conditions optimales pour maximiser l'efficacité du procédé photo-Fenton-like dans le traitement des effluents contenant du bleu de méthylène.

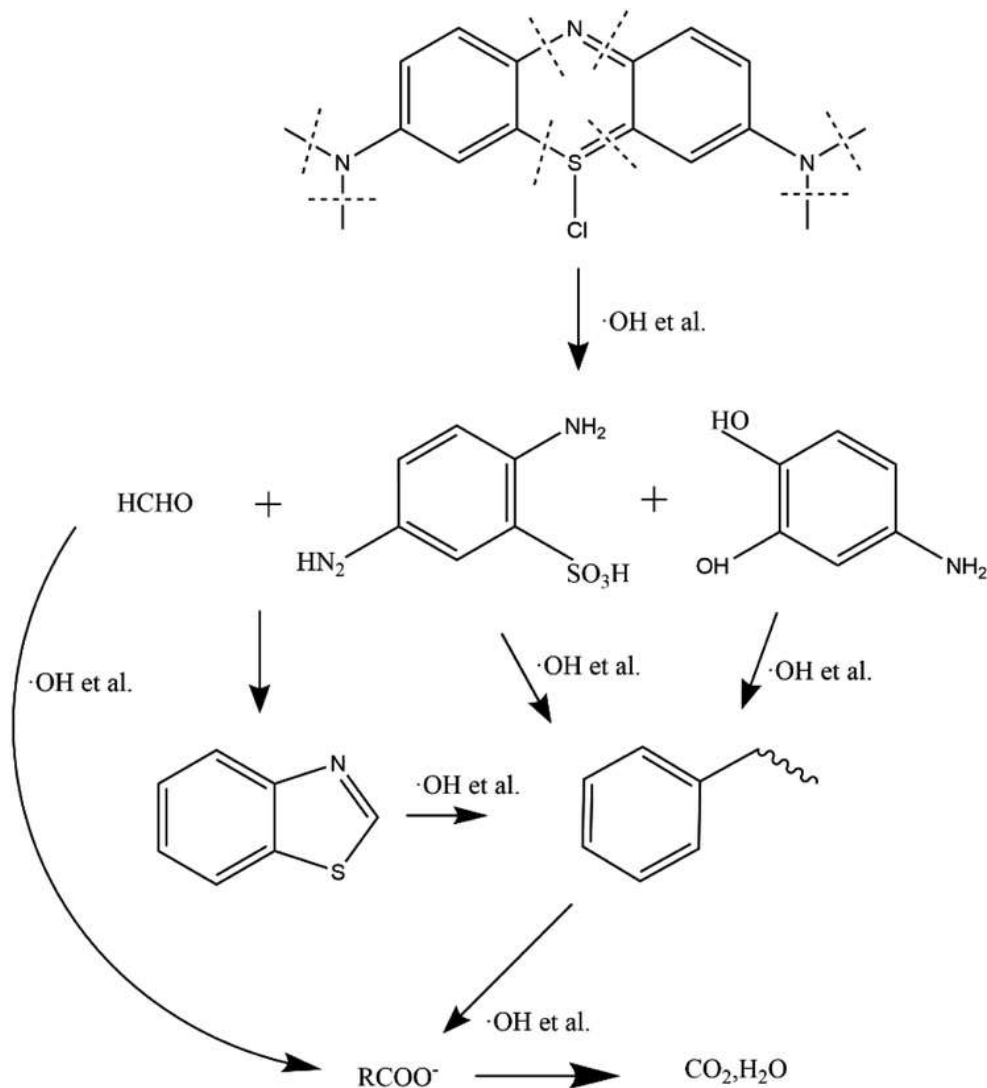


III.1 Introduction

La réaction de dégradation du bleu de méthylène par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) dans le procédé photo-Fenton-like peut être représentée par l'équation suivante [1] :



Dans cette réaction, le radical hydroxyle attaque la molécule de bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), entraînant sa dégradation en produits plus simples. Les produits de dégradation incluent du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Ce processus illustre comment les radicaux hydroxyles, générés lors du traitement photochimique, peuvent oxyder le bleu de méthylène en composés plus facilement dégradables et minéralisables, contribuant ainsi à l'efficacité du traitement des effluents contenant ce colorant.



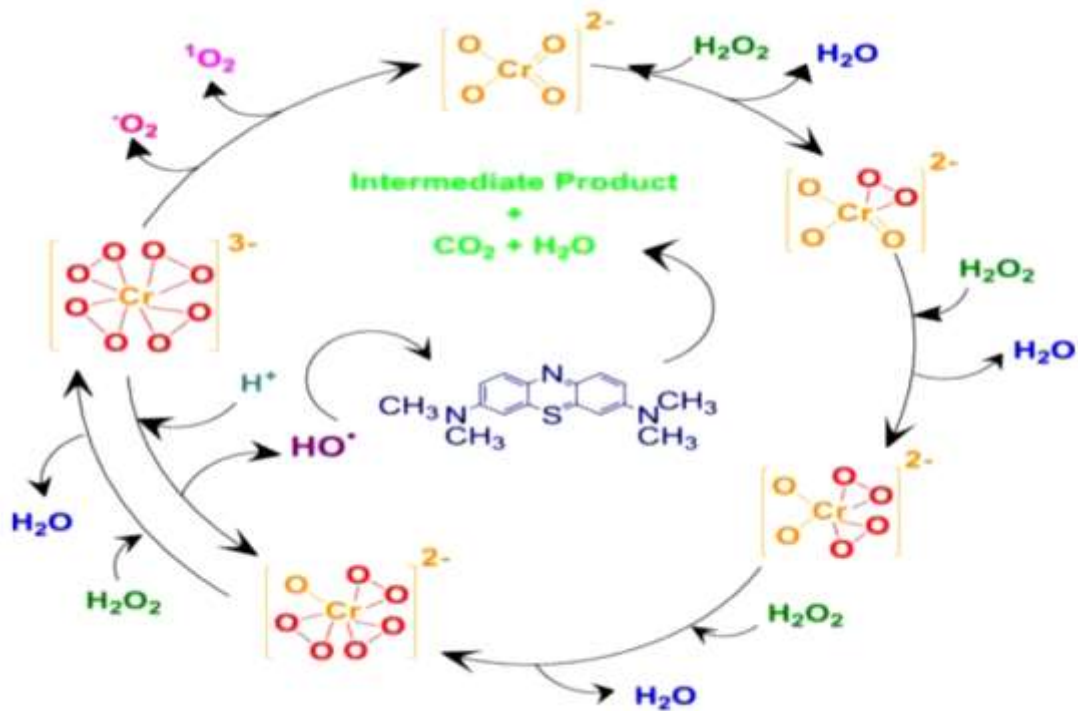


Figure III.1 Dégradation du bleu de méthylène par les radicaux hydroxyles.

III.2 Loi de cinétique pour la dégradation du bleu de méthylène

La dégradation du bleu de méthylène suit une cinétique qui peut être modélisée par une réaction de pseudo-premier ordre avec les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) en excès. La vitesse de dégradation peut être exprimée par l'équation [1] :

$$r_{BM} = -\frac{dC_{BM}}{dt} = k C_{BM} \sum_i^n C_{OX_i} \approx k_{app} C_{BM} \quad (\text{III.2})$$

où :

r_{BM} est la vitesse de dégradation du bleu de méthylène par unité de temps,

C_{BM} est la concentration du bleu de méthylène à un instant donné,

C_{OX_i} est la concentration des autres radicaux présents dans le système en plus des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), comme le radical hydroperoxyde ($\text{OOH}\bullet$) et d'autres espèces radicalaires, en excès dans le milieu réactionnel,

k est la constante de vitesse réelle de la réaction,

k_{app} est la constante de vitesse apparente de la réaction.

En intégrant cette équation différentielle par rapport au temps t , en partant d'une concentration initiale C_{BM_0} à $t = 0$, on obtient l'équation intégrée :

$$\ln C_{BM} = \ln C_{BM_0} - k_{app} t \quad (\text{III.3})$$

Cette équation permet de tracer une courbe linéaire si elle est représentée sous forme de $\ln C_{BM}$ en fonction de t , avec une pente de $-k_1$.

Le taux de dégradation du bleu de méthylène, exprimé en pourcentage de la concentration initiale C_0 convertie après un temps t , est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ Rendement} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

où :

C_0 est la concentration initiale de bleu de méthylène,

C_t est la concentration résiduelle de bleu de méthylène après un temps t .

III.3 Etude cinétique de la dégradation du BM par le procédé Photo Fenton-like

III.3.1 Effet de la concentration initiale du polluant

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées [2]. C'est pourquoi nous avons examiné l'impact de ce paramètre sur l'efficacité du procédé Photo Fenton-like.

Nous avons varié la concentration de BM dans une plage allant de 20 à 110 mg.L⁻¹, tout en maintenant les autres paramètres constants : absence d'ajustement du pH, [H₂O₂] = 1,5 mL.L⁻¹, [Cr⁶⁺] = 0,4 g.L⁻¹, et à température ambiante. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure III.2, ainsi que dans le Tableau III.1.

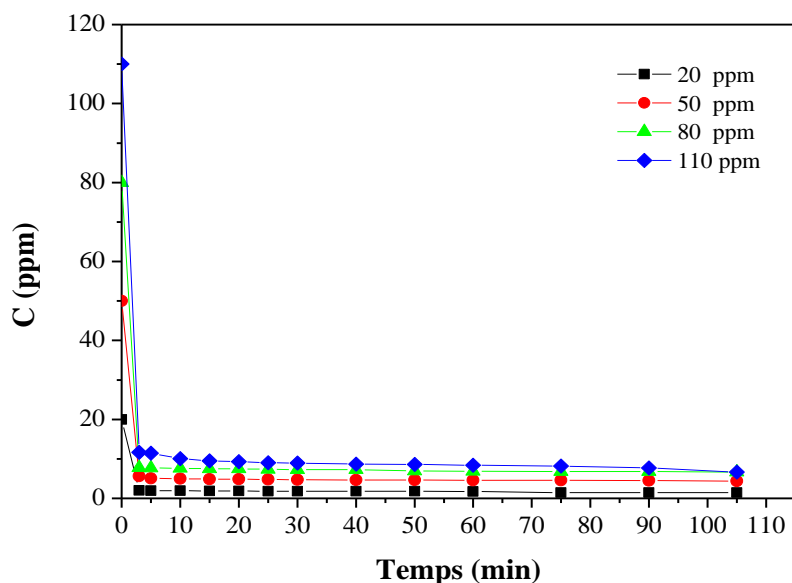


Figure III.2 Effet de la concentration initiale de [BM] sur l'efficacité de sa dégradation par le procédé Photo Fenton-like avec le chrome.

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure III.2 révèlent une courbe caractérisée par deux étapes distinctes. Au cours des dix premières minutes, la dégradation du bleu de méthylène (BM) est rapide, ce qui pourrait être attribué à la disponibilité élevée des sites de réaction pour les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) produits dans le système. Plusieurs études ont montré que ces radicaux sont des oxydants puissants capables de dégrader partiellement ou en totalité des composés organiques et organométalliques au début de la réaction [3]. Ils sont également des espèces hautement réactives, capables d'interagir avec presque toutes les molécules organiques [4].

Après cette phase initiale, une période de stabilité des concentrations est observée, suivie d'un équilibre. Cette stabilité et l'équilibre peuvent être attribués à la saturation des radicaux hydroxyles et à la dynamique de réaction entre le BM et les radicaux produits. En effet, une fois que la majorité des sites réactifs ont été consommés, la production de radicaux hydroxyles et leur interaction avec le BM atteignent un point de saturation.

Cette tendance suggère que le procédé Photo Fenton-like est un processus rapide, car nous observons un temps d'équilibre avoisinant 10 minutes. Cette observation est cohérente avec les

travaux de plusieurs chercheurs qui ont noté des temps d'équilibre similaires dans des conditions de dégradation photo-Fenton [5].

Au-delà de cette période de 10 minutes, la concentration de BM en solution reste pratiquement constante jusqu'à 105 minutes de réaction. Cette constance indique que, malgré la présence continue des agents oxydants, la dégradation supplémentaire du BM est limitée, probablement en raison de la diminution de la concentration des radicaux disponibles et de la compétition avec d'autres processus secondaires dans le système.

Le tableau III.1 présente les valeurs de l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène (BM) ainsi que les constantes cinétiques apparentes (K_{app}) pour différentes concentrations initiales de BM. Ces résultats montrent comment la concentration initiale de BM influence la rapidité et l'efficacité du procédé Photo Fenton-like avec le chrome.

Tableau III.1 Efficacité de dégradation et constantes cinétiques apparentes pour différentes concentrations initiales de BM.

[BM] (mg.L ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	% Rendement
20	$3,18 \cdot 10^{-3}$	92,73
50	$1,63 \cdot 10^{-3}$	91,21
80	$1,5 \cdot 10^{-3}$	91,64
110	$4,21 \cdot 10^{-3}$	93,94

Pour une concentration initiale de 20 mg.L⁻¹, la constante cinétique apparente (K_{app}) est de $3,18 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ et le rendement de dégradation est de 92,73 %. A cette concentration relativement basse, le procédé est très efficace, ce qui suggère que les radicaux hydroxyles (\bullet OH) sont abondants et capables de réagir rapidement avec le BM.

Lorsque la concentration initiale est augmentée à 50 mg.L⁻¹, la constante cinétique apparente (K_{app}) diminue à $1,63 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ et le rendement de dégradation est légèrement plus bas, à 91,21 %. L'efficacité reste élevée, mais la diminution de K_{app} indique une réaction légèrement

plus lente, possiblement en raison de la saturation partielle des sites réactifs par une concentration plus élevée de BM.

Pour une concentration initiale de 80 mg.L^{-1} , la constante cinétique apparente (K_{app}) est de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et le rendement de dégradation est de 91,64 %. Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec une concentration de 50 mg.L^{-1} , ce qui suggère une tendance à la saturation des radicaux hydroxyles disponibles.

Enfin, pour une concentration initiale de 110 mg.L^{-1} , la constante cinétique apparente (K_{app}) augmente significativement à $4,21 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et le rendement de dégradation est le plus élevé, à 93,94 %. A cette concentration plus élevée, bien que la constante cinétique apparente soit plus élevée, indiquant une réaction rapide, l'efficacité de dégradation reste élevée. Cela peut être dû à une optimisation des conditions expérimentales permettant une production et une utilisation efficaces des radicaux hydroxyles.

En conclusion, les résultats montrent que le procédé Photo Fenton-like avec le chrome est efficace pour dégrader le BM sur une large gamme de concentrations initiales. L'augmentation de la concentration initiale de BM semble influencer la constante cinétique apparente et le rendement de dégradation, bien que des taux élevés de dégradation soient maintenus. Cette tendance suggère que le procédé est robuste et peut être appliqué efficacement à des concentrations variées de BM dans les eaux usées [6].

III.3.2 Effet de la concentration de chrome

L'étude de l'effet de la concentration de chrome sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Photo Fenton-like a été réalisée en faisant varier les concentrations de [Cr] comme suit : 0,04 ; 0,15 ; 0,4 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 4 g.L^{-1} . L'évolution de la concentration de BM au cours du temps d'exposition à la lumière ultraviolette a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.3 et III.4 ainsi que dans le Tableau III.2, dans les conditions opératoires suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mL}$, $[\text{BM}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, sans ajustement de pH.

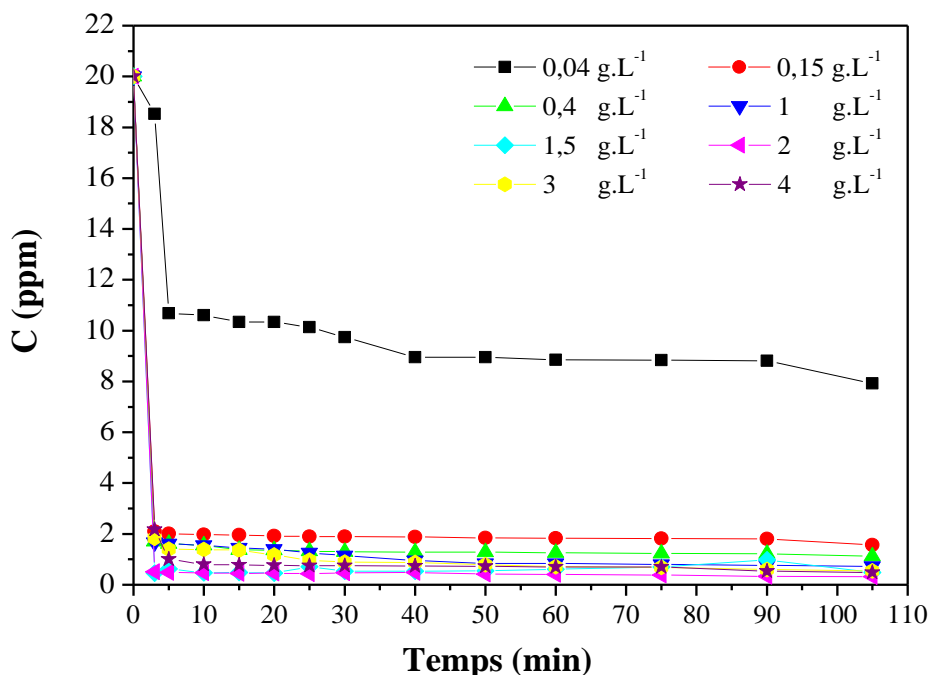


Figure III.3 Effet de $[Cr]$ sur l'efficacité de la dégradation de BM par le procédé photo-Fenton-like.

La figure III.3 montre comment la cinétique de dégradation du bleu de méthylène (BM) varie en fonction de la concentration initiale de chrome (Cr) par le procédé Photo Fenton-like. On remarque que la décroissance des courbes et la diminution se font de manière exponentielle avec le temps pour toutes les concentrations de $[Cr]$ étudiées.

Les différentes concentrations de Cr testées varient de 0,04 à 4 g.L⁻¹. Pour chaque concentration, une dégradation rapide du BM est observée dans les premières minutes de la réaction, suivie d'une diminution plus lente au fur et à mesure que le temps progresse. Cette tendance exponentielle indique que la réaction est initialement rapide, probablement en raison de la forte disponibilité des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) qui réagissent avec le BM. Cependant, à mesure que la réaction progresse, la concentration de BM diminue, ce qui entraîne une réduction de la vitesse de réaction.

Pour les concentrations de Cr plus faibles (0,04 et 0,15 g.L⁻¹), la dégradation du BM est moins efficace comparée aux concentrations plus élevées, en raison de la moindre production de radicaux hydroxyles. A des concentrations intermédiaires de Cr (0,4 à 2 g.L⁻¹), on observe une

amélioration significative de l'efficacité de dégradation, indiquant une production optimale de radicaux hydroxyles. Cependant, pour les concentrations de Cr les plus élevées (3 et 4 g.L⁻¹), bien que la dégradation initiale soit rapide, une saturation semble se produire, où les courbes montrent une diminution plus lente de la concentration de BM après les premières minutes. Cela peut être attribué à une compétition entre les radicaux hydroxyles et les ions chromate (CrO_4^{2-}) en excès, ou à une inhibition due à des interactions secondaires dans le système réactionnel.

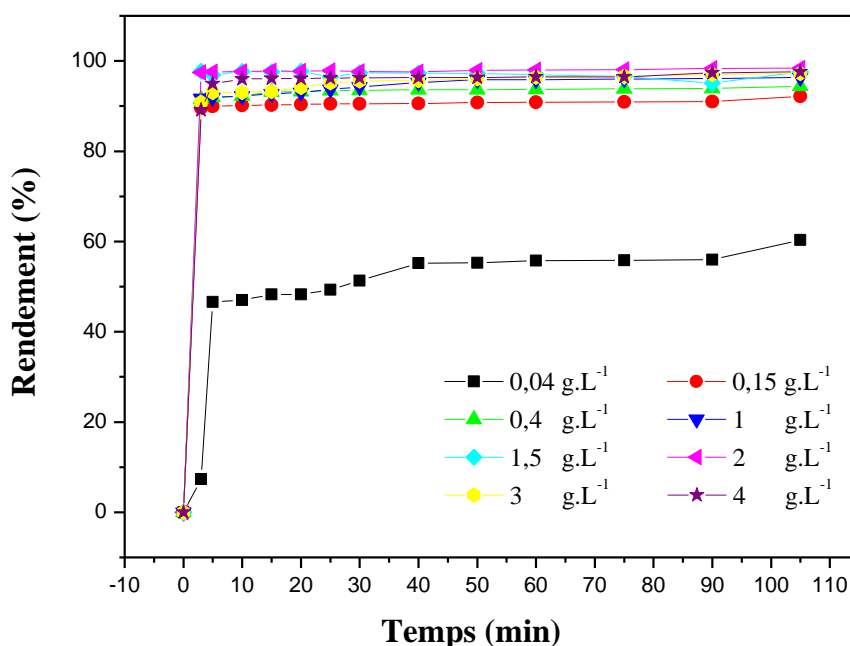


Figure III.4 Rendement de la dégradation du BM en fonction de la concentration de [Cr] par le procédé Photo Fenton-like.

D'après la figure III.4, il est observé que le pourcentage de dégradation du bleu de méthylène (BM) augmente de 60,35 % à 98,397 % après 105 minutes d'irradiation, en fonction de la concentration en [Cr]. Ce résultat indique une augmentation significative de l'efficacité de dégradation du BM avec l'augmentation de la concentration de [Cr].

La vitesse de la réaction de dégradation, quantifiée par les constantes cinétiques, montre également une augmentation notable. Elle passe de $8,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ à $3,93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à mesure

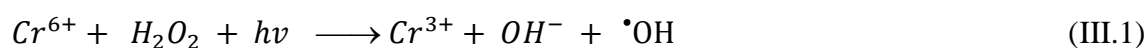
que la concentration en [Cr] augmente, atteignant une valeur maximale à une concentration de [Cr] égale à 2 g.L⁻¹. Cela suggère que l'augmentation de la concentration de [Cr] accélère initialement la réaction de dégradation du BM.

Cependant, au-delà de cette concentration optimale de [Cr], on observe une légère diminution de l'efficacité de dégradation du BM. Cette tendance est cohérente avec les valeurs des constantes cinétiques apparentes rapportées dans le Tableau III.2, qui montrent une diminution après le pic observé à 2 g.L⁻¹ de [Cr].

Tableau III.2 Constantes cinétiques apparentes et effet de la concentration en [Cr] sur l'efficacité de dégradation du BM.

[Cr] (g.L ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)
0,04	$8,81 \cdot 10^{-3}$
0,15	$2,43 \cdot 10^{-2}$
0,4	$2,74 \cdot 10^{-2}$
1	$3,15 \cdot 10^{-2}$
1,5	$3,53 \cdot 10^{-2}$
2	$3,93 \cdot 10^{-2}$
3	$3,42 \cdot 10^{-2}$
4	$3,54 \cdot 10^{-2}$

L'augmentation de la vitesse de dégradation du BM avec la concentration de [Cr] s'explique par l'augmentation du nombre de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés par le procédé photo-Fenton-like impliquant le chrome, selon la réaction suivante :



Cette réaction montre que le chrome hexavalent (Cr^{6+}) réagit avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sous l'effet de la lumière ($h\nu$) pour former du chrome trivalent (Cr^{3+}), des ions hydroxyde (OH^-), et des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont

des espèces très réactives et jouent un rôle crucial dans la dégradation des contaminants organiques comme le bleu de méthylène (BM) lors du processus photo-Fenton-like [2, 4].

En effet, une concentration optimale de 2 g.L^{-1} de catalyseur (Cr^{6+}) dans les conditions expérimentales précédentes pourrait maximiser la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et donc accélérer la dégradation du BM. Cela suggère que cette quantité de chrome pourrait fournir une efficacité maximale en catalysant la réaction photo-Fenton-like dans le système étudié.

III.3.3 Effet de la concentration de H_2O_2

La concentration en H_2O_2 est un facteur important dans le procédé Fenton, influençant de manière significative la cinétique de la réaction puisque le nombre de radicaux $\cdot\text{OH}$ générés dans la réaction de Fenton est directement lié à la concentration de H_2O_2 [3]. Nous avons effectué des expériences en faisant varier les concentrations de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ comme suit : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 4 et 5 mL.L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.5 et III.6, ainsi que dans le tableau III.3, dans les conditions opératoires suivantes ($[\text{Cr}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{BM}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, sans ajustement du pH et à température ambiante).

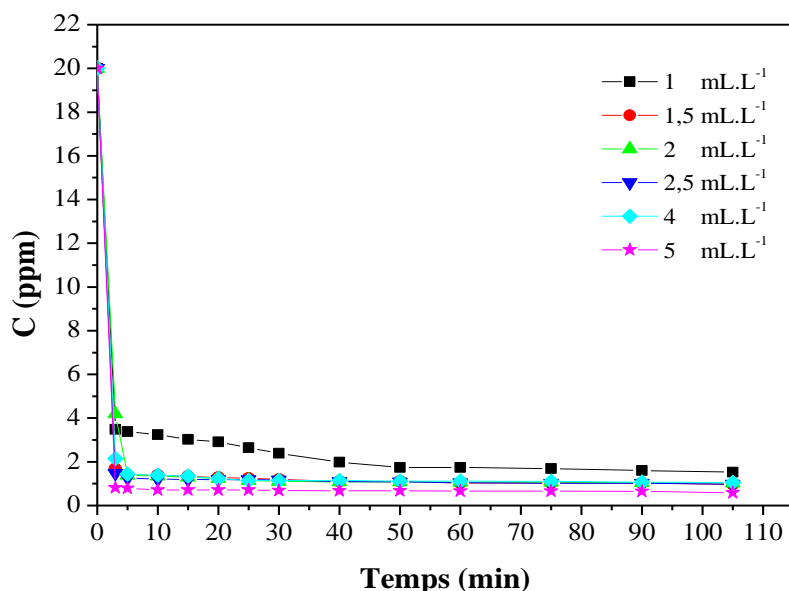


Figure III.5 Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.

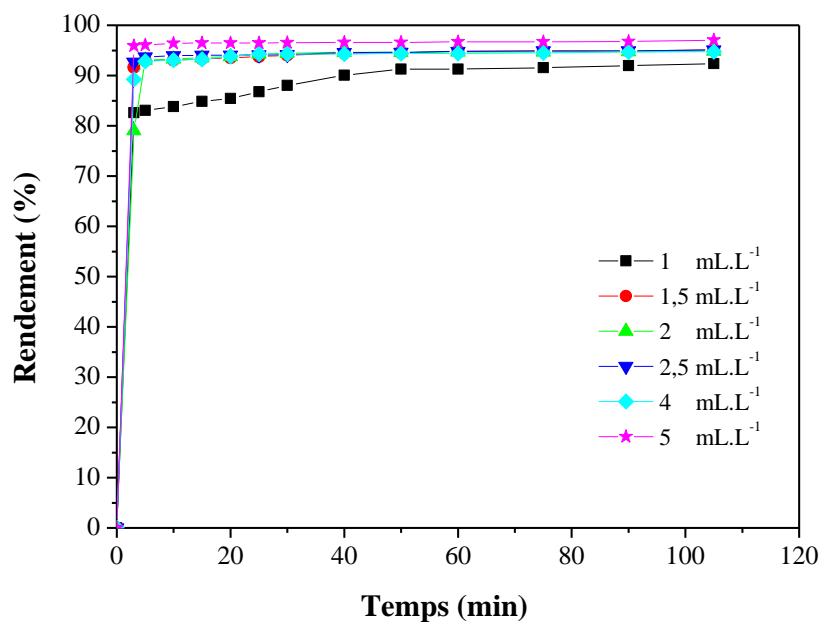


Figure III.6 Rendements de l'effet de $[H_2O_2]$ sur l'efficacité de la dégradation du MB par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.

D'après la Figure III.5, qui illustre la cinétique de dégradation du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale de H_2O_2 dans le procédé Photo-Fenton-like, plusieurs observations significatives sont à noter. Les courbes montrent une diminution progressive des concentrations de bleu de méthylène avec le temps d'irradiation. Une augmentation graduelle de la concentration de H_2O_2 , passant de 1 à 5 $mL.L^{-1}$, se traduit par une amélioration de l'efficacité de dégradation, augmentant de 92,38 % à 97,07 % selon les résultats de la figure III.6. Cette augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère également la vitesse de réaction, comme en témoigne l'augmentation des constantes cinétiques apparentes de $3,36.10^{-2}$ à $5,52.10^{-2} cm^{-1}$.

Les constantes cinétiques apparentes (K_{app}) mesurées pour différents niveaux de concentration initiale de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) offrent des observations précieuses sur l'efficacité du procédé de dégradation du bleu de méthylène (BM) par un système Photo-Fenton-like. Les résultats du tableau III.3 montrent clairement une tendance d'augmentation de K_{app} avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , indiquant une accélération significative de la réaction de dégradation du BM.

Initialement, à une concentration de H_2O_2 de 1 mL.L^{-1} , la valeur de K_{app} était mesurée à $3,360.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, suggérant une réaction relativement lente. Cependant, chaque augmentation graduelle de la concentration de H_2O_2 jusqu'à 5 mL.L^{-1} a entraîné une augmentation correspondante de K_{app} , atteignant finalement $5,520.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ à la concentration maximale testée. Cette augmentation linéaire de K_{app} avec la concentration de H_2O_2 démontre que l'ajout de H_2O_2 favorise une réaction catalytique plus efficace, accélérant ainsi la dégradation du BM. Cette observation est cruciale pour optimiser les conditions opérationnelles du procédé Photo-Fenton-like afin d'atteindre des performances maximales en termes d'élimination de contaminants organiques comme le BM dans les eaux usées.

Notamment, la dégradation du bleu de méthylène est notablement plus rapide lorsque la concentration de H_2O_2 atteint 5 mL.L^{-1} , conduisant à une décoloration de 97,07 % après seulement 105 minutes d'irradiation, comparativement aux autres concentrations testées. Ces observations sont corroborées par les valeurs détaillées des constantes cinétiques apparentes, fournies dans le Tableau III.3, qui confirment l'effet significatif de la concentration de H_2O_2 sur la vitesse et l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène dans ce procédé.

Tableau III.3 Constantes cinétiques apparentes de l'effet de la concentration initiale de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène (BM).

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mL.L}^{-1}\text{)}$	$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
1	$3,360.10^{-2}$
1,5	$4,440.10^{-2}$
2	$4,442.10^{-2}$
2,5	$4,447.10^{-2}$
4	$4,438.10^{-2}$
5	$5,520.10^{-2}$

III.3.4 Effet du pH sur la cinétique de dégradation du BM

Il a été montré par plusieurs chercheurs que la réaction de photo-Fenton est généralement très sensible à la valeur du pH. La réaction photo-Fenton-like en présence du chrome est efficace

pour une large plage de pH contrairement au fer. En conséquence, nous avons examiné ce paramètre pour déterminer le pH optimal afin d'améliorer l'efficacité de ce procédé. La cinétique de dégradation du colorant BM a été étudiée en faisant varier le pH comme suit 3 ; 5 ; 7 et 9 soit par l'ajout de petites quantités de HCl ou NaOH à 1 N.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.7 et III.8 et le tableau III.4 dans les conditions opératoires suivantes ($[H_2O_2] = 1,5 \text{ mL.L}^{-1}$; $[Cr] = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$ et à température ambiante).

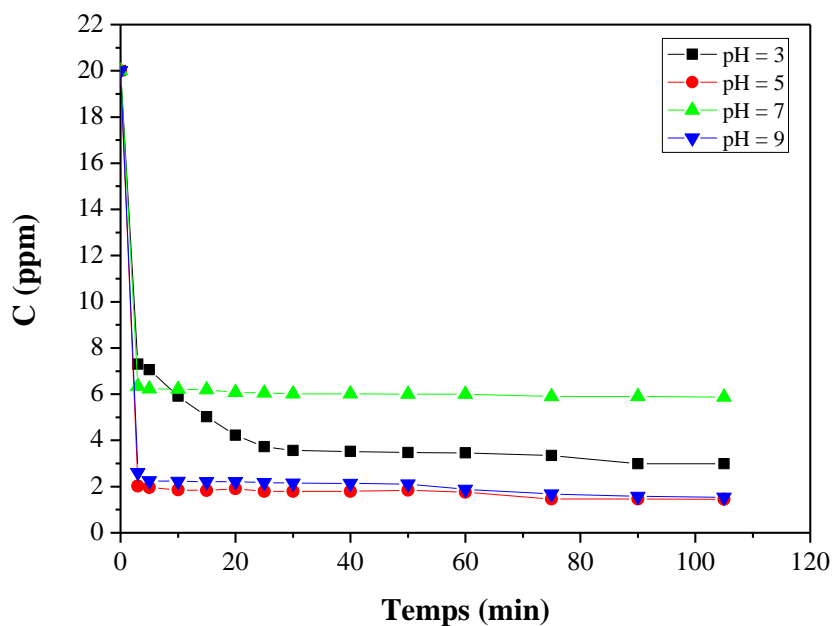


Figure III.7 : Effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton-like en présence de chrome.

D'après la figure III.8 et le tableau III.4, qui illustrent les rendements de dégradation du BM en fonction du pH pour le procédé photo-Fenton-like, plusieurs observations importantes ont été faites. On constate que la dégradation du bleu de méthylène est influencée de manière significative par le pH du milieu. A pH = 5, le rendement de dégradation est le plus élevé, atteignant 92,73 %, ce qui indique que le procédé est particulièrement efficace dans des conditions légèrement acides. A pH basique (pH = 9), le rendement est également élevé à 92,28 %, bien que légèrement inférieur à celui observé à pH = 5. En revanche, à pH neutre

(pH = 7), le rendement de dégradation diminue à 70,62 %, tandis qu'à pH acide (pH = 3), il est de 85,06 %. Ces résultats montrent que la dégradation du BM est plus rapide et plus efficace à des pH légèrement acides à basiques, avec une efficacité maximale observée à pH = 5.

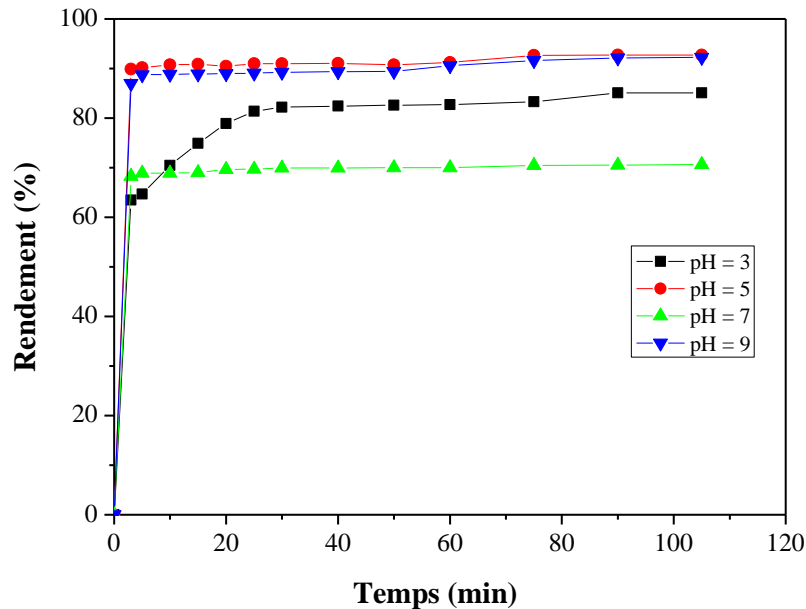


Figure III.8 : Rendements de l'effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton-like.

La raison pour laquelle un pH proche de neutre favorise la dégradation réside dans la distribution des espèces chimiques du chrome. À un pH inférieur à 6, l'espèce $HCrO_4^-$ (acide chromique) prédomine, tandis qu'à un pH supérieur ou égal à 6, c'est l'ion CrO_4^{2-} (chromate) qui devient dominante. L'espèce $HCrO_4^-$ est un oxydant bien plus puissant (potentiel standard $E_{(HCrO_4^-/Cr^{3+})}^0 = 1,35 \text{ V}_{SHE}$) par rapport à CrO_4^{2-} (potentiel standard $E_{(CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3)}^0 = -0,13 \text{ V}_{SHE}$). Par conséquent, $HCrO_4^-$ favorise l'oxydation à un rythme plus rapide que CrO_4^{2-} . Toutefois, il est préférable d'utiliser un catalyseur capable de fonctionner efficacement à un pH proche de neutre pour assurer une dégradation optimale des contaminants.

Ainsi, à pH 5, la constante cinétique apparente (K_{app}) atteint sa valeur maximale à $2,50 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique une vitesse de dégradation élevée du bleu de méthylène (BM) dans des conditions légèrement acides. A pH 9, la K_{app} est également élevée, atteignant

$2,43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, ce qui démontre une efficacité similaire de dégradation à pH alcalin. En revanche, à pH 3 et 7, la K_{app} est plus basse ($1,81 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ et $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ respectivement), ce qui indique une réduction de la vitesse de dégradation du BM dans des conditions très acides et neutres.

Cette variation met en lumière l'importance critique du contrôle du pH pour optimiser l'efficacité des processus de dégradation catalytique du BM, essentiel pour le développement de méthodes de traitement des eaux contenant des colorants organiques.

Tableau III.4 Rendements et les constante cinétique apparente de l'effet de pH sur l'efficacité de dégradation de BM.

pH	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	Rendement (%)
3	$1,81 \cdot 10^{-2}$	85,06
5	$2,50 \cdot 10^{-2}$	92,73
7	$1,16 \cdot 10^{-2}$	70,62
9	$2,43 \cdot 10^{-2}$	92,28

III.3.5 Comparaison entre le Fer et Chrome en tant que catalyseurs

Le fer sous forme Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} est métal couramment utilisé comme catalyseur dans le procédé photo-Fenton pour la dégradation de toute matière organique, démontrant ainsi son efficacité catalytique. Comme tout catalyseur de type (M^n/M^{n+1}), il peut être utilisé efficacement. Une comparaison entre le fer et le chrome a été réalisée pour évaluer leur impact sur la cinétique de dégradation du colorant bleu de méthylène (BM), en variant les concentrations de Cr^{6+} et de Fe^{3+} individuellement ainsi qu'en combinant ces deux métaux à différents pourcentages de concentrations."

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.9 et III.10 ainsi que dans le tableau III.5, selon les conditions opératoires suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ ml.L}^{-1}$, $[\text{BM}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, sans ajustement du pH lors de l'utilisation du chrome et à température ambiante.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse des figures III.9 et III.10, ainsi que dans le tableau III.5, mettent en évidence l'efficacité significative du fer et du chrome en tant que catalyseurs

dans le processus de dégradation du bleu de méthylène (BM). A une concentration initiale de 1 g.L^{-1} , le fer (Fe^{3+}) présente une constante cinétique apparente (K_{app}) de $3,35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, atteignant un rendement de décoloration de 97,05 %. En comparaison, le chrome (Cr^{6+}) affiche une K_{app} légèrement inférieure à $2,49 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, avec un rendement de 96,35 %. Cette différence suggère que le fer génère des radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour accélérer efficacement la dégradation du BM, tandis que le chrome est légèrement moins efficace, particulièrement dans un milieu proche du neutre où il est utilisé.

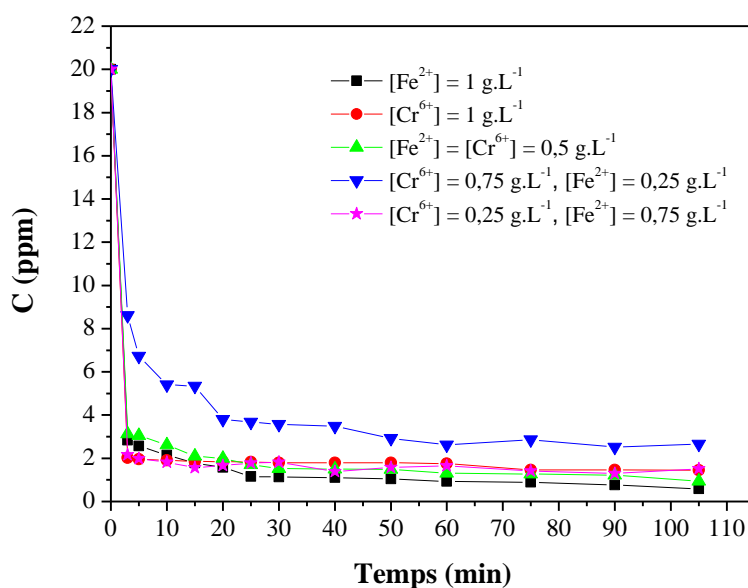


Figure III.9 Effet de la nature de catalyseur sur l'efficacité de dégradation du BM par le procédé photo-fenton.

Lorsque les deux catalyseurs sont combinés à diverses proportions (Fe^{3+} et Cr^{6+}), la vitesse de dégradation du BM varie en fonction de la compétition entre les différentes formes d'oxydants régénérées dans la solution. Par exemple, une combinaison de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ de chrome et $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de fer montre une K_{app} de $1,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et un rendement de 86,69 %, tandis qu'une combinaison inverse de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de chrome et $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ de fer affiche une K_{app} de $2,90 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et un rendement de 92,45 %. Ces variations soulignent l'importance critique du choix et de la proportion des catalyseurs dans l'optimisation des processus de dégradation des contaminants organiques comme le BM, en fonction des conditions spécifiques du milieu et des objectifs de performance recherchés.

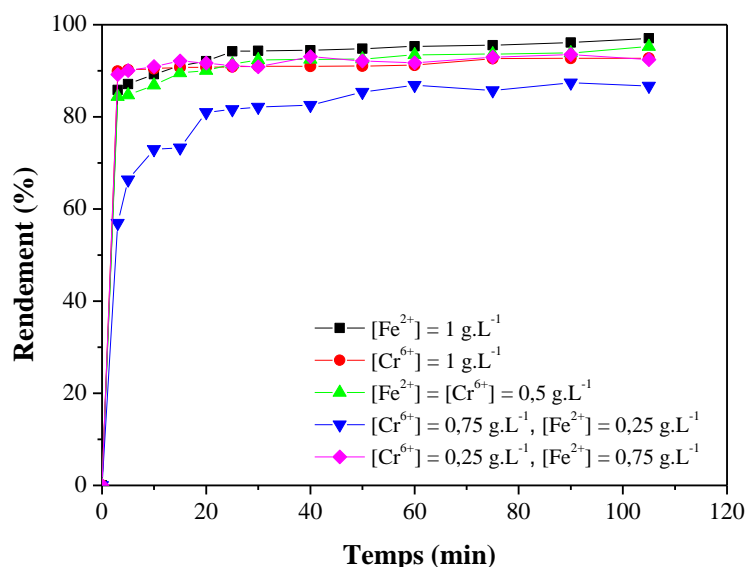


Figure III.10 Rendements de dégradation du BM par le procédé Photo-Fenton.

Tableau III.5 Constante cinétique apparente de fer et chrome utiliser comme catalyseur.

Concentration de catalyseur (g.L ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	Rendement (%)
[Fe ³⁺] = 1	$3,35 \cdot 10^{-2}$	97,05
[Cr ⁶⁺] = 1	$2,49 \cdot 10^{-2}$	96,35
[Fe ³⁺] et [Cr ⁶⁺] = 0,5	$2,46 \cdot 10^{-2}$	95,26
[Cr ⁶⁺] = 0,75 et [Fe ³⁺] = 0,25	$1,92 \cdot 10^{-2}$	86,69
[Cr ⁶⁺] = 0,25 et [Fe ³⁺] = 0,75	$2,90 \cdot 10^{-2}$	92,45

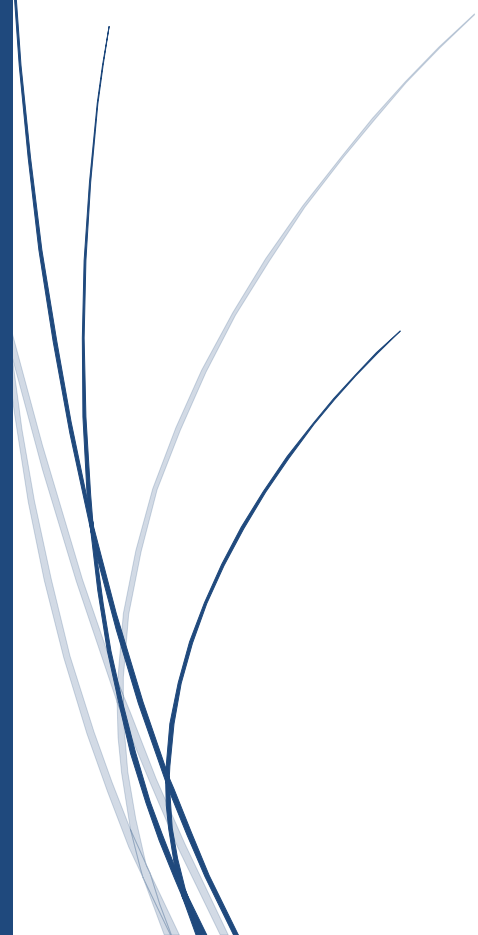
Il est également crucial de noter que le fer est utilisé dans un milieu acide, tandis que le chrome est employé dans un environnement proche du neutre, ce qui explique en partie la légère différence de rendement de 1 % observée. Bien que cette augmentation de rendement avec le fer par rapport au chrome soit considérée comme minime du point de vue pratique, elle indique une préférence potentielle pour l'efficacité du fer dans des conditions acides. Cela souligne l'importance cruciale de prendre en compte le pH du milieu lors du choix du catalyseur pour optimiser la dégradation du BM.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nadji, N. (2018). Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : application en catalyse chimique. Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie.
- [2] Salhi, M. (2018). Synthèse par chimie douce des matériaux hydroxydes/oxydes à base de cuivre: Application à l'élimination des colorants. Thèse de doctorat, Université de Jijel, Algérie.
- [3] Gaffour, H. (2011). Élimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, Algérie.
- [4] Zaviska, F. (2014). Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France.
- [5] Flotron, V. (2004). La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Thèse de doctorat, Paris-Grignon, France.
- [6] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.



CONCLUSION GENERALE



Cette étude vise à évaluer si le chrome peut être utilisé comme catalyseur alternatif au fer dans les procédés de type Fenton photochimique. Les résultats obtenus ont permis de conclure que l'élimination de la décoloration du bleu de méthylène à l'aide du catalyseur chrome (K_2CrO_4), en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et sous l'action de rayons lumineux UV, atteint une efficacité de plus de 80 % dans les 15 premières minutes. Un plan expérimental a été suivi pour déterminer les conditions optimales du processus, lesquelles sont les suivantes :

- Concentration initiale de bleu de méthylène $[BM] = 110 \text{ mg.L}^{-1}$
- Concentration de catalyseur de chrome $[K_2CrO_4] = 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$
- Concentration de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2] = 1,5 \text{ mL.L}^{-1}$
- pH du milieu = 5.

Sur la base de ces résultats, la dégradation des molécules de bleu de méthylène par les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) produits dans le milieu est due à l'action combinée du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et du catalyseur chrome. La lumière UV accélère la production de ces radicaux par la photolyse du H_2O_2 et l'activation catalytique des ions chrome VI en chrome III, particulièrement efficace dans un milieu avec un pH supérieur à 5.

Cette oxydation suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Bien que le procédé Fenton photochimique à base de fer soit généralement supérieur à celui à base de chrome, le procédé Fenton photochimique à base de chrome demeure optimal dans les eaux principalement contaminées par le chrome, permettant de minimiser les risques environnementaux en convertissant le chrome hexavalent en chrome trivalent, moins toxique et respectueux de l'environnement.

Pour cette étude sur la dégradation du bleu de méthylène par un procédé Fenton-like à base de chrome, voici quelques perspectives possibles :

1. Optimisation des Conditions de Réaction : Explorer davantage les conditions de réaction pour maximiser l'efficacité du processus afin de trouver le compromis optimal entre efficacité et coût.

2. Étude de la Matrice de Traitement : Tester l'efficacité du procédé Fenton-like à base de chrome sur des échantillons d'eaux réelles contenant différentes concentrations de contaminants

organiques et inorganiques, pour évaluer la faisabilité et l'efficacité dans des conditions plus complexes.

3. Évaluation de la Toxicité Résiduelle : Investiguer la toxicité résiduelle des produits de dégradation formés après le traitement, en particulier la formation de sous-produits potentiellement toxiques, pour assurer la sécurité environnementale à long terme.

4. Étude de Stabilité et de Réutilisation du Catalyseur : Evaluer la stabilité du catalyseur de chrome dans des conditions opérationnelles prolongées et examiner la possibilité de sa régénération ou réutilisation pour des applications industrielles durables.

5. Comparaison avec d'Autres Méthodes de Traitement : Comparer l'efficacité économique et environnementale du procédé Fenton-like à base de chrome avec d'autres technologies émergentes de traitement des eaux contaminées, telles que les processus d'adsorption avancée ou les méthodes biologiques.

6. Application à l'Echelle Pilote : Développer une étude pilote pour évaluer la mise à l'échelle du procédé Fenton-like à base de chrome dans des conditions représentatives d'une installation industrielle, afin de valider son efficacité et sa faisabilité pratique.

Ces perspectives peuvent fournir une base solide pour étendre les connaissances et les applications du procédé Fenton-like à base de chrome dans le traitement des eaux contaminées par le bleu de méthylène et d'autres polluants organiques.

RESUME

L'eau est cruciale pour la vie humaine et pour maintenir les écosystèmes en santé. Cependant, l'augmentation de la pollution due aux déchets organiques et minéraux des secteurs industriels, agricoles et urbains menace sa qualité. Les colorants synthétiques, largement utilisés dans l'industrie textile, posent un défi majeur en raison de leur stabilité et de leur persistance dans l'environnement.

Pour répondre à ce problème, les procédés d'oxydation avancée, comme le photo Fenton-like, ont émergé comme des solutions prometteuses. Ces méthodes utilisent des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ générés par l'activation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en présence de catalyseurs non ferreux tels que le chrome. Ce processus décompose efficacement les colorants en composés plus simples comme le dioxyde de carbone et l'eau.

Cette étude se concentre spécifiquement sur l'efficacité du traitement du bleu de méthylène, un colorant couramment utilisé, par le procédé photo Fenton-like catalysé par le chrome. En explorant les conditions optimales et les performances de ce système, elle propose une approche innovante et durable pour atténuer l'impact des colorants synthétiques sur l'environnement aquatique.

Mots-clés : Eau ; Pollution ; Photo Fenton-like ; Chrome ; Bleu de méthylène ; Dégradation.

ABSTRACT

Water is crucial for human life and maintaining healthy ecosystems. However, increasing pollution from organic and mineral wastes in industrial, agricultural, and urban sectors threatens its quality. Synthetic dyes, widely used in the textile industry, present a major challenge due to their stability and persistence in the environment.

To address this issue, advanced oxidation processes, such as photo Fenton-like, have emerged as promising solutions. These methods utilize hydroxyl radicals $\bullet\text{OH}$ generated by activating hydrogen peroxide H_2O_2 in the presence of non-ferrous catalysts like chrome. This process efficiently breaks down dyes into simpler compounds such as carbon dioxide and water.

This study specifically focuses on the efficacy of treating methylene blue, a commonly used dye, using chrome-catalyzed photo Fenton-like process. By exploring optimal conditions and system performance, it proposes an innovative and sustainable approach to mitigate the impact of synthetic dyes on aquatic environments.

Keywords: Water; Pollution; Photo Fenton-like; Chrome; Methylene Blue; Degradation.

ملخص

الماء أساسي لحياة الإنسان وللحفاظ على النظم البيئية الصحية. ومع ذلك، يهدد تزايد التلوث بسبب النفايات العضوية والمعدنية من القطاعات الصناعية والزراعية والحضرية جودته. يشكل الأصبغة الاصطناعية، المستخدمة على نطاق واسع في صناعة النسيج، تحدياً كبيراً بسبب استقرارها وثباتها في البيئة. لحل هذه المشكلة، ظهرت عمليات الأكسدة المتقدمة مثل عملية الفينتون الشبيهة بالفوتو كحل واعدة. تستخدم هذه الطرق الراديكالات الهيدروكسيلية التي يتم توليدها بتفعيل بيروكسيد الهيدروجين بوجود محفزات غير حديدية مثل الكروم. يتفكك هذا العملية الأصبغة بشكل فعال إلى مركبات بسيطة مثل ثاني أكسيد الكربون والماء. تركز هذه الدراسة بشكل خاص على فعالية معالجة الأزرق الميثيلين، وهو صبغة مستخدمة على نطاق واسع، باستخدام عملية الفينتون الشبيهة بالفوتو والتي تتم تحفيزها بواسطة الكروم. من خلال استكشاف الظروف المثلى وأداء هذا النظام، تقدم هذه الدراسة نهجاً مبتكراً ومستداماً للتخفيف من تأثير الأصبغة الاصطناعية على البيئة المائية.

الكلمات الرئيسية: الماء؛ التلوث؛ عملية الفينتون الشبيهة بالفوتو؛ الكروم؛ الأزرق الميثيلين؛ التحلل