



**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MASTER EN CHIMIE**

Spécialité  
*Chimie durable et environnement*

**THEME**

**Elimination du bleu de méthylène par le procédé  
d'oxydation avancée « Fenton »**

Présenté par :

✚ DJERALFIA Rachida.  
✚ FAKIR Aicha Ahlem.

Soutenu le 29/09/2015

**Devant le jury :**

**Président :** M<sup>me</sup> . MERAKCHI. A

**Examineurs :** M. FERHAT.M

**Encadreur :** M. LOUNICI .H

# *Remerciements*

*En premier lieu, nous remercions le bon Dieu le tout Puissant qui nous a données la force de Mener à terme ce travail.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie De la Faculté des Sciences à l'Université de Bouira, Colonel Akli Mouhand Oulhaj.*

*Nous tenons à remercier vivement Monsieur H. Lounici, Professeur à l'Université de Bouira, qui a accepté de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont il nous a fait part au cours de ce travail.*

*Nous voudrions remercier infiniment M<sup>me</sup> MERAKCHI pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Nous tenons aussi à remercier Monsieur FARHAT, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Nos remerciements vont également à tous nos collègues de la promotion et nos amies pour leur sympathie et les bons moments qu'on a passés ensemble.*

# DEDICACES

*Je dédie ce travail*

***A mon Père Boualem***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu Pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as Consentis pour mon éducation et ma formation.*

***A ma très chère mère Naïra***

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

***A mes très chères sœurs Samira et Hadil***

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.*

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

***A mon frère Adel***

*Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de Réussite et de sérénité.*

***A mes chères amies***

*Meriem. Amel .Fatiha .Nabila. Iman. Gamra pour les bons moments qu'on a passés ensemble.*

**AHLEM.**

# DEDICACES

*Je dédie ce travail*

***A mon Père kadour***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as Consentis pour mon éducation et ma formation.*

***A ma très chère mère Fatima***

*Qui m'ont encouragé et durant toute la période de mes études ; elle restera toujours la bougie qui éclaire ma vie, que Dieu me le garde.*

***A ma très chère sœur Ibtissem***

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour toi.*

*Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur.*

***A ma chère sœur Amel et mon chère badaoui,***

*Pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de la réalisation de ce travail. Merci d'être toujours là pour moi, merci de m'avoir supporté, tu me redonne toujours confiance en moi.*

*Que dieu te bénisse, te donne la force et le courage.*

*Une spéciale dédicace a une personne qui a été très maternel à moi ma tante Zahra.*

***A mon grand père et ma grande mère maternelle, Abd el Rahman et Meriem*** *A la mémoire de qui ont tant sacrifiés Pour nous.*

*A mes chères amies.*

*Meriem. Amel. Fatiha .Nabila. Iman. Gamra pour les bons moments  
qu'on a partagée.*

*A tous ceux que j'aime*

*Rachida.*

# Table Des Matières

La liste des figures.

La liste des tableaux.

La liste des Abréviations.

## **Introduction général**

### **Chapitre I : Généralité sur les colorants**

I.1. Historique des colorants.....	3
I.1.1La chimie des colorants .....	3
I.2. Définition .....	5
I.3. Classification des colorants .....	6
I.3.1Classification technologique ou (appellation usuelle) .....	6
I.3.2.Classification techniques .....	7
I.3.2.1. Les colorants naturels .....	7
I.3.2.2.Les colorants synthétiques .....	7
I.3.3.Classification chimique.....	8
I.3.3.1.Les colorants azoïque.....	8
I.3.3.2.Les colorants anthraquinoniques.....	8
I.3.3.3. Les colorants triphénylméthanes.....	9
I.3.3.4. Les colorants indigoïdes.....	9
I.3.3.5. Les colorantes xanthines .....	9
I.3.3.6.1les colorants phtalocyanines.....	10
I.3.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés .....	10
I.3.4Classification tinctoriale .....	11
I.3.4.1.Colorants réactifs .....	11
I.3.4.2.Colorants directs .....	11
I.3.4.3.Colorants dispersés.....	12
I.3.4.4.Les colorants acides ou anioniques .....	12
I.3.4.5.Les colorants basiques ou cationiques .....	13
I.3.4.6.Les colorants à mordants.....	13
I.3.4.7.Les colorants a cuve .....	13
I.4. Utilisations et Application des colorants) .....	14
I.5.Toxicité et impact environnemental.....	14

### **Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée**

II.1.Introduction .....	17
-------------------------	----

II.2.Définition et principe de base des POA.....	17
II.3.L'utilisation des POA .....	19
II.4.Description et caractéristiques de OH° .....	19
II.5.Réactivité des radicaux hydroxyles .....	20
II.6.Les différents procédés d'oxydation avancée.....	21
II.6.1.Les procédés d'ozonation .....	21
II.6.1.1.L'ozonation simple (O <sub>3</sub> ) .....	21
II.6.1.2.La peroxylation .....	22
II.6.2.Les procédés photochimique .....	22
II.6.2.1.Photolyse directe .....	22
II.6.2.2.Photolyse de l'ozone .....	22
II.6.2.3.Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (système (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )).....	23
II.6.2.4.Procédé photo fenton .....	23
II.6.2.5.Photo catalyse hétérogène avec TiO <sub>2</sub> .....	24
II.6.3.Les procédés électrochimique.....	24
II.7.Procédé Fenton .....	25
II.7.1.Système (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ).....	25
II.7.2.Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluent .....	26
II.7.3.Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton .....	27
II.7.3.1.Effet du pH de milieu .....	27
II.7.3.2.Effet du rapport (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	27
II.7.3.3.Effet de la température.....	28
II.7.3.4.Les avantages et les inconvénients de procédés de Fenton .....	28
<b><u>Chapitre III : Matériel et Méthodes</u></b>	
III.1.Introduction .....	30
III.2 Matériel et Méthodes.....	30
III.3.Colorants étudiés.....	30
III.4.Préparation de la solution du bleu de méthylène.....	31
III.5.Les produits utilisés.....	32
III.6. Matériel utilisé.....	32
III.6.1.Principe de la spectrophotométrie (UV/VISIBLE) .....	33
<b><u>Chapitre IV : Résultats Et Discussions</u></b>	
IV.1.Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale.....	36

IV.2.Etablissement des courbes d'étalonnages .....	36
IV.3.Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.....	38
IV.3.1.Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton.....	38
IV.3.2 .Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton .....	38
IV.3.2.1.Effet du PH du milieu .....	39
IV.3.2.2.Effet du rapport $R= [H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ .....	42
IV.3.2.3.Effet de la concentration des ions Fe(II) .....	45
IV.3.2.4.Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB] .....	47
IV.5.Conclusion .....	49
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>51</b>
Annexe	
Références bibliographiques	
Résumé	



## La liste des figures

---

### **Chapitre I :**

<b>Figure I.1 :</b> structure de la colorante alizarine .....	4
<b>Figure I.2 :</b> Structure du colorant Rouge Congo .....	4
<b>Figure I.3 :</b> structure du colorant azoïque.....	8
<b>Figure I.4 :</b> structure de l'anthraquinonique .....	8
<b>Figure I.5 :</b> structure du colorant triphénylméthane .....	9
<b>Figure I.6 :</b> structure du colorant indigoïde .....	10
<b>Figure I.7 :</b> structure du colorant xanthène.....	10
<b>Figure I.8 :</b> structure du colorant phtalocyanine.....	10
<b>Figure I.9 :</b> Structure colorants nitrés et nitrosés.....	10
<b>Figure I.10 :</b> structures des colorants réactifs .....	11
<b>Figure I.11 :</b> structure des colorant à mordant.....	13

### **Chapitre II :**

<b>Figure II.1 :</b> Principaux processus d'oxydation avancés (POA).....	21
<b>Figure II.2 :</b> Description et Caractéristiques de $\text{OH}^\circ$ .....	23

### **Chapitre III :**

<b>Figure III.1 :</b> Le bleu du méthylène .....	31
<b>Figure III.2 :</b> Préparation de la solution du bleu de méthylène.....	31

### **Chapitre IV :**

<b>Figure IV.1 :</b> Spectre du Bleu de méthylène .....	36
<b>Figure IV.2 :</b> une série de solutions a différents concentrations [1 ; 40] mg/l.....	37
<b>Figure IV.3 :</b> Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible, pour MB en milieu acide (pH= 3).....	37
<b>Figure IV.4 :</b> Procédé de Fenton.....	38
<b>Figure IV.5 :</b> Effet de pH =2 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton .....	39
<b>Figure IV.6 :</b> Effet de pH =3 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton .....	40
<b>Figure IV.7 :</b> Effet de pH=4 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton .....	41.
<b>Figure IV.8 :</b> Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du pH .....	41.

## La liste des figures

---

<b>Figure IV.9</b> : Effet du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 8$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton. (t = 20 min) .....	42.
<b>Figure IV.10</b> : Effet du rapport R = 16 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.....	43.
<b>Figure IV .11</b> : Effet du rapport R = 32 sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton .....	43.
<b>Figure IV .12</b> : Effet du rapport R = 50 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.....	44.
<b>Figure IV.13</b> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction Du rapport R = ( $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ ).....	44.
<b>Figure IV.14</b> : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton .....	45.
<b>Figure IV.15</b> : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.....	46.
<b>Figure IV.16</b> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de $[Fe^{2+}]$ .....	46.
<b>Figure IV.17</b> : Effet de la concentration en MB (10mg/l) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton .....	47.
<b>Figure IV.18</b> : Effet de la concentration en MB (25mg /l) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton .....	48.
<b>Figure IV.19</b> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.....	48.

## La liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1</b> : principaux groupes chromophores et auxochromes.....	6
<b>Tableau II.1</b> : différents procédés d'oxydation avancée .....	18
<b>Tableau II.2</b> : Réactions de propagation et de termination .....	26
<b>Tableau II.3</b> : Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton.....	28
<b>Tableau III.1</b> : Les propriétés physico-chimique du bleu de méthylène .....	29
<b>Tableau IV. 1</b> : Représente l'absorbance de différentes solutions à différentes concentrations .....	37

## Liste Des Abreviations

---

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

**DO** : Densité Optique.

**B.M** : Bleu de méthylène.

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

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

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

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

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

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

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**I** : Intensité lumineuse traversée.

**I<sub>0</sub>** : Intensité initiale lumineuse.

**ml** : Milli litre.

**min** : Minute.

**nm** : Nanomètre.

**OH•** : Radicaux hydroxyles.

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

**V** : Vitesse cinétique de dégradation.

**UV** : Ultra-violet.

**λ** : Longueur d'onde (nm).

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

**ε** : Coefficient d'extinction molaire.

**R** : Rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [MB].

**R•** : Radical organique :

**T** : Température.

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

# Introduction générale

---

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

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

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) soit par photo catalyse ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ ) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant par procédé d'oxydation avancée (fenton) en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans

## Introduction générale

---

plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, Textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

✓ Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ❖ **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé.
- ❖ **Le deuxième chapitre** : une revue sur les procédés avancés (les différents types de POA sera procédé ainsi que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles).
- ❖ **Dans le troisième chapitre** sera décrites les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- ❖ **Dans le dernier chapitre, nous présentons** les résultats obtenus sur les essais de dégradation du bleu méthylène par le procédé fenton, et la détermination des facteurs influençant et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du bleu de méthylène, citons ; le pH du milieu la concentration initiale, de l'oxydant et de polluant ainsi que la détermination des conditions optimales de minéralisation.

**Chapitre I :**  
**Généralités sur les colorants.**

### **I.1. Historique de colorant :**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique).

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 800 000 tonnes/an en 2011 [34]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Color Index (CI) sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acide Orange 7*)

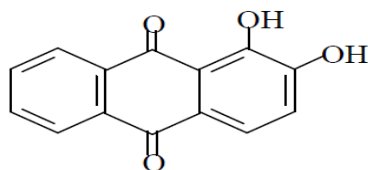
#### **I-1-1. La chimie des colorants :**

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [28].

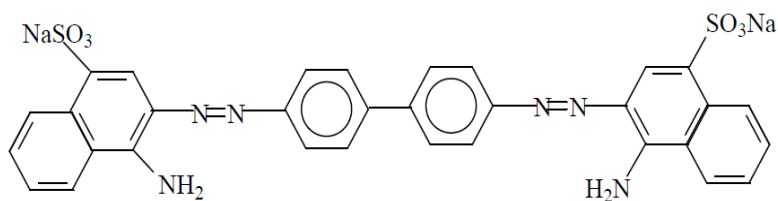


On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs entités qui contribuent hautement à sont l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ceci donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH<sub>2</sub> et des halogènes.

Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat. Des exemples de colorants sont montrés dans les figures (1-1) et (1-2) où nous constatons que la couleur dépend bien de la structure moléculaire [2].



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



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

## I.2 Définition d'un colorant :

Un colorant est capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (360 à 800 nm).

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés *chromophores*. La molécule colorante étant le *chromogène*. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau I.1).

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [15].

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

L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$  la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [1].

**Tableau I.1** : principaux groupes chromophores et auxochromes [15].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Azo (-N=N-)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amino (-NH<sub>2</sub>)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitro so (-NO ou -N-OH)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthylamino (-NHR)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbonyl (=C=O)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diméthylamino (-NR<sub>2</sub>)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vinyl (-C=C-)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydroxyl (-OH)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alkoxy (-OR)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfure (C=S)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Donneurs d'électrons (- Cl)</li> </ul>

### I.3 Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### I.3.1. Classification technologique ou (appellation usuelle) :

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ;

### **I.3.2. Classification technique :**

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acidessulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [6].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

#### **I.3.2.1. Les colorants naturels :**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [14].

#### **I.3.2.2. Les colorants synthétiques :**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [8]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [9].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G = green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière) [2].

### I.3.3. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1).

#### I.3.3.1. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [1].

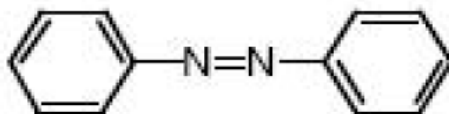


Figure I.3 : structure du colorant azoïque.

#### I.3.3.2. Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [20].

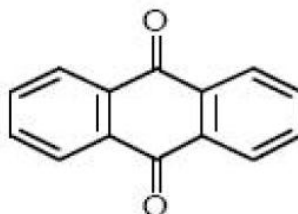


Figure I.4 : structure du colorant anthraquinonique

### I.3.3.3. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

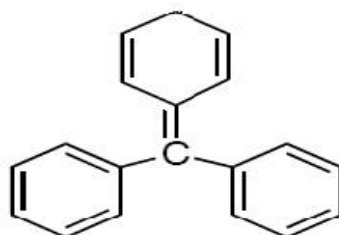


Figure. I.5 : structure du colorant triphénylméthane

### I.3.3.4. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [8]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

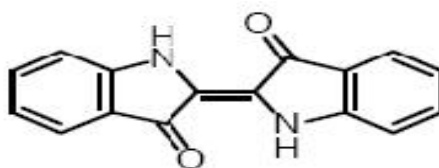
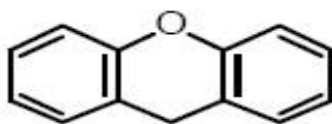


Figure.I.6 : structure du colorant indigoïde

### I.3.3.5. Les colorantes xanthines :

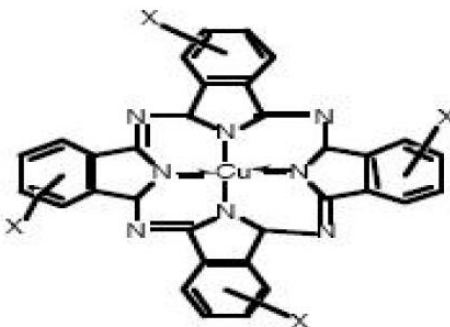
Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [21].



**Figure. I.7 :** structure du colorant xanthène

### I.3.3.6. Les colorants phtalocyanines :

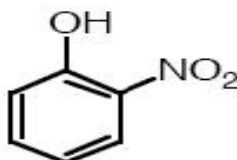
Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [26].



**Figure. I.8 :** structure du colorant phtalocyanine

### I.3.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [11].



**Figure .I.9 :** Structure colorants nitrés et nitrosés

### I.3.4. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application

#### I.3.4. 1. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [18]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [21]. Ces colorants ont les structures suivantes :



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

#### I.3.4.2. Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [15].



### **I.3.4.3. Colorants dispersés :**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitrile...)

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses : Arti sil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset(CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. [18].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau.

Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waal ou covalente. On distingue différentes catégories stictoriales définies cette fois par les auxochromes [4].

### **I.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques :**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [32].

### I.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [7].

### I.3.4.6. Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [3].

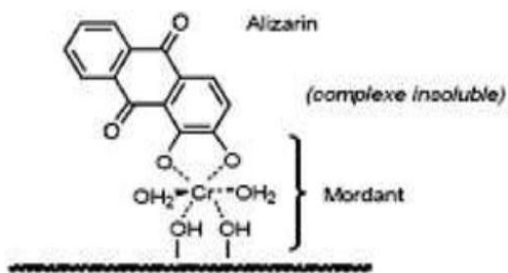


Figure.I.11. : structure des colorant à mordant

### I.3.4.7. Colorants de cuve:

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [3].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [7].

#### **I.4.Utilisation Et Application des Colorants :**

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

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

#### **I.5.Toxicité et impact environnemental :**

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [18].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents

et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [20].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée (Norseth, 1981).

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [31].

Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50%

d'espèces animales testés en expérimentation [31]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A.
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [19].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [19].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (Sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le San Dolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [31].

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [11], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque [11].
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

**Chapitre II :**  
**Les Procédés D'oxydation Avancées**

## II.1 Introduction :

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

## II.2 Définition et principes de base des POA :

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vus le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH [32]. Les radicaux libres  $\text{HO}_2$  et leur nombre de base conjuguée  $\text{O}_2$ . Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

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

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

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [3], elles sont caractérisées par la production des radicaux  $\text{HO}^\circ$  [5]. Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- simple à réaliser ;
- élimination rapide des polluants ;
- production in-situ des radicaux réactifs ;

- ne produisent pas de déchets secondaires ;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [19].

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

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [3] ;
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes ;
- ce sont des procédés émergents [5] ;

**Tableau II.1** : différents procédés d'oxydation avancée[16].

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



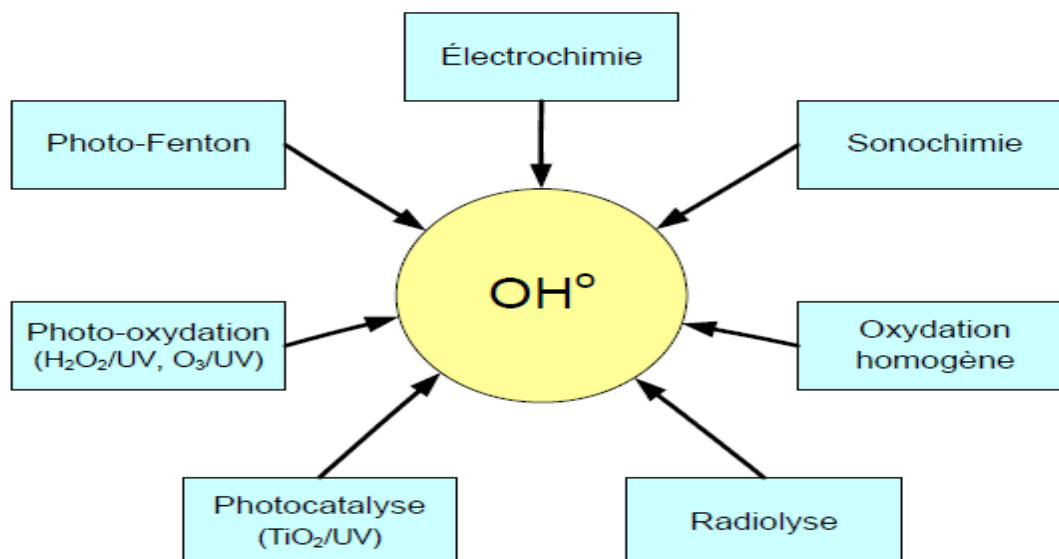


Figure II. 1 : Principaux processus d'oxydation avancés (POA) [13].

**II.3 Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :** Les POA sont utilisés [14] :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$ ).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) [14].

#### II.4 Description et Caractéristiques de $\text{OH}^\circ$ :

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

Le radical  $\text{OH}^\circ$  a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. [10]. La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des

concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre  $10^7$  et  $10^{10}$  L.mol<sup>-1</sup> en solution aqueuse [29]. Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composés organiques comme suit [13] :

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH<sub>2</sub>) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO<sub>2</sub>, -COOH).
- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.



Figure II.2 : Description et Caractéristiques de OH<sup>o</sup> [13]

### II.5.Réactivité des radicaux hydroxyles [13]:

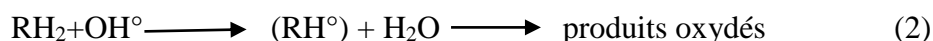
Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des

réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

**1<sup>er</sup> cas** : addition du radical OH° sur le composé organique R



**2<sup>eme</sup> cas** : élimination d'un atome d'hydrogène



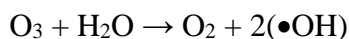
Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison [33].

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

### II.6.1. Procédés d'ozonation :

#### II.6.1.1. L'ozonation simple (O<sub>3</sub>) :

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ( $E^\circ (O_3/O_2) = 2,07 \text{ V}$ ), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :



Les réactions directes par O<sub>3</sub> sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. [15]

**II.6.1.2. La peroxydation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) :**

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lier le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :



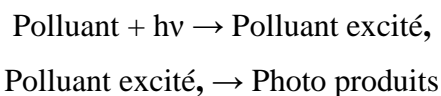
Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d'O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique [29].

**II.6.2. Les procédés photochimiques :**

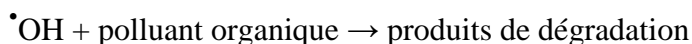
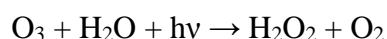
Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton [10].

**II.6.2.1. Photolyse directe :**

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

**II.6.2.2. Photolyse de l'ozone :**

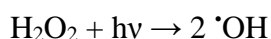
L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :



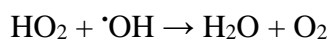
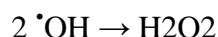
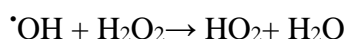
Outre son prix élevé, ce procédé reste limité en application car il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [3033].

**II.6.2.3. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :**

La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol<sup>-1</sup>). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux. [8]

**II.6.2.4. Procédé photo-Fenton :**

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, Car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en Raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons [9]. Dans ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe<sup>2+</sup> et le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA (λ = 315-400 nm), UVB (λ = 285-315 nm), et UVC (λ < 285 nm) comme source d'énergie [30].

### II.6.2.5. Photo catalyse hétérogène avec TiO<sub>2</sub> :

La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en deux étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [8]. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des micros domaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 °K et 6000 °K selon la technique et les conditions employées [30].

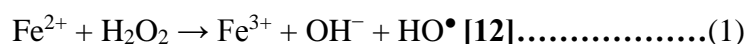
### II.6.3. Les procédés électrochimiques :

Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d'O<sub>2</sub>. L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement. Il existe deux types de procédés électrochimiques :

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électro flocculation et le procédé électro-Fenton [29].

**II.7. Procédé Fenton :**

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horst man Fenton [Fenton. 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [20]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et d'ions de fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) selon l'équation (1) :



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

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (1), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine. [20]

**II.7.1.Système ( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ) :**

Le système ( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel[24].qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux.[26]

A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) est constitué par la réaction de Fenton :



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R<sup>•</sup> ou ROO<sup>•</sup> en présence d'oxygène), (Tableau II.3). Les radicaux organon peroxydes se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires (HO<sub>2</sub><sup>•</sup> /O<sub>2</sub><sup>•</sup>, R<sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, etc.)[13].

Tableau II.2 : Réactions de propagation et de termination [33].

Reactions	Constantes (Mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^8$
$\text{HO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$	$10^8 - 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^5$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^9$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2]$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 10^3$
$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$	

### II.7.2. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents :

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de [2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à pH = 2,8 déterminée par Pignatello [13].

Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0] le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus



difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant générera évidemment un coût supplémentaire.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires.

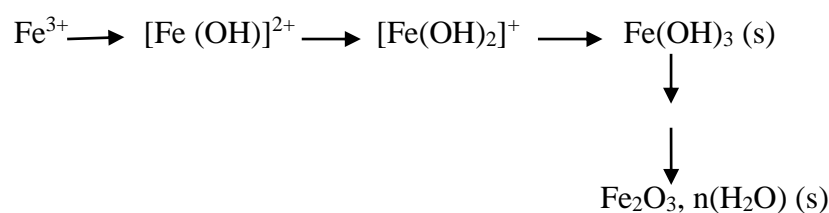
### II.7.3. Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

#### II.7.3.1. Effet du PH de milieu :

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de  $H_2O_2$  et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que  $NO_3^-$ , ou  $ClO_4^-$ , le  $Fe^{3+}$  se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  que nous présenterons par la suite par  $Fe^{3+}$ .

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le  $Fe^{3+}$  donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :



D'après les expériences, l'efficacité de la dégradation est optimale pour des valeurs de pH comprises entre [2,8 et 4,5]. [23]

#### II.7.3.2. Effet du rapport ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) :

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de  $H_2O_2$ .

Cependant le  $H_2O_2$  réagit avec les ions  $Fe^{2+}$  non seulement pour former les  $\cdot OH$  mais aussi pour les consommer [12 ,13]. Donc il est clair que le rapport ( $Fe^{2+}/H_2O_2$  ) affecte les vitesses de production des  $\cdot OH$  et par conséquent on doit utiliser un rapport optimal de ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ).

### II.7.3.3. Effet d'oxygène :

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de  $Fe^{2+}$  (prévenant de la réduction de  $Fe^{3+}$ ). Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une Concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel [23].

Ut set et al (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le  $H_2O_2$  par l' $O_2$  dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. [Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique. [23].

### II.7.3.4.L'effets de température :[25]

L'énergie d'activation de la réaction fenton (réaction d'amorçage de la chaîne radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton).étant très faible l'effet de la température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif toute les expériences ont été réalisées à température ambiante dans l'intervalle [20-25] C°.

**Tableau II.3 :** Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton [22].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite apport constant en <math>H_2O_2</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Décoloration rapide de la solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Régénération du catalyseur limitée</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• minéralisation des colorants organiques</li> </ul>	

**Chapitre III :**  
**Matériel Et Méthodes**

**III.1.Introduction :**

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

**III.2.Matériel Et Méthodes :**

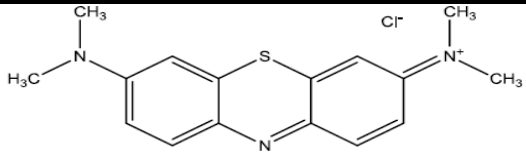
L'utilisation des substances organiques dans l'industrie sans traitement, est la dégradation de la qualité des eaux qui se répercute sur la santé de l'être humain. Dans ce chapitre, nous allons voir les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (B.M) par procédé Fenton en phase homogène.

Nous présentons en premier lieu, la technique du dosage du B.M et les réactifs utilisés pour la dégradation de notre colorant.

**III.3.Colorant étudié:**

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant la dérive de phénothiazine et un colorant cationique : le bleu méthylène. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont présentées dans le tableau.

**Tableau III.1 :** Les propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.

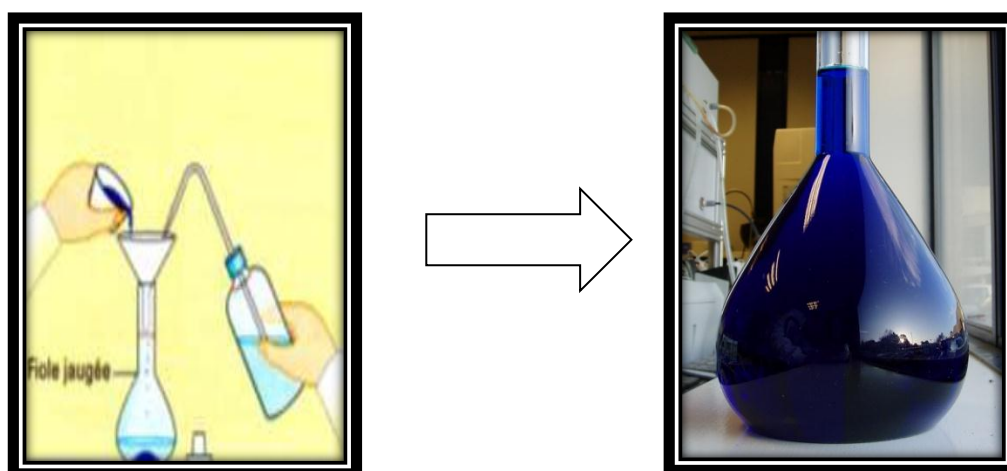
Nom usuel	Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium
Structure	
Formule moléculaire	$C_{16}H_{18}N_3Cl$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5.9
$\lambda_{max}$ (nm)	665



**Figure III.1 :** Le Bleu de méthylène.

#### **III.4. Préparation de la solution du bleu de méthylène :**

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



**Figure III.2 :** Préparation de la solution du bleu de méthylène.

**III.5. Les produits utilisés :**

- Fer industriel ;
- L'eau oxygénée  $H_2O_2$  ;
- Bleu du méthylène(BM) ;
- Acide sulfurique ;

Pour l'étude de dégradation du B.M par procédé Fenton nous avons utilisé certains réactifs :

- Sulfate de fer ( $FeSO_4, 7H_2O$ -278.01g/mol) ;
- Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), à 30% ;
- Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) concentré ;
- Hydroxyde de Sodium NaOH ;

**III.6. Matériel utilisé :**

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

- La spectrophotométrie (UV-Visible) :



- pH-mètre (HANNA pH 301) :



- agitateur magnétique :



### III.6.1.Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible) :

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

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

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

Avec :

$I_0$  : intensité initiale de la lumière traversée ;

$I$  : intensité de la lumière transmise ;

$A$  : absorbance ;

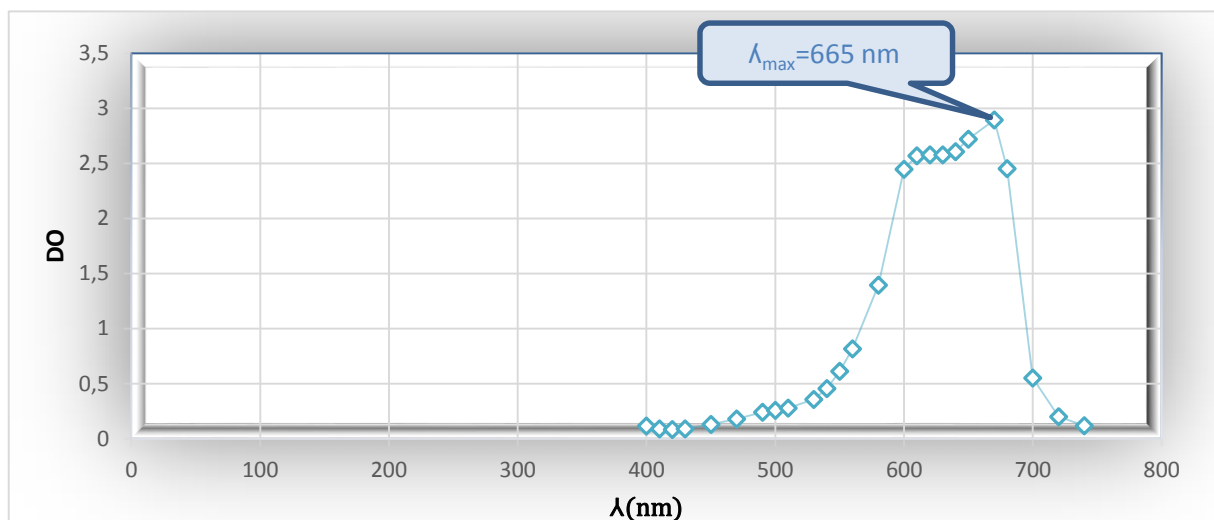
La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions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



**Chapitre IV :**  
**Résultats Et Discussions**

**IV.1.Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale :**

Le spectre d'absorbance du B.M a été balayé entre 400 et 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. Le pic de notre colorant est obtenu à 665nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 1 à 50 mg.L<sup>-1</sup>.

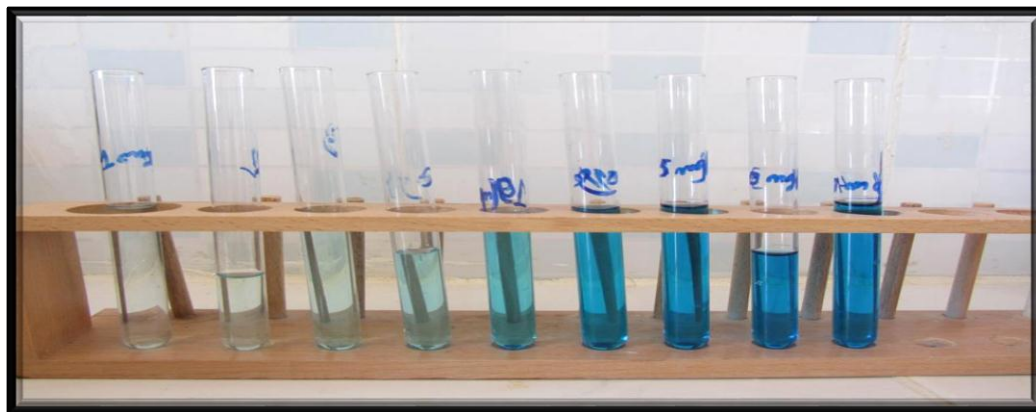


*Figure IV.1 : Spectre du Bleu de méthylène.*

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 665 nm, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

**IV.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

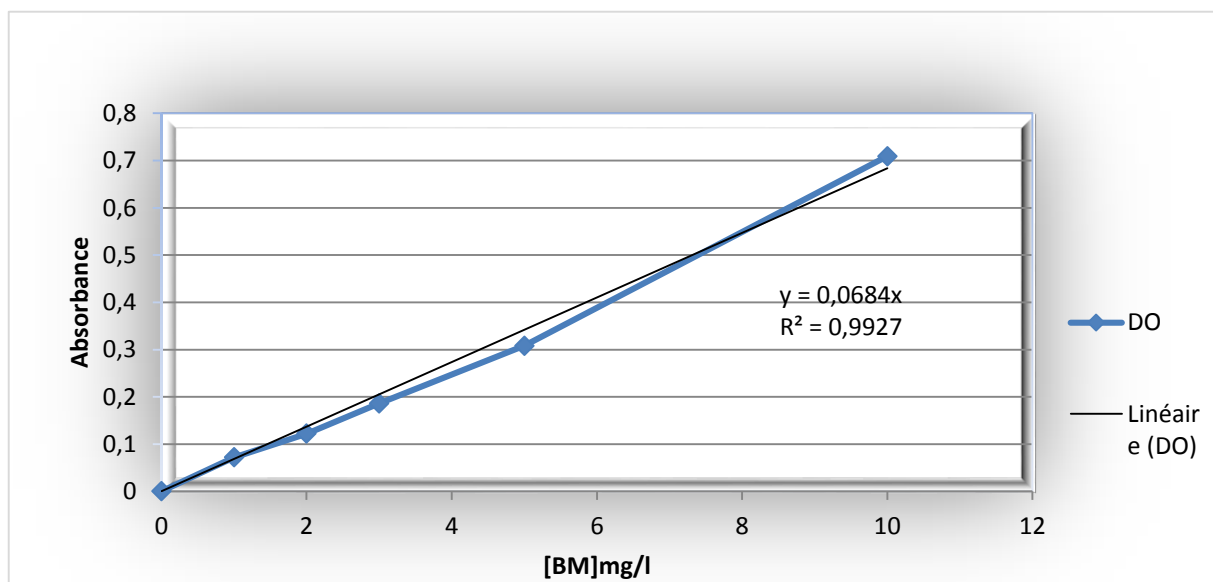
La solution aqueuse du colorant MB et le mélange étudiées, ont été préparées par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La figure (IV.3)représente la courbe d'étalonnage de MB.



*Figure IV.2 : une série de solutions à différents concentrations [1 ; 40] mg/l.*

*Tableau IV. 1: Représente l'absorbance de différentes solutions à différentes concentrations.*

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration. (mg/l)	1	2	3	5	10	20	25	30	40
Absorbance pour $\lambda=665$ nm	0.072	0.122	0.186	0.308	0.709	1.847	1.082	2.492	2.801



*Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible, pour MB en milieu acide (pH= 3).*

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

### IV.3.Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton :

#### IV.3.1. Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton :

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

Une solution de colorant de 50 mg/L est acidifiée à  $\text{pH} = 3$  en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le sulfate de fer est par la suite introduit dans les solutions de colorant à une concentration comprise entre [0,15 et 0,4] m mol/L. le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer la dissolution du sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution.

Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation radicalaire. Le peroxyde d'hydrogène est introduit en respectant les rapports  $([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]) = [8, 50]$ . Des prélèvements à des intervalles réguliers sont effectués et analysés par spectroscopie UV-Vis.

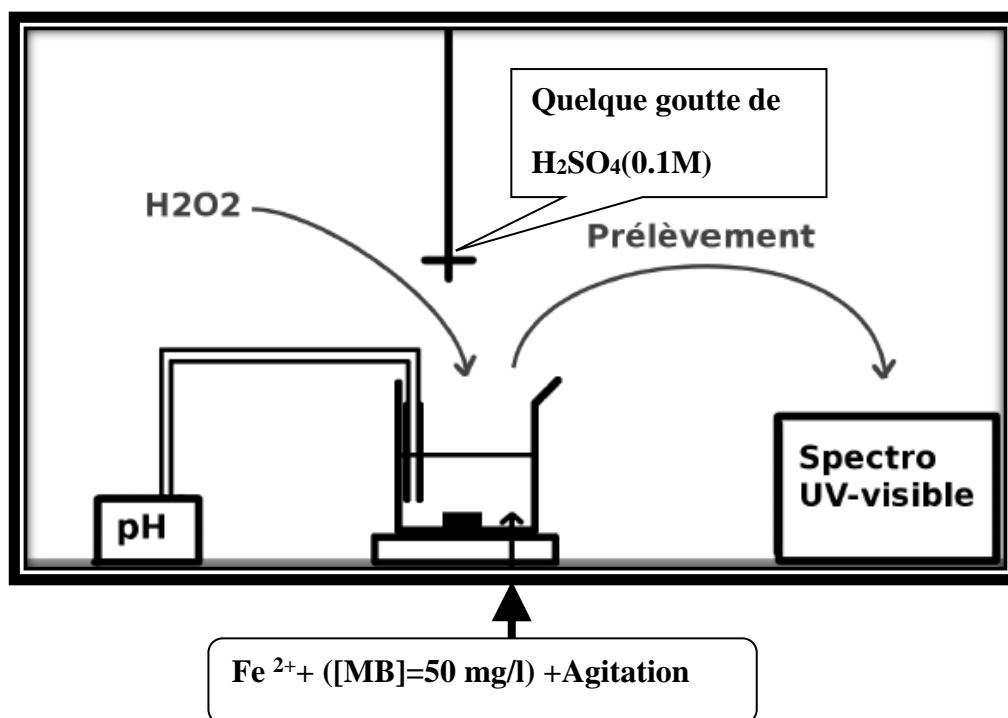


Figure IV.4 : Procédé de Fenton

#### IV.3.2. Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton :

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres tel que la concentration initiale en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant organique, le pH, la température, le rapport  $([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}])$ .

Pour une concentration initiale en colorant est une température donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du réactif de Fenton sont la concentration initiale en Fer (II), la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution.

#### IV.3.2.1.Effet du pH du milieu :

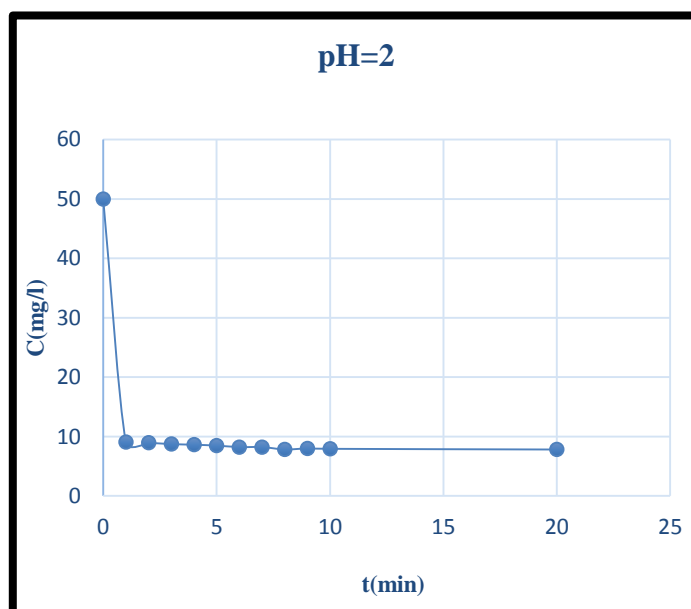
Etant donné que le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer et plus précisément du  $\text{Fe}^{2+}$ , il nous est paru nécessaire de commencer l'étude par la détermination du pH optimale pour le procédé. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein de la solution des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  suite à l'addition du  $\text{Fe}^{2+}$  sous la forme de  $(\text{Fe}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O})$ .

Les essais ont été réalisés avec une concentration en B.M de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondant à des concentrations de  $0,2$  et  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  en  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  et  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

Les expériences de Fenton se déroulent habituellement  $\text{pH} = 3$ . Nous avons refait les mêmes manipulations en considérant des pH différents :  $\text{pH} = 2$  et  $\text{pH} = 4$  et ce pour évaluer l'efficacité des procédés dans des pH différents. Les mesures de pH sont réalisées grâce à un pH-mètre Hanna étalonné en utilisant les tampons à 4 ; 7 et 10.

- **Essai 01** : les conditions opératoires  $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ m mol/l}$ .  $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$   
 $\text{pH} = 2$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante (IV.6).

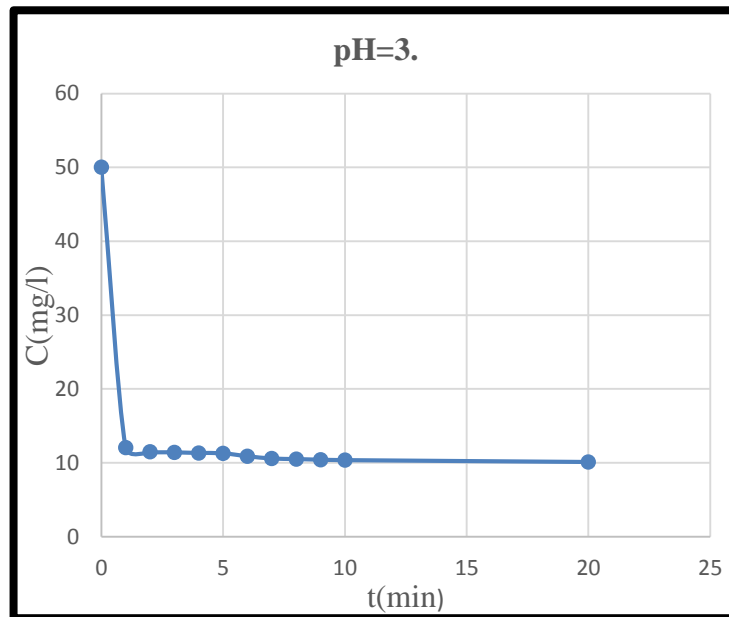


**Figure IV.5** : Effet de  $\text{pH} = 2$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

La courbe précédente représente l'évolution au cours du temps de la dégradation de bleu méthylène par le procédé de fenton à  $\text{pH} = 2$ .

Nous avons remarqué la diminution de la concentration de bleu méthylène pendant les premières minutes qui montre que la réaction de ce colorant par le réactif de Fenton est très rapide. Nous avons observé aussi qu'en peut arriver à un taux élevé de dégradation au bout de 20 minutes de traitement.

- **Essai 02** : les mêmes conditions avec la première manipulation en fixe le pH de la solution a traité à pH=3.

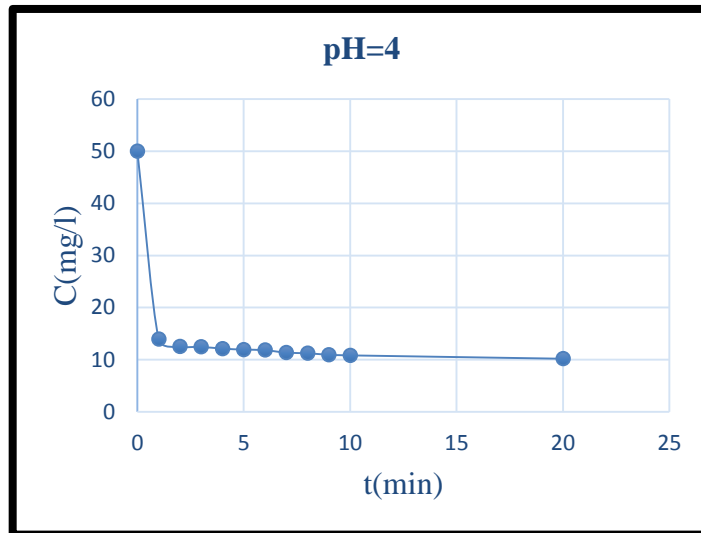


*Figure IV.6 : Effet de pH =3 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.*

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation de bleu méthylène par le procédé de fenton à pH=3.

Une diminution rapide de la concertation du bleu de méthylène durant la première minute. La décoloration est très remarquable dès la première minute et le taux de la dégradation augmente pendant les premiers 20 minutes.

- **Essai 03** : ça se passe sur les mêmes conditions en change le pH à pH=4.

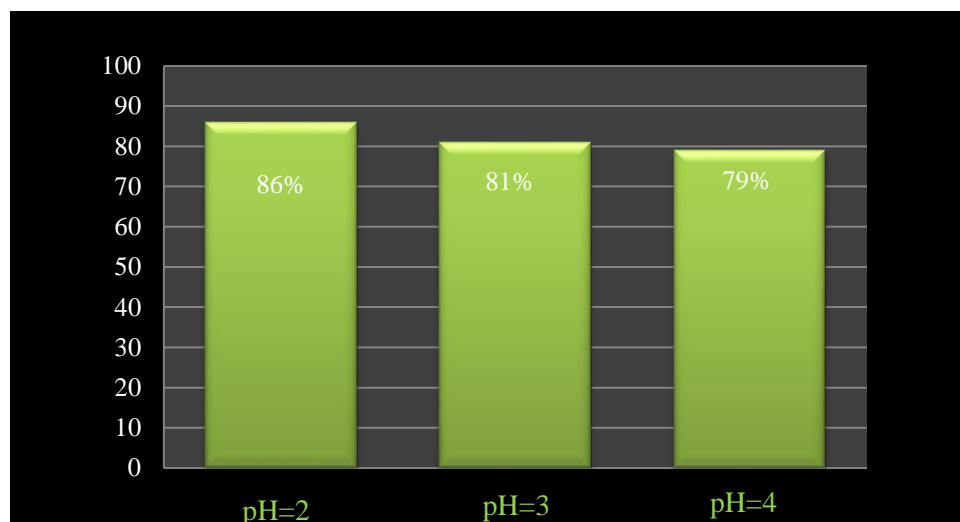


**Figure IV.7 :** Effet de pH=4 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation de bleu méthylène par le procédé de fenton à pH=4.

Nous avons remarqué la quasi-dégradation du bleu méthylène des les premières secondes du traitement par le procédé d'oxydation avancé, le procédé Fenton ou pratiquement la dégradation du bleu de méthylène atteint plus de 70% des la première minute du traitement. Ceci démontre une efficacité certaine du procédé utilisé. Nous constatons l'établissement d'un palier à partir d'un temps de traitement de 10 minutes correspondant a un rendement de près de 80%.

Sur le graphe (IV.8). Nous avons reporté les taux de rendements obtenus après un temps de traitement de 20 minutes seulement



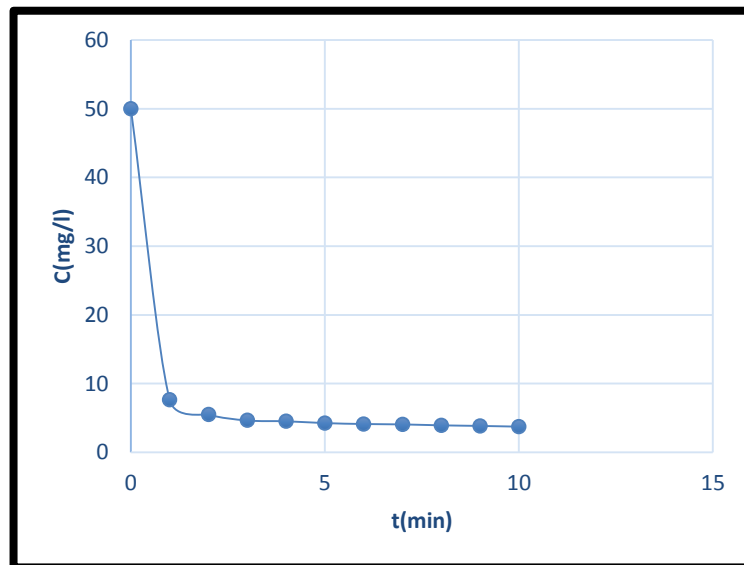
**Figure IV.8 :** Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du pH (t = 20 min).

D'après le graphe précédent, nous avons remarqué que le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton est  $\text{pH} = 2$ , avec un rendement de 86 % au bout de 20 min.

#### IV.3.2.2.Effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ :

L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R de 8 à 50 et en fixant le pH (pH du milieu) et la concentration du fer et du colorant (50 mg/L).

- **Essai 04** : les conditions opératoires  $[\text{pH}] = 2$ .  $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 8$ .



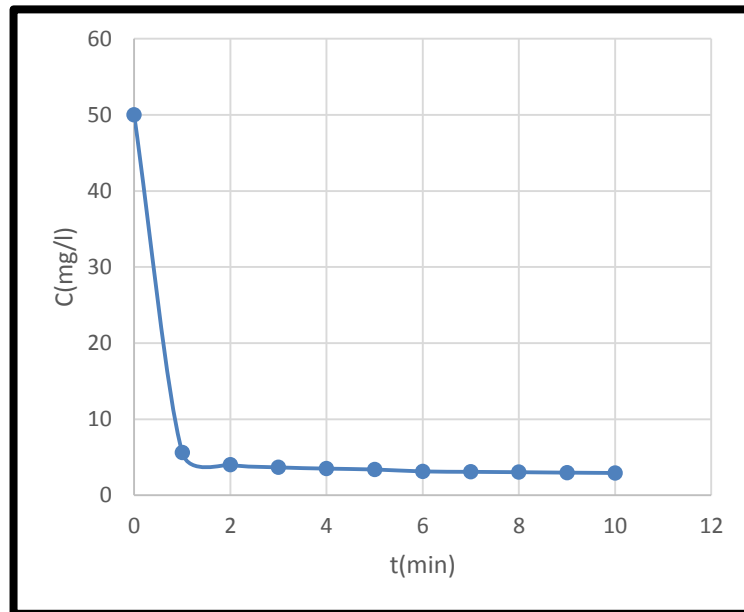
**Figure IV.9** : Effet du rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 8$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec un rapport=8.

Nous avons remarqué la décroissance de la courbe et la diminution de la concentration du bleu méthylène dans la première minute et le taux de la dégradation s'élève durant les premiers 20 Minutes.



- **Essai 5** : le rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 16$ , les conditions opératoires  $[pH]=2$ .  $[BM]=50$  mg/l.

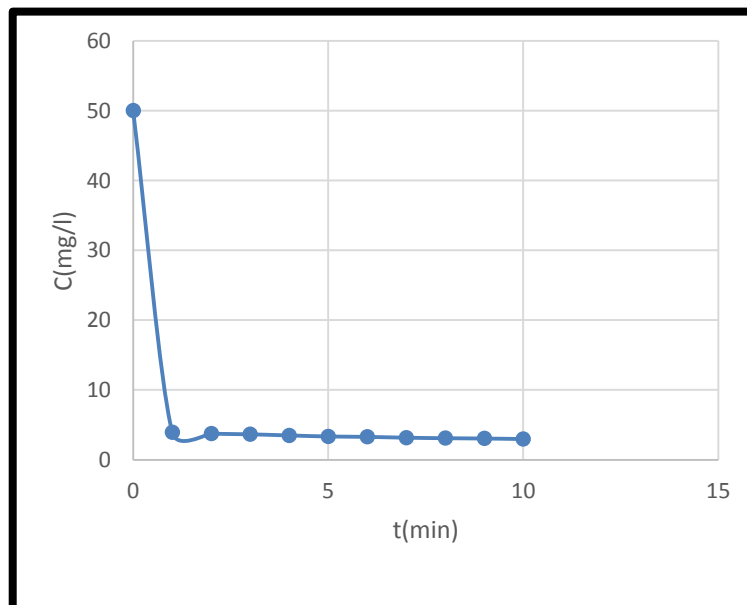


**Figure IV.10** : Effet du rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 16$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé de fenton avec un rapport=16.

La courbe est décroissante durant la première minute ; la concentration du bleu de méthylène diminue et le taux augmente pendant les premières 10 minutes.

- **Essai 6** : les mêmes conditions on change le rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 32$

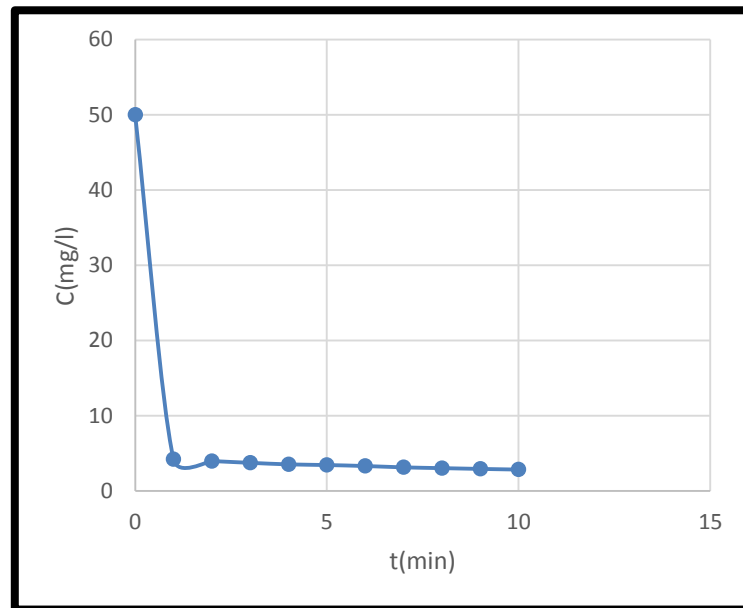


**Figure IV.11** : Effet du rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 32$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec un rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 32$ .

On remarque la décroissance de la courbe pendant la première minute et la dégradation de bleu méthylène est rapide et le taux de la dégradation s'élève durant les premiers 8 Minutes.

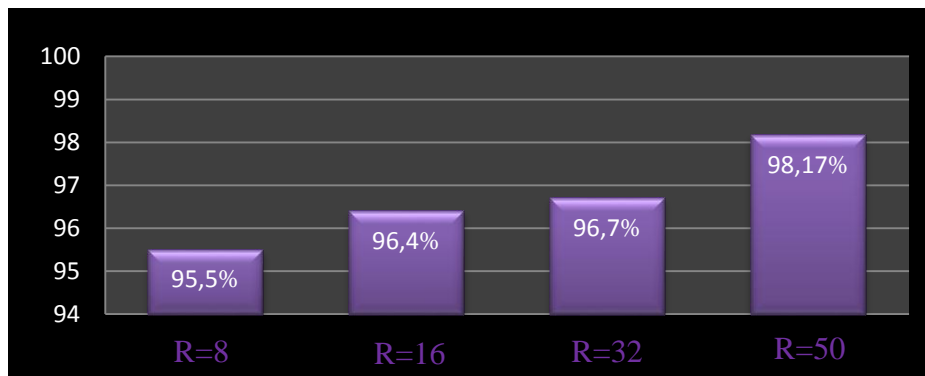
➤ **Essai 7** : les mêmes conditions on change le rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 50$ .



**Figure IV.12** : Effet du rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 50$  sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec un rapport  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 50$ .

La décroissance de la courbe pendant la première minute qui montre la dégradation du bleu méthylène est rapide et le taux est grand pendant les premières minutes.



**Figure IV.13** : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction Du rapport  $R = ([H_2O_2] / [Fe^{2+}])$ .

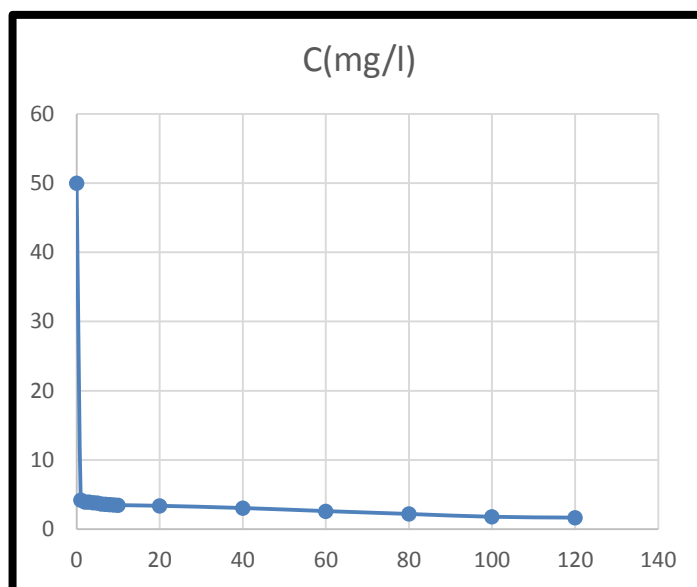
Les résultats obtenus dans les figures précédentes montrent que le rendement de dégradation du bleu de méthylène augmente de 95% à 98.17% respectivement pour les rapports 8 à 50. En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant.

#### IV.3.2.3.Effet de la concentration des ions Fe(II) :

Il a été démontré que les ions de fer sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'oxydation des polluants organiques dans le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) dû à ses critères Historiques, environnementaux et économiques.

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe (II) de [0,15 à 0.4] m mol/l.

- **Essai 8** : les conditions opératoire : pH=2, [MB]=50 mg/l, [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]=0.2m mole/l  
[Fe]=0,15m mole

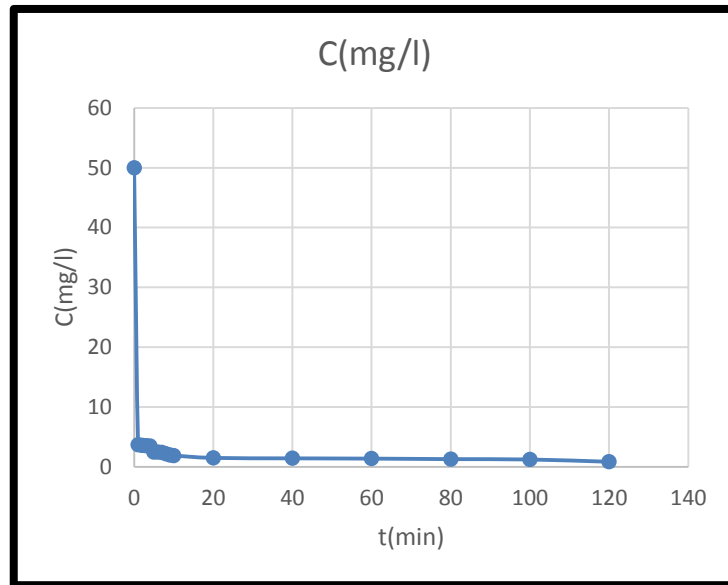


**Figure IV.14** : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le Procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec une concentration du fer =0.15 m mol/l.

Nous avons remarqué la décroissance de la courbe et la diminution de la concentration du bleu méthylène dans la première minute et le taux de la dégradation s'élève durant les premiers 20 Minutes.

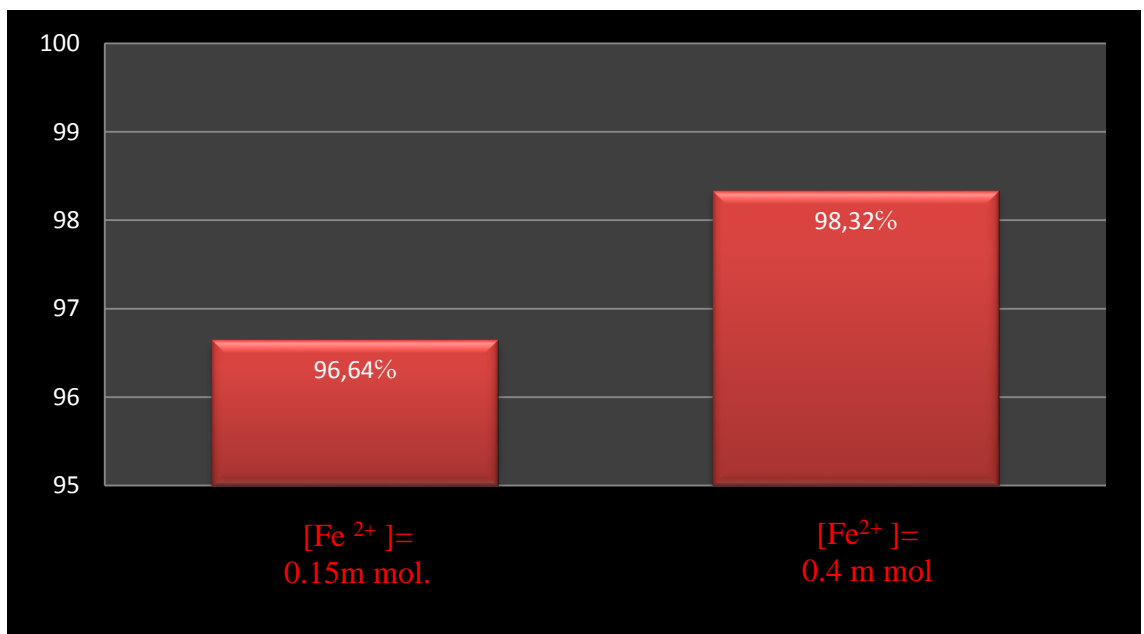
- **Essai 9** : pH=2, [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]=0.2m mole/l, [Fe]=0,4 m mole.



**Figure IV.15 :** Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de Fenton avec une concentration du fer = 0.4m mol/l.

Une diminution rapide de la concentration du bleu de méthylène durant la première minute. La décoloration est très remarquable dès la première minute et le taux de la dégradation augmente pendant les premières minutes.



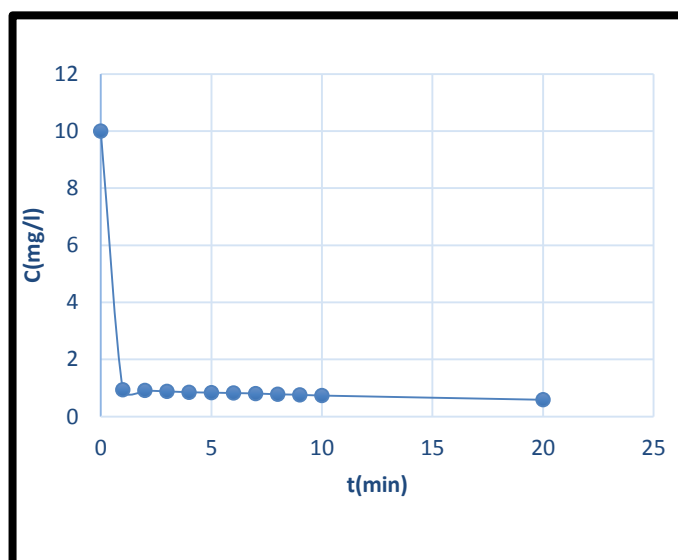
**Figure IV.16 :** Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de [Fe<sup>2+</sup>].

Le graphe résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est 0.4. m mol/l.

#### IV.3.2.4.Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB] :

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé Fenton. Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène de 10 à 50 mg/l, en fixant les autres paramètres ( $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ m. mol/l}$ ,  $\text{PH} = 2$ ,  $[H_2O_2]=0.2\text{m mol/l}$ ). Les résultats sont représentés sur les figures.

- **Essai 10** : on fixe tous les paramètres  $[H_2O_2]= [Fe^{2+}]=0.2 \text{ m mol/l}$  , $\text{pH}=2$ .on change la concentration du polluants a  $[MB]=10 \text{ mg/l}$ .

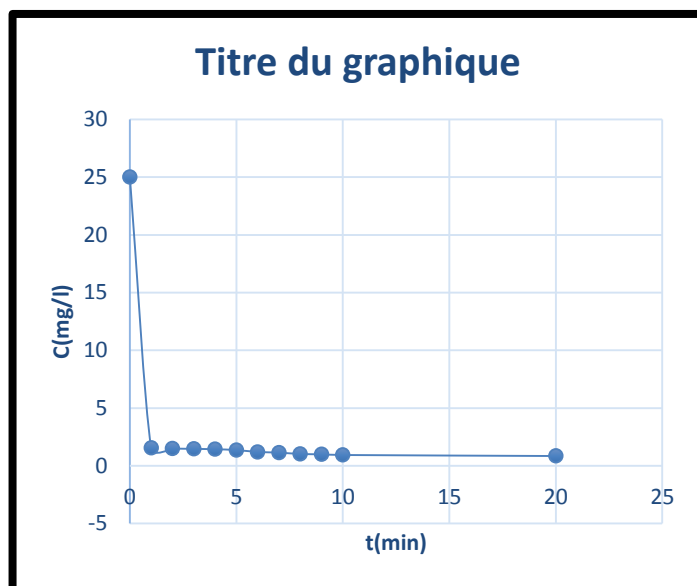


*Figure IV.17 : Effet de la concentration en MB (10mg/l) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.*

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec une concentration du  $[MB]=10\text{mg/l}$ .

Nous avons remarqué la décroissance de la courbe et la diminution de la concentration du bleu méthylène dans la première minute et le taux de la dégradation s'élève durant les premières minutes.

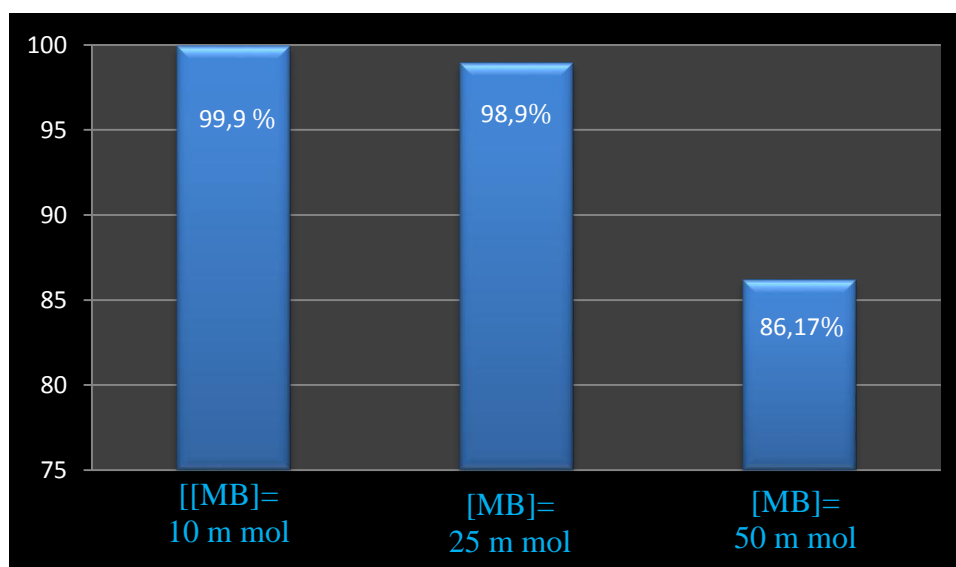
- **Essai 11** : on fait la même manipulation avec  $[MB]=25\text{mg/l}$ .



**Figure IV.18 :** Effet de la concentration en MB (25mg /l) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

Cette courbe représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de fenton avec une concentration du  $[MB]=25\text{mg/l}$ .

Une diminution rapide de la concentration du bleu de méthylène durant la première minute. La décoloration est très remarquable dès la première minute et le taux de la dégradation augmente pendant les premières minutes.



**Figure IV.19 :** Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.

Les courbes montrent clairement que la vitesse de décoloration de colorant est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la concentration initiale en colorant de  $[10-50]\text{ mg/L}$  allonge les temps de décoloration totale. Le radical

hydroxyle est l'élément principal responsable de la décoloration du colorant, sa concentration reste constante alors que celle du colorant augmente. L'augmentation de la concentration de colorant augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles.

#### **IV.4.Conclusion :**

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (MB), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par des procédés d'oxydation avancée (POA). La dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter.

Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du bleu de méthylène avec des concentrations initiales de 10 à 50mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité des procédés étudiés tel que : pH, [MB], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]......

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport R), et de fer (II) et la diminution du polluant. Un temps de 20 min a permis d'obtenir un rendement de 98%.Le pH optimal trouvé pour ce procédé est pH =2.

# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

---

La décoloration de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont Capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance de molécule étudiée et du procédé fenton. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du bleu de méthylène Avec des concentrations initiales de 1 à 50mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité de procédé étudié tel que : pH, [MB], R.....

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport R), et de fer (II).

- L'influence de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> introduite sur les cinétiques de décoloration était très importante pour R=50
- Une décoloration très rapide (dès la première minute) de colorant est observée pour un pH acide (pH=2)
- La cinétique de décoloration est très dépendante de la concentration initiale du colorant. En effet, la décoloration est plus rapide pour les solutions les moins chargées.
- Un temps de 20 min a permis d'obtenir un rendement de 98,4%.

Les résultats montrent bien la possibilité d'éliminer les colorants des eaux résiduaires en utilisant ce procédé d'oxydation avancée qui se caractérise par un rendement intéressant et une mise en œuvre assez facile.

# Annexes

## Annexes

**Tableau 1** : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=23.8C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe]=8, V=200 ml, pH=2.

t (min)	DO (665nm)	C (mg/l)	Rendement%
1	0,617	9,07	81.85
2	0,609	8,95	82.09
3	0,594	8,73	82.53
4	0,587	8,63	82.74
5	0,577	8,48	83.03
6	0,56	8,23	83.53
7	0,56	8,23	83.53
8	0,533	7,83	84.32
9	0,544	8	84.00
10	0,54	7,94	84.12
20	0,532	7,82	84.35
40	0,53	7,79	84.41
60	0,52	7,64	84.71
80	0,491	7,22	85.56
100	0,476	7	86.00
120	0,47	6,91	86.18

**Tableau 2** : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=23.8C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe]=8, V=200 ml, pH=3

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,82	12,06	75,88
2	0,78	11,47	77,06
3	0,776	11,41	77,18
4	0,77	11,32	77,35
5	0,767	11,27	77,44
6	0,74	10,88	78,24
7	0,719	10,57	78,85
8	0,714	10,5	79,00
9	0,708	10,41	79,18
10	0,704	10,35	79,29
20	0,687	10,10	79,79
40	0,667	9,80	80,38
60	0,66	9,70	80,59
80	0,65	9,55	80,88
100	0,63	9,26	81,47
120	0,628	9,23	81,53

## Annexes

**Tableau 3 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=23.8C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe]=8, V=200 ml, pH=4.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,95	13,97	72,06
2	0,852	12,52	74,94
3	0,847	12,45	75,09
4	0,825	12,13	75,74
5	0,812	11,941	76,12
6	0,805	11,83	76,32
7	0,772	11,35	77,29
8	0,765	11,25	77,50
9	0,744	10,94	78,12
10	0,737	10,83	78,32
20	0,693	10,19	79,62
40	0,676	9,94	80,12
60	0,668	9,82	80,35
80	0,66	9,70	80,59
100	0,645	9,48	81,03
120	0,64	9,41	81,18

**Tableau 4 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.6C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]=8, V=200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,518	7,617	84,76
2	0,372	5,47	89,06
3	0,315	4,63	90,74
4	0,307	4,51	90,97
5	0,289	4,25	91,50
6	0,28	4,11	91,76
7	0,276	4,05	91,88
8	0,267	3,92	92,15
9	0,261	3,83	92,32
10	0,254	3,73	92,53
20	0,235	3,45	93,09
40	0,21	3,08	93,82
60	0,206	3,02	93,94
80	0,195	2,86	94,26
100	0,164	2,41	95,18
120	0,153	2,25	95,50

## Annexes

**Tableau 5 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.6C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]=16, V=200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,382	5,61	88,76
2	0,272	4	92,00
3	0,249	3,66	92,68
4	0,238	3,5	93,00
5	0,23	3,38	93,24
6	0,213	3,13	93,74
7	0,209	3,07	93,85
8	0,206	3,02	93,94
9	0,202	2,97	94,06
10	0,199	2,92	94,15
20	0,185	2,72	94,56
40	0,177	2,60	94,79
60	0,167	2,45	95,09
80	0,158	2,32	95,35
100	0,148	2,17	95,65
120	0,121	1,77	96,44

**Tableau 6 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.6C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]=32, V=200 ml, pH=2

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,268	3,94	92,12
2	0,254	3,73	92,53
3	0,248	3,64	92,71
4	0,237	3,48	93,03
5	0,227	3,33	93,32
6	0,223	3,27	93,44
7	0,215	3,16	93,68
8	0,21	3,08	93,82
9	0,207	3,04	93,91
10	0,202	2,97	94,06
20	0,196	2,88	94,24
40	0,182	2,67	94,65
60	0,168	2,47	95,06
80	0,147	2,16	95,68
100	0,139	2,04	95,91
120	0,112	1,64	96,71

## Annexes

**Tableau 7 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.6C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]=50, V=200 ml, pH=2

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,287	4,22	91,56
2	0,271	3,98	92,03
3	0,255	3,75	92,50
4	0,241	3,54	92,91
5	0,235	3,45	93,09
6	0,226	3,32	93,35
7	0,214	3,14	93,71
8	0,207	3,04	93,91
9	0,2	2,94	94,12
10	0,194	2,85	94,29
20	0,182	2,67	94,65
40	0,163	2,39	95,21
60	0,146	2,14	95,71
80	0,13	1,91	96,18
100	0,114	1,67	96,65
120	0,096	1,41	97,18

**Tableau 8 :** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.9C°  
[Fe]=0.15 m moles, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0.2 m mole, V =200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,287	4,22	91,56
2	0,269	3,95	92,09
3	0,267	3,92	92,15
4	0,263	3,86	92,26
5	0,258	3,79	92,41
6	0,249	3,66	92,68
7	0,246	3,61	92,76
8	0,243	3,57	92,85
9	0,239	3,51	92,97
10	0,236	3,47	93,06
20	0,23	3,38	93,24
40	0,208	3,05	93,88
60	0,178	2,61	94,76
80	0,15	2,20	95,59
100	0,122	1,79	96,41
120	0,114	1,67	96,65

## Annexes

**Tableau 9** : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=50mg/l, T=25.9C°  
[Fe]=0.4 m mole, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0.2m mole, V =200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,249	3,66	92,68
2	0,241	3,54	92,91
3	0,239	3,51	92,97
4	0,237	3,48	93,03
5	0,167	2,45	95,09
6	0,165	2,42	95,15
7	0,164	2,41	95,18
8	0,149	2,19	95,62
9	0,132	1,94	96,12
10	0,128	1,88	96,24
20	0,101	1,48	97,03
40	0,096	1,41	97,18
60	0,093	1,36	97,26
80	0,087	1,27	97,44
100	0,083	1,22	97,56
120	0,057	0,83	98,32

**Tableau 10** : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=10mg/l, T=24.7C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]=8, V=200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,064	0,94	90,59
2	0,062	0,91	90,88
3	0,06	0,88	91,18
4	0,058	0,85	91,47
5	0,057	0,83	91,62
6	0,056	0,82	91,76
7	0,055	0,80	91,91
8	0,053	0,77	92,21
9	0,052	0,76	92,35
10	0,05	0,73	92,65
20	0,045	0,66	94,12
40	0,037	0,54	94,56
60	0,036	0,52	94,71
80	0,033	0,48	95,15
100	0,029	0,42	95,74
120	0,027	0,39	96,03

## Annexes

---

**Tableau 11** : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton [MB]=25mg/l, T=24.7C°  
R= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe]=8, V=200 ml, pH=2.

t (min)	DO	C (mg/l)	Rendement%
1	0,105	1,54	93,82
2	0,102	1,5	94,00
3	0,1	1,47	94,12
4	0,098	1,44	94,24
5	0,093	1,36	94,53
6	0,082	1,20	95,18
7	0,078	1,14	95,41
8	0,07	1,02	95,88
9	0,068	1	96,00
10	0,064	0,94	96,24
20	0,058	0,85	96,59
40	0,053	0,77	96,88
60	0,05	0,73	97,06
80	0,044	0,64	97,41
100	0,041	0,60	97,59
120	0,04	0,58	97,65



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **ABOUZAID A., (2001).** Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, « Université Chouaib Doukkali, Maroc »
- [2] **Aliouche Siham ;(2007)** .étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux .Thèse magister. « Université mentouri Constantine ».
- [3].**Alounia Najete (2009)** dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister. « Université de badji mokhtari annaba »
- [4].**BAGHRICHE O., (2005).**Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, « Université mentouri Constantine. »
- [5].**BEN AISSA AKILA. (2012).** étude de dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. « Université mentouri Constantine »
- [6].**BENAMARAOU FOUZIA (2014).** Elimination des colorants cationique par charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse magister « Université Farhat Abbas setif »
- [7].**BEN SOMAMN (2011).**dépollution des eaux usées sur un support naturel. Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [8].**BOUAFIA Souad, (2010).** Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse « Université PARIS-EST. »
- [9].**CHEBLI Derradji (2012).** Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat. « Université farhat Abbas »
- [10]-**CHIMISTE (2012).**article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.
- [11]-**Fatima Zahra SAIDI (2013).**Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée .Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [12]- **Filipa Aleksandrova Velichkova(2014)** .Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat.  
« Université de Toulouse »

- [13]- **François ZAVISKA**. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. « Université du Québec »
- [14]-**GAFFOUR Hafida**. (2011).Élimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »
- [15]-**HALIMA CHENINI**. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine »
- [16]-**IBOUKHOULEF HAMIDA**. (2014).traitement des margines des huileries d'olive par procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton ( $H_2O_2/CU$ ).
- [17]-**KHELFAOUI AMEL** (2012).étude expérimental de l'élimination de polluants organique et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels : application aux eaux d'orange et banane. thèse Doctorat « Université de mouloud mameri tizi ouzou »
- [18]. **K. Mehdjoubi, M. Belmimouni**, (2010)« Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités» , Thèse Doctorat.
- [19] **Lamri Naidji** (2010) « élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », thèse Magister.
- [20].**LARBI FATMA** (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduares textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. « Université d'oron es-senia »
- [21].**LEMLIKCHI WAHIBA**(2012).élimination de la pollution des eaux industrielles par différentsprocédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse doctorat. « Université de mouloud mameri tizi ouzou »
- [22]**M.WAEAL ABOUSSAUD**. (2014). Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'oxydation d'eaux usées pétrochimique. . Thèse doctorat.
- [23]**MANHAL ABOUZLAM**(2014). Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse doctorat « Université de poitiers »
- [24].**MEHEMET A.OTURA. NIHAL OTURAN et JEAN-JACQUES AARON**. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. Article.
- [25].**MENANA HADDOU** (2010).dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédé d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé fenton ; photo-fenton et photo catalyse. . Thèse doctorat. « Université Toulouse III - Paul Sabatier »

[26] **Merouni Djillali Redha(2011)** « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem »

[27] **NAIT MERZOUG NESRINE (2014)**. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de pollution organiques. thèse magister « Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras »

[28] **P. Arnauld**. Cours de chimie organique. 15<sup>ème</sup> édition. Dunod éditeur (1990).

[29]**SAMIHA HAMMAMI (2008)** .Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris »

[30]**SOUHILA TRABELSi (2012)**. Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir".these doctorat « Université de paris ».

[31] **ZAWLOTSKI GHIVARCH (2004)** « .traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton »Application à la minéralisation des colorants synthétique » thèse de doctorat

[32].**ZAKARIA REDOUAN SALAH**. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université mentouri Constantine »

[33]. **ZIDANI LEILA** .étude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photo catalyse –comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. thèse magistère « Université de batna »

[34]. [www.érudit.com](http://www.érudit.com).

### **Résumé :**

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement.

Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée (POA) suivants : Fenton, sous l'influence de plusieurs paramètres (pH, [MB], rapport R, ...). La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et le meilleur résultat est obtenu par le procédé photo-Fenton avec un taux de dégradation de 100% à un temps très court.

**Mots clés:** Bleu de méthylène, POA, polluant organique, dégradation,

### **Abstract:**

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

This work consists in the elimination of methylene blue by the advanced oxidation processes

(AOPs) following:, Fenton, under the influence of several parameters (pH, [MB], ratio R, ...). The degradation of this substance was followed by UV/Visible spectrophotometer, and the best result is obtained by the photo-Fenton process with a rate of degradation of 98% at a very short time.

**Keywords:** Methylene blue, AOPs, organic pollutant, degradation.

### **ملخص :**

أزرق الميثيلان هو ملون أيوني موجب، يستعمل في مجال الطب كمطهر، وفي مجالات أخرى مثل : البيولوجي، الكيمياء، النسيج... الخ. يتواجد هذا الملوث في الطبيعة بسبب النفايات السائلة للمصانع بحيث يؤثر بشكل مباشر على الأحياء المحيط.

يتمحور هذا العمل حول كيفية إزالة أزرق الميثيلان بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة تحت تأثير عدة عوامل منها: تركيز الملوث، نسبة، تركيز الوسيط... الخ. تتبع تحلل هذه المادة بواسطة التحليل الطيفي، و وجد أن أحسن عملية هي، فوطوفانطون بنسبة 98% في وقت جد قصير.

**كلمات مفتاح:** أزرق الميثيلان، عمليات الأكسدة المتقدمة، الملوث العضوي، التحلل.