

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



Mémoire

Présenté par

SELLAMI ESSAIAH Amelle
RENAK Wassilia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Science et Génie de l'Environnement

Spécialité : Génie de l'Environnement

Dégradation du Triphénylméthane par les procédés Fenton et Photo-Fenton

Soutenu le 25 /10 / 2018

Devant le jury composé de :

M ^{me} A. ZAABAR	MCB	UAMO, Bouira	Présidente
M ^r F. AOIJIT	MAA	UAMO, Bouira	Examineur
M ^{me} L. MANSOURI	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^r H. LOUNICI	Professeur	UAMO, Bouira	Encadreur
M ^{elle} A. FEKIR	Doctorante	UAMO, BOUIRA	Co-promotrice

Remerciements

Louange tout d'abord à Dieu qui nous a donné la force pour terminer ce modeste travail.

Pour nos très chers parents qui nous ont encouragés pendant toute notre période de travail.

Nous tenons à remercier vivement notre cher promoteur Mr LOUNICI. HAKIM pour le soutien et l'orientation qu'il nous a apporté dans la réalisation de ce travail. Et notre chère Co-promotrice M^{lle} FEKIR, A

Nous remercions toutes l'équipe de laboratoire du Génie des procédés.

Tous les enseignants (es) du département de génie de procédé.

*Nous voudrions aussi remercier tous les membres de jury,
M^{me} ZAABAR, A. maitre de conférences B à U-A-M-O-B
M^{me} MANSOURI.L. Maitre- assistante à U-A-M-O-B
Mr AOUIJIT. F. Maitre-assistant à U-A-M-O-B*

*A toute la promotion de master 2 génie de l'environnement
2017/2018*

Sans oublier toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Amelle Et Wassilia

Introduction :

La protection de notre environnement implique une maîtrise de la réduction des polluants générés par l'activité anthropique et notamment industrielle. Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, et les rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à sélectionner des techniques de dépollution et parmi ces techniques, on dénote les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH° qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tel que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 .

Les POAs incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton), des procédés photochimiques : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ (photo catalyse homogène ou photo-Fenton), ainsi que des procédés d'oxydation en phase hétérogène : photo catalyse (TiO_2/UVA) ou sono catalyse.

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu des radicaux hydroxyles très réactives et très oxydants, qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'à la minéralisation totale (transformation en CO_2 et H_2O et hétéroatomes). L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée sur la décoloration des colorants triphénylméthanes très utilisés en industrie textile et dans notre cas on s'est intéressé au violet de gentiane qui sera traité par les procédés de Fenton et photo-Fenton.

Le mémoire présenté est composé de quatre parties. En premier lieu un aperçu général sur les colorants ainsi que sur leur utilisation et applications des colorants dans l'industrie. Le danger rejets textiles étant donné qu'ils sont connus comme des produits réfractaires et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature est également abordé. En second lieu une attention bien particulière a été donnée aux procédés d'oxydation avancée, leur description et leur principe de fonctionnement. Dans ce chapitre nous nous concentrons particulièrement sur les procédés de Fenton et de photo-Fenton, ainsi que sur les propriétés et réactivité du radical hydroxyle. Le troisième chapitre aborde les matériel et méthodes employés dans cette étude. Une description précise des produits et des dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude est donnée dans cette partie du mémoire. Le quatrième chapitre est dédié aux résultats et discussion avec une exploitation des résultats obtenus pour les cinétiques de décoloration de nos colorants et montrer l'intérêt d'appliquer exclusivement les POAs comme

prétraitement dans le but de modifier la structure chimique des contaminants pour les transformer en substance intermédiaires biodégradables. Enfin ce mémoire est clôturé par une conclusion qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

A decorative border of repeating floral motifs surrounds the text.

Dédicaces

A mes chers parents

A l'être le plus cher de ma vie mon mari SLIMANE

A mes très chers petits NOUR et AMINE

A mes chères sœurs et mes frères

A toute la famille

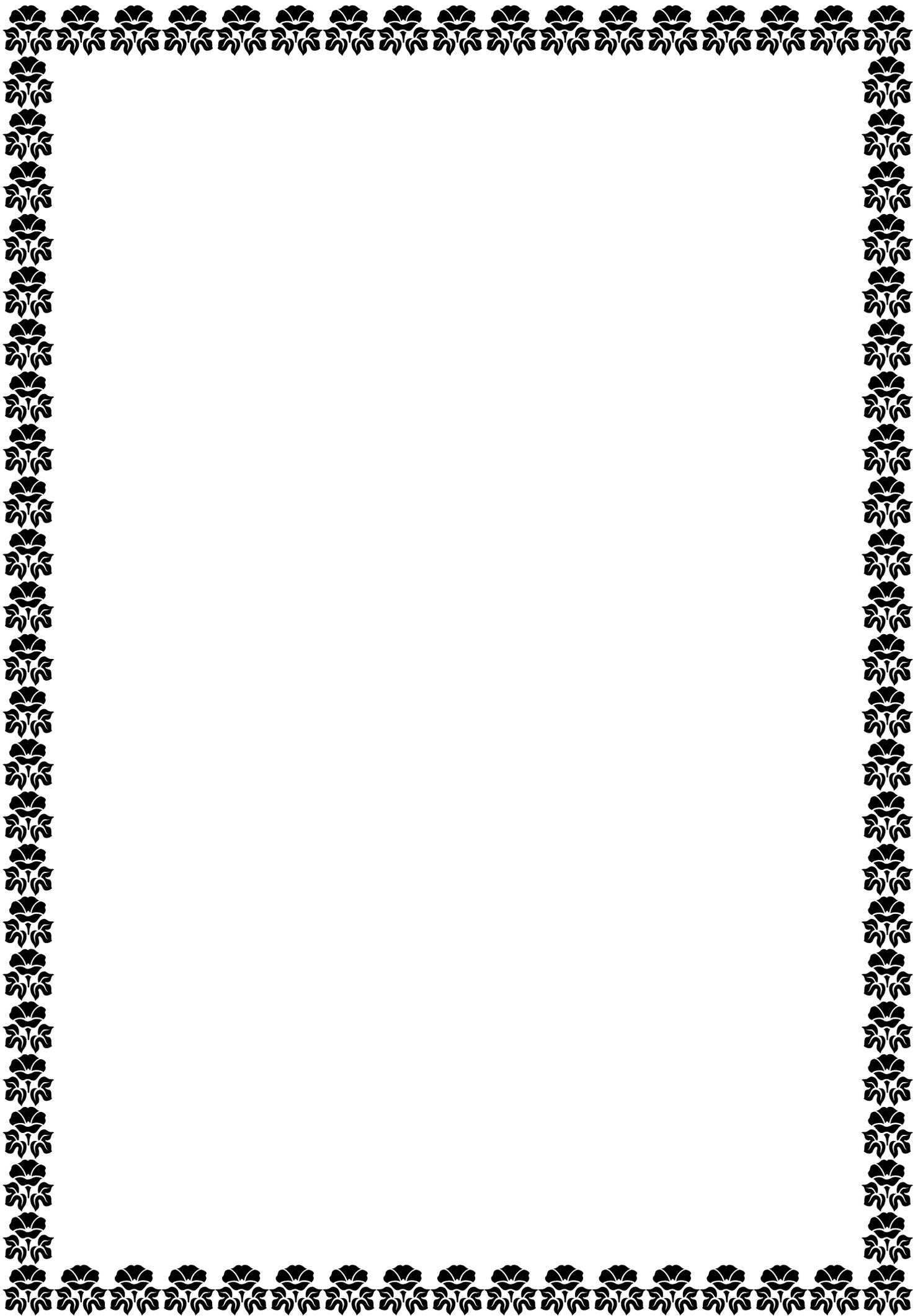
A tous ceux qui me sont chers

A toute la promotion de master 2 génie de l'environnement

2017/2018 surtout WISSEM

A ma collègue WASSILIA

AMELLE



Dédicaces

*Je dédie ce mémoire à mon cher père et ma chère mère aussi
mes tante mes oncles, mes sœurs et mon frère khaléf et mon
bon frère Mourad avec sa fille Sandra et axel elyane*

*Un spécial remerciement pour monsieur Lounici Hakim
mon promoteur qui m'a aidé encadré et participer pour
donner le meilleure pour ce mémoire
et pour finir je remercie Amelle ma collègue et bien sur
toutes mes amis et toute la promotion de master 2 génie de
l'environnement*

Wassilia

○ Liste des Abréviations et symboles

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
A	Absorbance
C	la concentration de l'espèce absorbante
C ₀	la concentration initiale du VG
C _t	la concentration du VG à l'instant (t)
DCO	La demande chimique en oxygène
e ⁻	électron
E ⁰	Potentiel d'oxydoréduction
ENH	Electrode normale à hydrogène
Eq	Equation de la réaction
Fe ⁺²	fer ferreux
Fe ⁺³	fer ferrique
FeSO ₄ , 7H ₂ O	Sulfate de fer
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HO•	Radicaux hydroxyle
I	intensité de la lumière transmise
I ₀	intensité initiale de la lumière traversée
I ₀ /I	est le rapport de la transmission
K	est le coefficient d'absorption
K _{app}	constante apparente de vitesse d'oxydation
l	est le trajet optique
NaOH	Hydroxyde de sodium
pH	Potentiel d'Hydrogène
POA	Procédé d'oxydation avancée
R	rendement de dégradation de VG
SPC	Sous produits de chloration
T	température
THM	trihalométhanés
UV	Ultra violet
VG	Violet de gentiane
λ _{max}	Longueur d'onde maximale
ε _λ	le coefficient d'extinction molaire

<i>Unité</i>	<i>Signification</i>
⁰ C	Degré Celsius
nm	nanomètre
KHz	kilohertz
mM	milli mol
S	second
min	minute
mg	milligramme
L	litre
g	gramme
cm	centimètre
mW	milliwatt
kJ	kilo joule
V	voltes
⁰ K	Kelvin

Liste des figures

Figure (I.1) : la structure de colorant azoïque.....	5
Figure (I.2) : Structure de colorant de cuve.....	8
Figure (I.3) : Structure de colorant réactifs	8
Figure (I.4) : Structure de colorant direct.....	9
Figure (I.5) : Structure de colorant à mordants.....	9
Figure (I.6) : Structure de colorant dispersé.....	9
Figure (II.1) :Caractéristiques du radical OH°	14
Figure (II.2) : Les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photo catalyse.....	21
Figure (II.3) : Formation de radicaux hydroxyle et super oxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyles.....	22
Figure (III.1) : Dispositif expérimental du procédé Fenton.....	31
Figure (III.2) : Dispositif expérimental du procédé photo- Fenton.....	32
Figure (IV.1) : détermination de (λ_{max}) l'absorbance maximale.....	34
Figure(IV.2) :Les solutions pour la courbe d'étalonnage.....	35
Figure (IV.3) : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de VG par UV /visible.....	36
Figure (IV.4) : le rendement de la dégradation du VG pour de différent pH en Fonction de temps lors de traitement par le procédé de Fenton	38
Figure (IV.5) : Cinétique de dégradation du VG pour des différents pH en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton.....	39
Figure (IV.6) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différent pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton.....	39
Figure(IV.7): le rendement de dégradation du VG à différent concentration du polluant par procédé Fenton.....	41
Figure (IV.8) : cinétique de dégradation du VG pour de différent concentration de VG en fonction de temps lors traitement par procédé Fenton.....	42
Figure (IV.9) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG de différente concentration de VG en fonction de temps lors du traitement par procédé Fenton.....	42
Figure(IV.10) : le rendement de la dégradation du VG pour de différents rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en Fonction de temps lors de traitement par le procédé de Fenton.....	44
Figure (IV.11) : cinétique de dégradation du VG pour de différent $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton.....	44
Figure (IV.12) : les constantes cinétique apparentes de dégradation du VG pour de différents rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton.....	45
Figure (IV.13) : le rendement de la dégradation du VG pour de différent concentration de Fer en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton.....	46
Figure (IV.14) : cinétique de dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton.....	47
Figure (IV.15) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton.....	47
Figure (IV.16) : le rendement de la dégradation du VG pour de différent pH en Fonction de	

temps lors de traitement par le procédé de Photo- Fenton.....	49
Figure (IV.17) : Cinétique de dégradation du VG pour des différents pH en fonction du temps lors de traitement par procédé Photo- Fenton.....	50
Figure(IV.18) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différent ph en fonction du temps lors du traitement par procédé photo-fenton.....	50
Figure (IV.19) : le rendement de la dégradation du VG pour des différentes concentration en fonction de temps lors de traitement par le procédé de Photo- Fenton.....	52
Figure (IV.20) : cinétique de dégradation du VG pour de différentes concentrations En fonction de temps lors traitement par procédé Photo- Fenton.....	52
Figure (IV.21) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG de différente concentration en fonction de temps lors du traitement par procédé Photo- Fenton.....	53
Figure (IV. 22): le rendement de la dégradation du VG pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ en Fonction de temps lors de traitement par le procédé de Photo- Fenton.....	54
Figure(IV.23) : cinétique de dégradation du VG pour de différent $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Photo- Fenton.....	55
Figure (IV. 24): détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du VG pour de différents rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors de traitement par procédé Photo- Fenton.....	55
Figure (IV. 25) : le rendement de la dégradation du VG pour De différent concentration de Fer par procédé Photo-Fenton	57
Figure (IV. 26) : cinétique de dégradation du VG pour de différent concentration de Fer en fonction du temps lors traitement par procédé Photo-Fenton.....	58
Figure (IV. 27) : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors de traitement par procédé Photo-Fenton.....	58
Figure. IV. 28. Influence du pH sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30.....	62
Figure. IV. 29. Influence du la teneur en Fe^{2+} sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30.....	63
Figure. IV. 30. Influence du la charge en polluant sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30.....	63
Figure. IV. 31. Influence du la charge en polluant sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30.....	64

Liste des tableaux

Tableau (I. 1): Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	4
Tableau (II.1) : potentiel d'oxydoréduction (0E)	13
Tableau (II.2) : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux OH° par des minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	15
Tableau(II-3): l'avantage et inconvénients des techniques d'oxydation avancées	27
Tableau (III.1): les propriétés physico- chimique de colorant violet de Gentiane.....	29
Tableau (IV.1): Valeur d'absorbance en fonction de la concentration à $\lambda_{max}=590$	36
Tableau (IV .2): Rendement de dégradation du VG par le procédé Fenton à différents pH..	40
Tableau (IV.3): rendement de dégradation du VG par procédé Fenton en fonction du temps.....	42
Tableau (IV.4): le rendement de dégradation du VG à différent concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction de temps lors par le procédé de Fenton.....	44
Tableau (IV.5): Rendement de dégradation du VG par le procédé Fenton en fonction du la concentration de Fer lors traitement par procédé fenton.....	46
Tableau (IV .6): les différentes constantes cinétiques apparentes en fonction de pH l ; .[VG].[Fer] et le rapport	50
Tableau (IV.7): le rendement de dégradation de VG par le procédé de photo-fenton en fonction de pH.....	52
Tableau (IV.8): rendement de dégradation du VG par procédé photo- fenton à différents concentration du polluant.....	54
Tableau (IV.9): le rendement de dégradation du VG par le procédé de photo-fenton en fonction de différente concentration de peroxyde d'hydrogène.....	56
Tableau (IV.10): Rendement de dégradation du VG par le procédé Fenton en fonction du la concentration de Fer par procédé photo-fenton.....	58
Tableau (IV .11) : Les différentes constantes cinétiques en fonction de la, $[Fe^{+2}]$, [VG], le rapport $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ et pH.....	61

Sommaire

CHAPITRE I : synthés bibliographie

Généralités sur les colorants

I.1 Historique des colorants.....	3
I.2. Définitions	3
I.3. Utilisation et applications des colorants.....	4
I.4. Classification des colorants.....	5
I.4 .1 Classification chimiques	5
I.4 .2. Classification Tinctoriale.....	5
I.5. Toxicité des triphénylméthanés	10
I.6. Le danger des rejets textiles	10
I.6.1. Les dangers évidents	10
I.6.2. Les dangers à long terme.....	11

CHAPITRE II : Procédés d'oxydation avancé

II .1. Introduction	14
II .2. Radicaux hydroxyles (OH°)	15
II .2 .1. Cinétique de réaction des radicaux OH°	16
II .2 .2. Mécanismes de dégradation.....	17
II. 3. Les différents procédés d'oxydation avancée	18
II .3 .1. Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène.....	18
II .3 .1 .1. Ozonation.....	18
II .3 .1 .2. Péroxonation.....	19
II .3 .1 .2. Procédé FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	20
II .3 .2. Procédé photochimique homogène UV.....	20
II .3 .2 .1 Photodissociation directe(UV).....	20
II .3 .2 .2. La photolyse de l'ozone (O_3/UV)	21
II .3 .2 .3. Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	21
II .3 .2 .4. Photo- Fenton.....	22
II .3 .3. Photo catalyse hétérogène avec TiO_2	23
II .3 .4. Sono lyse (irradiation par les ultrasons)	25
II .3 .5. Les procédés électrochimique.....	26
II .3 .5.1. Electrochimie directe : oxydation anodique.....	26
II.3.5.2: Electrochimie indirecte: Procédé électro-Fenton	27

II.4: Facteurs influençant l'efficacité du procédé fenton.....	27
II.4.1: pH.	28
II.4.2: La température	28
II.4.3: la concentration du catalyseur	29
II.4.4: Du rapport des réactifs [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	29
II.4.5: Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de fenton	29
II.5. Quelques avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées.....	30

CHAPITRE III : Méthodes et matériels

III.1. Introduction	32
III. 2.Colorant étudié.....	32
III.3. Réactifs.....	33
III.4. Modes opératoires.....	33
III.4.1.Préparation des solutions.....	33
III.4.2.Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton.....	33
III.4.3.Démarche expérimentale pour le procédé de photo-Fenton.....	34
III.4.4. Dispositif expérimental.....	34
III.5.Technique d'analyses utilisées	34
III.5.1. Analyse spectrophométrique UV-visible.....	34
III .5-2- PH Mètre	36

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	34
IV.2. Détermination de λ_{\max}	34
IV. 3. Courbe d'étalonnage	35
IV.4. Étude des effets de certains paramètres sur l'efficacité de procédé Fenton.....	37
IV.4.1. Effet du pH du milieu.....	37
IV.4.2. Effet de la charge du colorants	40
IV.4. 3.Effet des concentrations de peroxyde d'hydrogéné.....	42
IV.4. 3.Effet de la concentration de Fer.....	44
IV.4.5 Etude la cinétique de la décoloration	46
IV.5. Étude des effets de certains paramètres sur l'efficacité de procédé Photo-Fenton.....	51
IV.5.1. Effet du pH du milieu	51

IV.5.2. Effet des concentrations des colorants	53
IV.5. 3. Effet des concentrations de peroxyde d'hydrogéné	54
IV.5. 3.Effet de la concentration de Fer.....	57
IV.5.5 Etude la cinétique de la décoloration.....	58
IV.6. Comparaison entre les procédés Fenton et Photo Fenton.....	62
Conclusion	65
Références bibliographiques	

I.1 Historique des colorants :

Les colorants synthétiques sont apparus en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu le premier colorant synthétique qu'il appela « mauve » (Aniline, colorant basique) [1]. Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production. 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. Finalement, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels dès le début du 20^{ème} siècle [2]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le couleur index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7).

I.2. Définitions :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Le tableau (I.1) présente les groupements chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. [4].

Tableau (I.1): Principaux groupes chromophores et auxochromes, classes par intensité décroissante. [4 à 7]

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Methylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Dimethylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Methine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azomethine (-CH=NH)	Iodi (I-) \
Azomethine N substituée (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N OU -N - N-) $\begin{array}{c} \text{I} \quad \backslash / \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Chloro (Cl-)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre un certain nombre de critères [8]

- ❖ Résistance à l'abrasion,
- ❖ Stabilité photolytique des couleurs,
- ❖ Résistance à l'oxydation chimique (notamment des

I.3. Utilisation et applications des colorants :

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [9]:

- ❖ L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...),
- ❖ L'industrie de matières plastiques (pigments),
- ❖ L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- ❖ L'industrie pharmaceutique (colorants),
- ❖ L'industrie des cosmétiques,
- ❖ L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- ❖ Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- ❖ L'imprimerie (encre, papier)

I.4. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être rangés dans différentes catégories selon des classifications chimique ou tinctoriale. La classification chimique est basée sur la structure chimique du colorant, plus précisément, elle tient compte de la nature de son groupement chromophore [10], alors que la classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de colorant qui dépend à son tour du groupe auxochrome

I.4 .1 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature de chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes

I.4 .1 .1. 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.

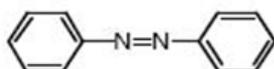


Figure I.1. la structure de colorant azoïque

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 [11,12]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: Les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les Azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [12]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [10].

I.4 .1 .2. Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. [13]. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [14].

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. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille exposent [15].

I.4 .1 .3. 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 hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [16-17].

I.4 .1.4. Les colorantes xanthines :

Les colorantes xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [18,19].

I.4 .1.5. 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 quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [20 ,21].

I.4 .1.6. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [22]

I.4 .1 .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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [23]

I.4 .2. Classification Tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur 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 Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les Auxochromes. [24]

I.4 .2 .1. Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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.

I.4 .2 .2. 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 disparaître 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

I.4 .2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et

les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

I.4 .2 .4. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradations, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim

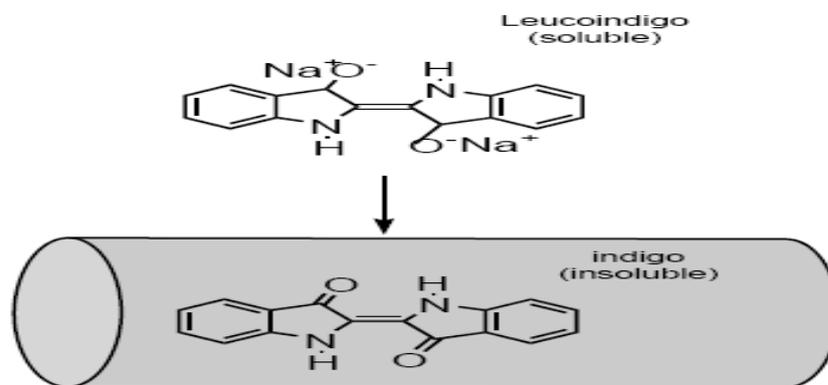


Figure I.2. Structure de colorant de cuve

I.4 .2.5. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides

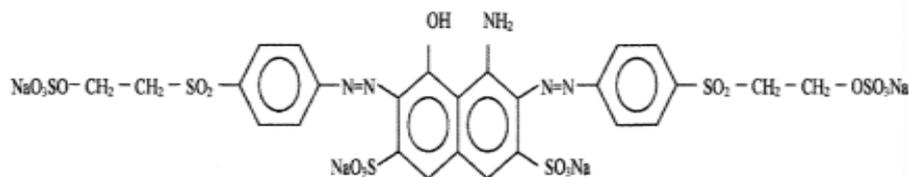


Figure I.3. Structure de colorant réactifs

I.4 .2.6. Les colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur

affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique entrant dans leur constitution.

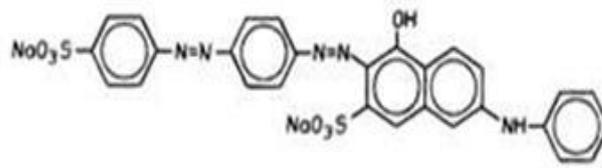


Figure.I.4. Structure de colorant direct

I.4 .2 .7. 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.

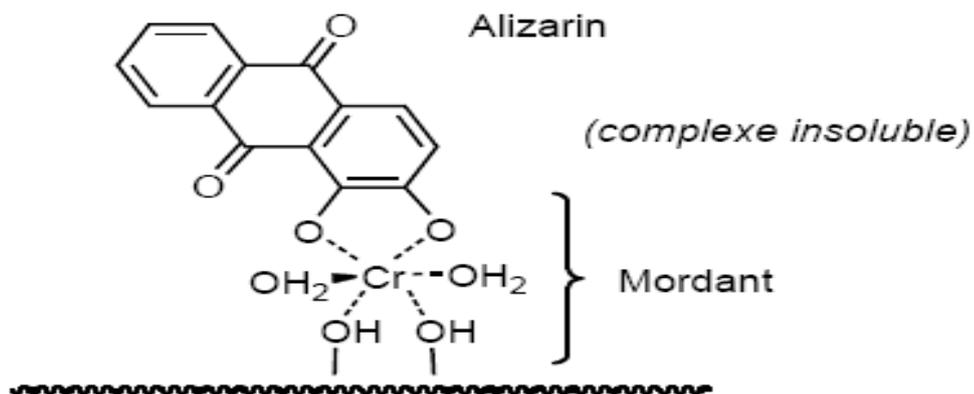


Figure.I.5. Structure de colorant à mordants

I.4 .2 .8. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer

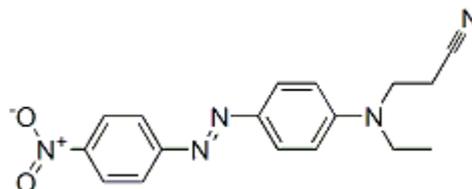


Figure.I.6. Structure de colorant dispersé

I.5. Toxicité des triphénylméthanés :

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [25]. Fernandes et al. [26], Rao [27] et Culp et al. [28] ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthyle sont obtenus par voie bactérienne [29] ou levure

I.6. Le danger des rejets textiles :

I.6.1. Les dangers évidents :

I.6.1. 1.Eutrophisation:

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes

I.6.1. 2.Sous-oxygénation:

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [30] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

I.6.1. 3.Couleur, turbidité, odeur:

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. [31] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.6.2. Les dangers à long terme :

I.6.2. 1.La persistance:

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par

dégradations biologiques naturelles [32]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I.6.2. 2.Bioaccumulation:

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

I.6.2. 3.Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [34]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [33], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [35].

I.6.2. 4.Sous-produits de chloration (SPC):

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [33] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [34,35].

Il est utile de rappeler une technique de traitement d'effluent adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous- produit plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation des produits cancérigènes. Les procédés classiques du traitement ne répondant pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Dans le chapitre suivant nous avons étudiés des procédés qui ont un taux de minéralisation très élevée, sont les procédé d'oxydations avancées

II.1: Introduction :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement de l'eau ou bien de l'air dont le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes.

Ces techniques permettent la production d'un oxydant puissant à partir d'un réactif oxydant primaire. Cette technologie est principalement utilisée dans le but d'éliminer des polluants difficiles à détruire par les voies de traitements conventionnelles, telles que par exemple les boues activées ou la biofiltration. [36]

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), pour dégrader les polluants organique. de part leur très réactivités et grand pouvoir oxydant (tableau .II-1), les radicaux hydroxyles sont des oxydant peu sélective, qui sont capables de dégradés toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques. L'inconvénient de certaines de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très couteuses, pour le traiter des effluents trop concentrés.

Selon Andreozzi [37], les POAs conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la $\text{DCO} \leq 5 \text{ g/l}$. l'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprise entre 20 et 200 g/l et au-delà de 200g/l, l'incinération se révèle être la technique la plus efficace. Une large gamme de POA est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimique photochimique et/ou électrochimiques.

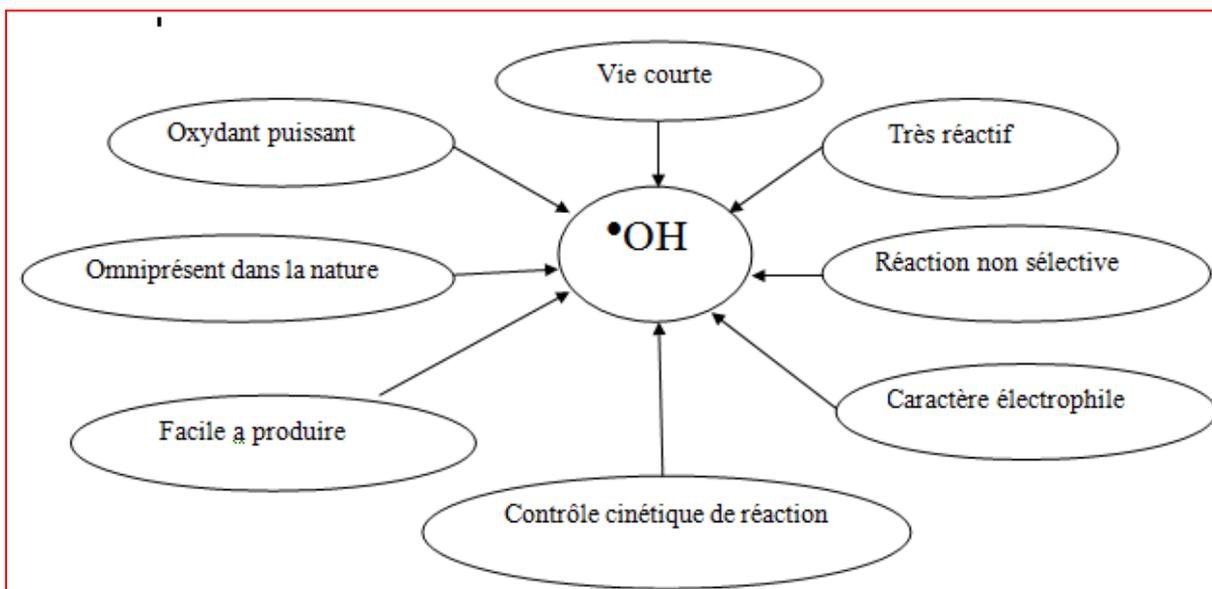
Tableau. II. 1: Potentiel d'oxydoréduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0
(T=25°C) [38]

Réaction rédox	E° (V/ENH)
$XeF + e^- \rightleftharpoons Xe + F^-$	3,4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons O_2(g) + 4HF$	3,29
$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,7
$HO^\bullet + e^- \rightleftharpoons HO^-$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3O_2^+$	1,76
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HO_2^\bullet + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,23

II.2: Radicaux hydroxyles(OH[•]) :

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

Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de (10⁻⁹) sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de (2,81 V) par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La (Figure II-1) représente les caractéristiques du radical (OH[•]) [39].



(Figure. II-1) : Caractéristiques du radical OH^\bullet [39]

II.2.1: Cinétique de réaction des radicaux OH^\bullet :

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre HO^\bullet et les substrats organiques dans l'eau (tableau .II.2), il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux. [38]

Tableau .II. 2 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO[•] par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [38]

Réactions	K(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
OH [•] +HCO ₃ ⁻ ↔OH ⁻ +HCO ₃ [•]	8,5 .10 ⁶
OH [•] +CO ₃ ²⁻ ↔OH ⁻ +CO ₃ ^{2•}	3,9 .10 ⁸
HCO ₃ ↔H ⁺ +CO ₃ ²⁻	1.10 ¹² (PKa =10,33)
H ₂ CO ₃ ↔H ⁺ +HCO ₃ ⁻	1 .10 ¹² (PKa=6,35)
OH [•] +H ₂ PO ₄ ⁻ ↔H ₂ PO ₄ [•] +OH ⁻	2 .10 ⁴
OH [•] +PO ₄ ³⁻ ↔OH ⁻ +PO ₄ ^{2•}	1 .10 ⁷
OH[•]+H₂O₂↔HO₂[•]+H₂O	2,7 .10⁷
OH [•] + HO ₂ ⁻ ↔ HO ₂ [•] +OH ⁻	7,5 .10 ⁹
OH[•]+Fe⁺²↔OH⁻+Fe³⁺	3,2 .10⁸
OH [•] +O ₃ ↔ HO ₂ [•] +O ₂	2,0 .10 ⁹

II.2.2 : Mécanisme de dégradation :

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques. [40]. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :



Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par HO[•] sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique.

Etant donné qu'une grande partie de cette étude traite de la compréhension des mécanismes de dégradation des colorants azoïques et triphénylméthanés par les radicaux hydroxyles. [41]

II.3: Les différents procédés d'oxydation avancée :

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

(1) : Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .

(2) : La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .

(3) : La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .

(4) : La radiolyse : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , e^-_{aq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.

(5) : Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

II.3.1 : les Procédés d'oxydation chimique en phase homogène :

Ce sont des procédés chimiques ou photochimiques qui utilisent soit les ions Fe (II) (procédé Fenton, H_2O_2/Fe^{2+}), soit l'ozone (H_2O_2/O_3) et soit les UV (H_2O_2/UV) pour activer le peroxyde d'hydrogène.

II.3.1.1: Ozonation (O_3) :

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ=2.07$ V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (II. 4) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (II.5), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (II.6).L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libre



L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant. [43]

II.3.1.2: Péroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$) :

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la péroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO^\bullet et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la péroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittance des rayonnements dans l'effluent. [44]

II.3.1.3: Procédé FENTON ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$):

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant

efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



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

- 1- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.8) réagissent très rapidement [45].
- 2- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- 3- les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire

II.3.2: Procédé photochimique homogène UV :

II.3.2.1: Photodissociation directe (UV) :

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250\text{nm}$). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq.II. 9) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 10 et 11). [46]



II.3.2.2: la photolyse de l'ozone (O_3/UV):

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H_2O_2 . (Eq.II.12) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq.II.12). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO^{\bullet} . [47]





L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [48] aux inconvénients s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivités de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [49]

II.3.2.3: Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂ / UV) :

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène adsorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente. Car la forme dissociée de peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



À la longueur d'onde de 254nm. Les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 l.mol⁻¹.cm⁻¹. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV [50-51] La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂. Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6KJ/mol).



Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration) [52]

II.3.2.4: Photo-Fenton :

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (II.16) couplée à l'irradiation UV/ visible pour le traitement d'eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO[•] par réaction de Fenton d'une part (II.20), réduction du fer ferrique (II.19) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (II.21) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe²⁺ et/ou H₂O₂ augmente plus la quantité de HO[•] produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de colorant est important. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H₂O₂ ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques une fois H₂O₂ consommé.

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H₂O₂/ UV, H₂O₂/ Fe²⁺/ UV) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O₃/ UV, O₃/ H₂O₂/ UV). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV, O₃/ UV, O₃/ H₂O₂/ UV, H₂O₂/ UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés. [53].

II.3.3: Photocatalyse hétérogène avec TiO₂ :

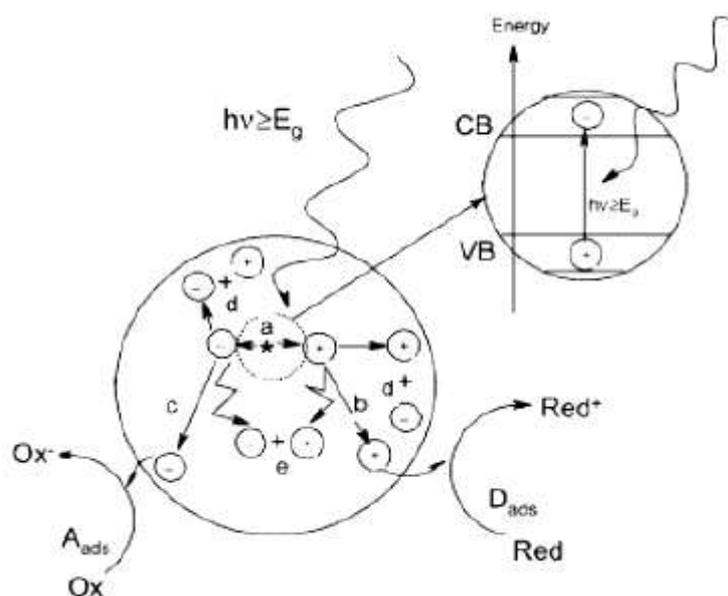
La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

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

3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur de type oxyde (TiO_2 , ZnO) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trou dans la bande de valence (Figure I-2) [54]. Ces deux entités porteuses de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Cette étape confère au solide son activité photocatalytique.

La **Figure .II-2.**représente les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse:



La Figure.II-2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :(a) génération de pair électron trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement [55].

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur

d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Comme le montre la figure (.II-3), la formation d'espèces très réactives à la surface du semi-conducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyles ou les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur [54]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'intermédiaires hydroxylés confortant l'hypothèse d'une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à la surface. Dans d'autres études, l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux superoxydes a été étayée.

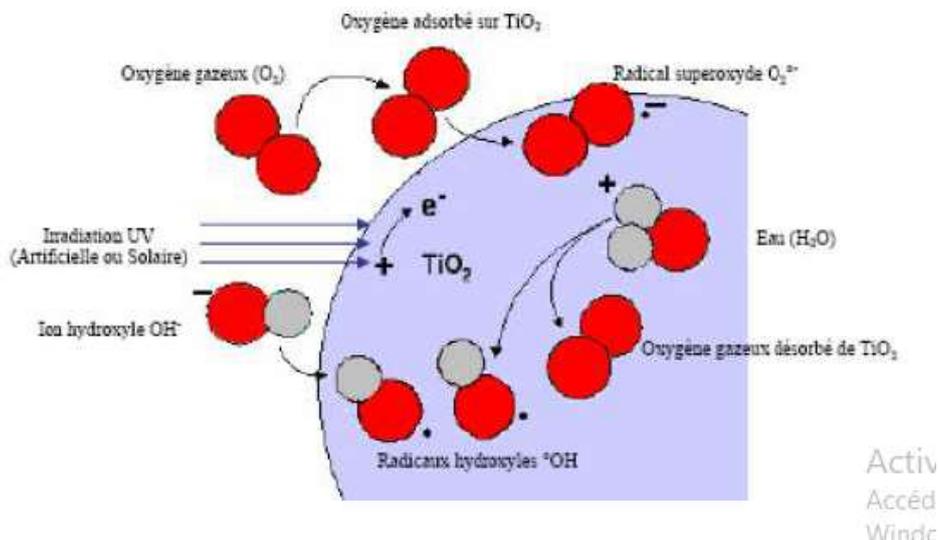


Figure .II-3: Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyles [55].

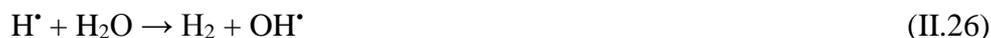
Dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 , de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption notamment dans le domaine du visible, certains auteurs ont adjoint au photocatalyseur des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids [56].

II.3.4: Sonolyse (irradiation par les ultrasons) :

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 [57]. 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 [58]. Par exemple, des ultrasons de 20 kHz forment des domaines moyens de 250 nm à 1900°K [59]. Cette haute température est suffisante pour provoquer une thermolyse significative de nombreuses liaisons chimiques comme la formation de H· et ·OH à partir de l'eau, formation du radical hydroxyle Comme mentionné précédemment, la disparition des bulles de cavitation provoque une élévation très importante de température jusqu'à permettre la rupture homolytique de l'eau vaporisée ($D_0 = 492 \text{ kJ mol}^{-1}$) [60]:



La température élevée favorise la transformation de l'eau en H_2 en présence de $\text{H}\cdot$ comme suit [60] :



II.3.5: 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_2 . Il existe deux types de procédés électrochimiques :

II.3.5.1: Electrochimie directe : Oxydation anodique :

Dans ces dernières années, l'utilisation des procédés électrochimiques pour l'élimination des polluants organiques réfractaires a eu beaucoup de succès. Le procédé le plus connu est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide et neutre (réaction 24) ou par l'oxydation des ions hydroxydes à $\text{pH} \geq 10$ (II. 28) [62- 63-64]:





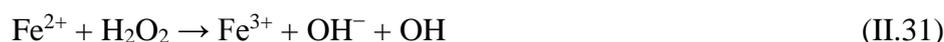
Cependant, la majorité des effluents contenant des composés aromatiques traités par oxydation anodique (en milieu acide ou alcalin en utilisant des électrodes conventionnelles telles que Pt, PbO₂, PbO₂ dopé, SnO₂ dopé et IrO₂) sont difficilement dépollués à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables [65-67]. Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour «boron doped diamond», en anglais) qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents ce qui donne une concentration plus importante en OH* adsorbé d'où une meilleure oxydation du polluant

II.3.5.2: Electrochimie indirecte: Procédé électro-Fenton :

Contrairement aux autres procédés électrochimiques, le procédé électro-Fenton est basé sur la production in situ du réactif de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺). Le H₂O₂ et Fe²⁺ réagissent ensemble au sein de la solution pour générer les radicaux hydroxyles suivant la réaction de Fenton. Il s'agit donc de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. L'oxygène moléculaire et les ions ferriques sont simultanément réduits au niveau de la cathode pour générer le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux (II. 29 et II.30) :



Par la suite, la réaction de Fenton prend lieu :



Les ions ferreux nécessaires au déroulement de la réaction de Fenton sont régénérés soit à partir de la réaction électrochimique soit à partir des réactions chimiques ci-dessous :



R* : radical alkyl

D'un autre côté, le peroxyde d'hydrogène peut aussi être électro catalyser. En effet, l'oxygène nécessaire à la réaction (II.29) peut aussi être produit par oxydation de l'eau au niveau de l'anode en platine [68] (II.35).



Le procédé électro-Fenton présente plusieurs avantages par rapport aux autres procédés à savoir :

- Permettre une dégradation rapide des polluants organiques ;
- Conduire à la minéralisation totale des polluants organiques ;
- Utiliser une concentration minimale de réactifs chimiques ;
- Posséder le coût énergétique le plus faible possible.

Le procédé électro-Fenton dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres on cite : le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{3+}]$).

II.4: Facteurs influençant l'efficacité du procédé fenton :

II.4.1: pH :

De nombreux travaux sur les procédés fenton [69-70-71] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide inférieure 2 favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevé supérieure 4, les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $(\text{OH})_3$, Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux OH^\cdot , devient l'étape cinétiquement limitant du procédé.

Des travaux intérieurs montrent que l'inactivation du réactif de fenton pour un $\text{pH} > 4$ est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles [72]. Pignatello [73] estime qu'à partir de $\text{pH} > 2,8$ le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ce qui diminue la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogéné à cause de la faible

réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al. [74] ont suivi séparément l'effet du PH sur les cinétiques de formation du Fe^{3+} et de H_2O_2 . Ils ont montré qu'un $\text{pH} > 3$ entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe^{3+} . Cette précipitation entraîne le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe^{3+} .

II.4.2: La température :

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de fenton, la température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide +p-hydro benzoïque (gamme de 11 à 41°C) [75]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4 °C inhibait la minéralisation du benzo(a)pyrène [76].

II.4.3: la concentration du catalyseur :

Il a été montré dans de nombreuses études [77-78], qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre HO^\bullet et Fe^{2+} [79]



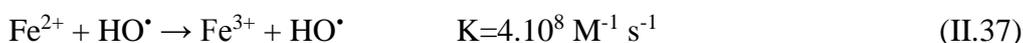
II.4.4: Du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$:

Le rapport de concentration des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organique dans la réaction de fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [80]. Une augmentation de concentration des deux réactifs donc entrainer une dégradation optimal avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de fenton.

II.4.5: Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de fenton :

En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de fenton donc sur les procédés fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O , Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de fenton pour la défavoriser.

Comme l'oxydation de la matière organique est limitée par la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet , toute autre réaction autre que la réaction de fenton qui consommerait le Fe^{2+} , le H_2O_2 ou les HO^\bullet effectués dans le sens négatif le processus de dégradation de la matière organique. Principalement, ce sont les réactions de piégeage des radicaux hydroxyles par les réactifs, le Ferre ferreux ou le peroxyde d'hydrogène



En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaisons entre les radicaux hydroxyles eux-mêmes (dans le cas de fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène (II.39). Elle a une constante cinétique de $K=3,3.10^9 M^{-1}s^{-1}$



Dans la réaction de fenton, la diminution très rapide du Fe^{2+} peu interrompre la production des radicaux hydroxyles. En effet la constante cinétique de réaction entre le Fe^{2+} et les radicaux HO^\bullet ($3,2.10^8 M^{-1}s^{-1}$) est 10 fois supérieures à celle entre le H_2O_2 et le HO^\bullet ($2,7.10^7 M^{-1}s^{-1}$).

II.5. Quelques avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées

(Tableau II-3) : l'avantage et inconvénients des techniques d'oxydation avancées [81]

Techniques	Avantages	Inconvénients
O_3/UV	Oxydant puissant ; Production relativement simple de radicaux libres;	Traitement onéreux; réaction limitée par le transfert de masse; Efficacité et

	Formation de H ₂ O ₂ , ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux	durée de vie des lampes UV limitées; Minéralisation souvent incomplète; sous-produits inconnus.
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organique	Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ ; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée; faible coefficient d'absorption de H ₂ O ₂ ; production de sous-produits inconnus.
TiO ₂ /UV	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Électro-oxydation	Élimination efficace des composés organiques; pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; action directe et indirecte du courant.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement; réaction parasite (formation de O ₂ moléculaire).

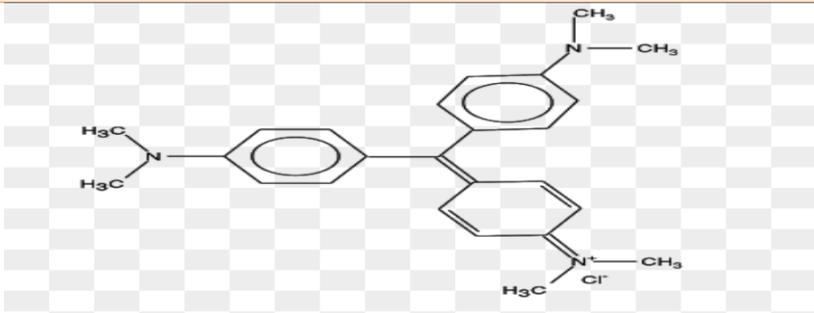
III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons le colorant, les réactifs et le matériel utilisé, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : Fenton et photo-fenton.

III. 2. Colorant étudié :

Dans cette étude, nous nous intéressons au colorant suivant : le violet de Gentiane (VG): le violet de gentiane est un colorant violet de la famille des <<violet de méthyle>> 2, 6, 10B, selon la molécule contient 4,5 ou 6 groupement méthyle. qui constituent un groupe de colorant basiques, c'est un mélange de chlorures de violet 5-et 6-méthyles (pentaméthyl para-rosaniline et violet hexa méthyle, appelé cristal violet. Nous sommes ici dans le groupe de Rosanilines, qui font partie des Triphénylméthanes. Il est soluble dans l'eau, et dans l'alcool. On l'utilise le plus souvent en solution hydro-Alcoolique. Dans notre cas nous avons travaillé avec le violet de Gentiane 10B. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques de colorant sont présentés dans le tableau (III.1):

Tableau. III. 1 : les propriétés physico- chimique de colorant VG

Non commercial	méthyle violet 10B
Formule moléculaire	$C_{25}H_{30}N_3^+Cl^-$
Masse molaire	407,979 g/mol
La structure chimique	
Famille	Colorants triphénylméthanes
Solubilité dans l'eau (g/L) à 25 C°	50
λ_{max} (nm)	590

III.3. Réactifs :

Les expériences de dégradation de colorants VG selon les méthodes de Fenton et de photo-Fenton sont menées en utilisant des produits de qualités analytiques qui sont les suivants :

- Sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) sa masse molaire est : 278.01g/mol,
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), à 33%,
- Acide sulfurique (H_2SO_4) concentré à 85%,
- Hydroxyde de sodium (NaOH , 1M).
- L'eau distillée, le pH de cette eau est compris entre 6,9 et 7,7

III.4. Modes opératoires :

III.4.1. Préparation des solutions :

Une solution mère de colorant VG est préparée à la concentration de (1g/l). La solution fille qui est l'objet de la dégradation selon les procédés de Fenton et photo-Fenton ont été obtenues par une dilution jusqu'à la concentration désirée (50 mg/L). La courbe d'étalonnage de colorant VG a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles obtenues après application des deux techniques expérimentales

III.4.2. 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. On ajoute le sulfate de fer avec une agitation pendant 3 minutes, à une concentration comprise entre 0,089 et 0,68 mmol/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 $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{+2}] = 8, 10 \text{ et } 20$. Des prélèvements à des intervalles réguliers sont effectués et analysés par spectroscopie UV-Vis

III.4.3. Démarche expérimentale pour le procédé de photo-Fenton :

Le procédé de photo-Fenton est identique à celui de Fenton en termes de réactifs chimique. Il diffère uniquement par rapport au fait d'introduire une source de lumière UV de l'intensité de 48 watt qui va irradier l'ensemble du mélange réactionnel.

III.4.4. Dispositif expérimental :

Sur la figure (III .1); Nous présentons le dispositif expérimental qui a servi à mettre en œuvre le procédés Fenton et pour le procédé photo- fenton la mémé principe, sauf la présence du lampe UV dans le procédé photo- fenton :

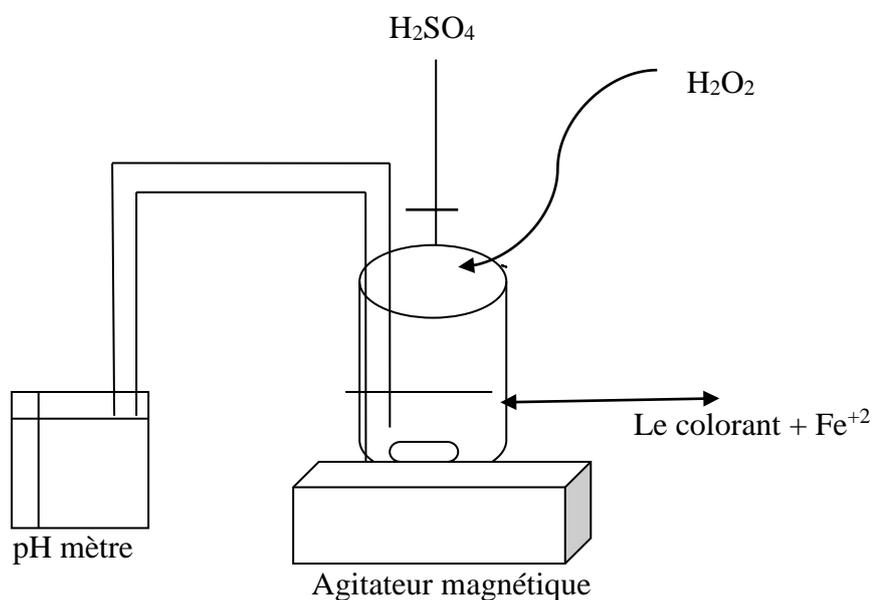


Figure (III.1) : dispositif expérimental du procédé FENTON

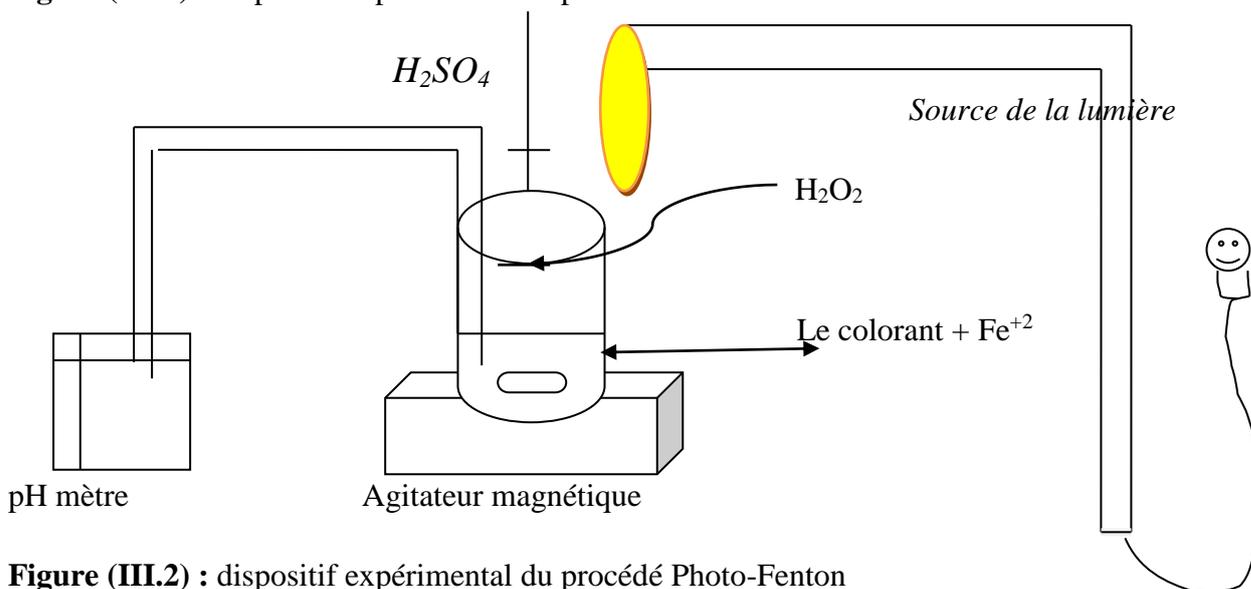


Figure (III.2) : dispositif expérimental du procédé Photo-Fenton

III.5. Technique d'analyses utilisées :

III.5.1. Analyse spectrophométrique UV-visible :

C'est une technique d'analyse dont le principe est basé sur l'absorption de la lumière par la substance traversée. A partir de la loi de B er Lambert, on peut déduire la concentration du composé à analyser. Le spectrophom tre utilisé est de marque Shimadzu UV mini 1280 doté d'une double lampe, l'une au deutérium pour la zone spectrale comprise entre 200 et 350 nm et l'autre au tungstène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 800 nm. Les cuves utilis es sont des cuves de précision(Roth), faites-en quartz avec des trajets optiques de 1 cm et un volume de 1,4 ml.

- Lorsqu' une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'Ultra-violet et du visible. L'énergie absorb e provoque la perturbation 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 visible, de 350  800nm et de l'ultra –violet de 200 et 350nm
- Un milieu homogène travers  par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant de faisceau incident sont différemment absorb es suivent leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques de milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur **I**. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de L'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log (I_0/I) \quad (III.1)$$

I_0 : intensité initiale de la lumière travers e

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

La densité optique des solutions est d termin e par un spectrophotométrique. Préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce Chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration massique **c** (exprime en mg /l), absorbant transmises est donn e par la loi de B er –Lambert :

$$K = \epsilon \cdot C$$

K : est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission

➤ L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de B er-Lambert

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (\text{III.2})$$

A_λ : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

ϵ_λ : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : est le trajet optique (cm).

C : est la concentration de l'espèce absorbante (mg /l).

ϵ dépend de la longueur d'onde utilis e de la température et aussi de la nature du solvant

III .5-2- pH Mètre :

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions à l'aide d'un pH mètre du type « HANNA, HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7. Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution (H_2SO_4 0,1N). Milieux différents du milieu acide.

IV .1. Introduction :

Dans ce travail, nous allons étudier les cinétiques de la décoloration de triphénylméthane (Violet de Gentiane, VG) par les deux procédés d'oxydation avancée suivis à savoir le procédé de Fenton et le procédé de photo-Fenton.

Les techniques Fenton et photo-Fenton constituent une des technologies les plus prometteuses parmi les POAs en raison du grand pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles et du faible coût relatif du procédé. Les études cinétiques et mécanistiques sont présentées dans ce chapitre. Nous discutons également l'influence de différents paramètres opératoires sur l'efficacité de la dégradation de VG.

V.2. Détermination de la longueur d'absorption maximale λ_{\max} :

Pour les besoins d'établissement de la courbe d'étalonnage, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'absorption de la solution colorée en fonction de la longueur d'onde utilisée. Afin de vérifier la stabilité de la longueur d'onde maximale λ_{\max} et ce à différentes teneurs, nous avons réalisé trois spectres à trois concentrations différentes de 400 à 700 nm. Les mesures effectuées nous ont permis d'établir les courbes de la figure (IV.1)

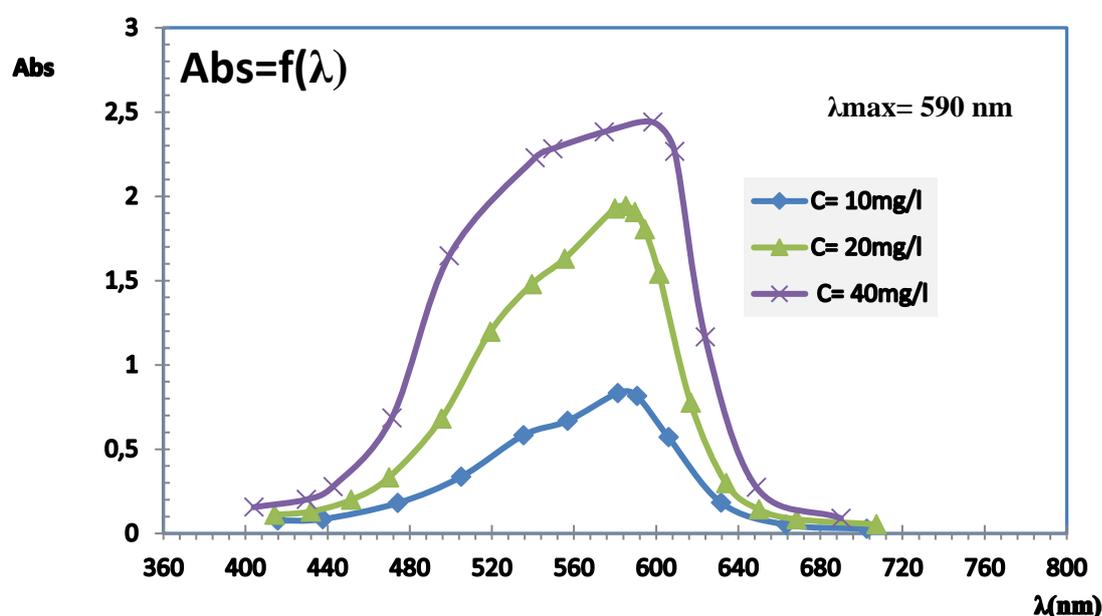


Figure (IV.1) : Détermination de la longueur d'onde d'absorption (λ_{\max}) pour le colorant VG

On rappelle que dans les cas des spectres UV/Visible, on se place à la longueur d'onde (λ_{\max}) correspondant au maximum d'absorption afin d'obtenir la plus grande précision pour le dosage. Pour cela, on trace le spectre d'absorption d'une solution contenant le soluté à étudier et on détermine graphiquement (λ_{\max})

D'après la figure (IV.1) nous pouvons observer que les courbes correspondantes aux trois teneurs étudiées à savoir C=10 mg/L, C=20 mg/l et C=40 mg/L présentent des maximas au voisinage de 590 nm).

Nous pouvons voir que les trois courbes présentent des épaulements et un glissement de (λ_{\max}) vers la gauche. Nous pouvons prendre la valeur de 590 nm comme (λ_{\max}) qui reste satisfaisante dans tout le domaine d'études.

Sur la base de résultat, on a établi la courbe d'étalonnage du triphénylméthane (Violet de gentiane) avec la couleur utilisée afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquelles la loi : Beer-Lambert est respectée.

VI.3. Courbe d'étalonnage :

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentration bien déterminées selon la loi de la dilution.

$$N_1V_1=N_2V_2 \quad (IV .1)$$

Où

N_1 : la normalité de la solution mère

V_1 : le volume de la solution mère

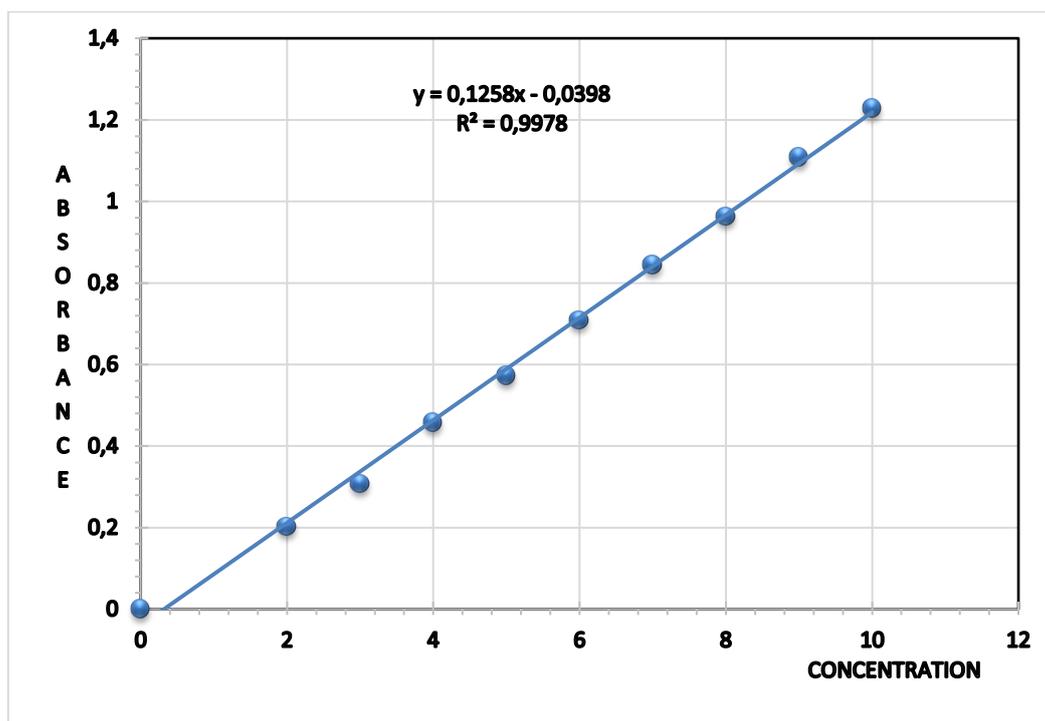
N_2 : la normalité de solution fille

V_2 : le volume de la solution fille

Nous utilisons pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en triphénylméthane (le colorant violet de gentiane) variant entre 0 et 10 mg/l. A titre d'exemple, des valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration ($A=f(C)$) sont présentées sur le tableau (IV.1) et sur la figure (IV.2) Celle-ci sont, par la suite mesurées par analyse spectrophotométrique.

Tableau IV.1. Valeur d'absorbance en fonction de la concentration à $\lambda_{\max}=590$

C (mg/l)	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs	0	0,203	0,308	0,458	0,573	0,709	0,844	0,963	1,109	1,209

**Figure IV.2 :** Les solutions pour la courbe d'étalonnage.**Figure (IV.3) :** Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de VG par UV / visible.

La courbe ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies entre 2 et 10 mg/l, donc la loi de B er- Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations de travail :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{  } t = 0 \quad A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0. \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{  } t \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.4})$$

En faisant le rapport (IV.4) / (IV.3) on obtient :

$$A/A_0 = C /C_0 \quad (\text{IV.5})$$

C /C_0 : représente la fraction de VG non -dégradée.

IV.4.  tude des effets de certains paramètres sur l'efficacité de procédé Fenton

IV.4.1. Effet du pH du milieu :

Les expériences de Fenton ou de photo-Fenton se déroulent préférentiellement à des pH acides. Pour les besoins de l'étude de l'influence pH sur la réaction d'oxydation et ce pour évaluer l'efficacité des procédés dans des milieux différents, nous avons  utiliser la gamme de pH allant de 2 à 4 soit au voisinage de pH 3 ou la plupart des travaux recommandent ces valeurs

Pour les besoins de ces essais, nous avons opté pour les conditions opératoires cit es ci-dessous ou les valeurs sont consignées, et on fait varier la valeur du pH.

➤ Conditions opératoires :

- La concentration du colorant (triphénylméthane) VG=50mg/l
- La concentration de peroxyde d'hydrogène H2O2 =5mM
- La concentration de Fe^{+2} =0,5mM
- Et les valeurs du pH sont 2 ; 3 et 4 respectivement

Le rendement de dégradation du colorant VG est calcul e d'après la relation Suivante :

$$R = [(C_0-C_t) /C_0].100 \quad (\text{IV.6})$$

O 

R : rendement de dégradation du colorant VG

C_0 : la concentration initiale du colorant VG

C_t : la concentration du VG à l'instant (t)

Les résultats qui représentent l'évolution des cinétiques de dégradation du colorant en fonction de temps aux conditions cités ci-dessous, sont représentés dans la figure (IV.4).

Nous pouvons constater aisément que pour les trois valeurs de pH utilisées, une dégradation du violet de gentiane est obtenu avec des performances appréciables et ce dès les premières minutes du traitement. En effet, nous obtenons des paliers pour les trois courbes et ce dès les premières minutes de traitement. Nous pouvons affirmer que le système choisi est très probant quant à l'efficacité du traitement . Un temps de traitement de moins de 5 minutes est suffisant pour les trois cas pour avoir des rendements de dégradations intéressants, ce qui dénote que la dégradation de colorant triphénylméthane et leur cinétique sont très rapides selon un temps très court donc notre procédé peut être considéré être très efficace.

En effet, lorsque le pH est inférieur à 3, des complexes ferreux se forment diminuant ainsi l'efficacité du réactif de Fenton. Des valeurs de pH très acides favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions libres dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 5), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la concentration d'ion Fe^{3+} en solution reste très faible et donc la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\bullet\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

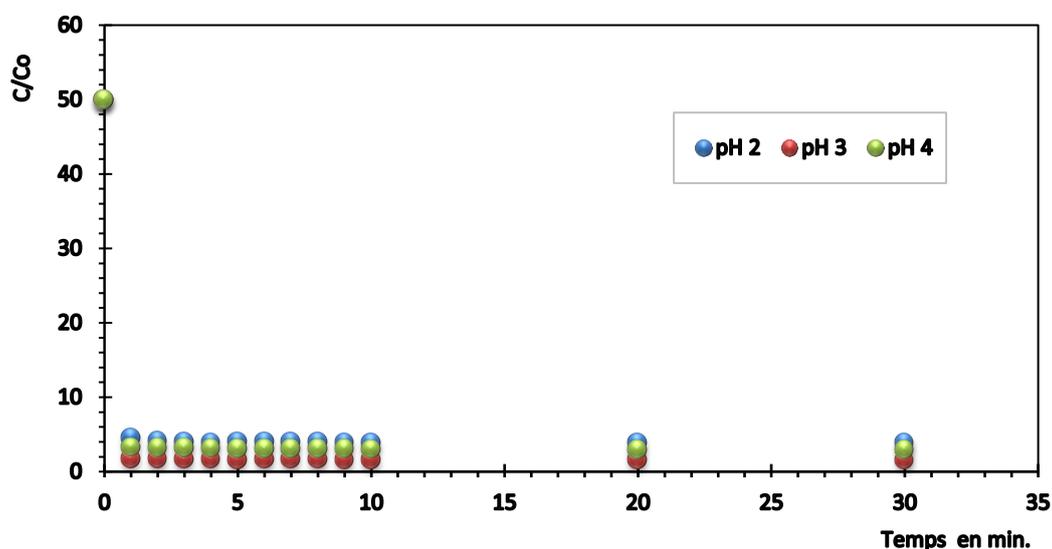


Figure (IV.4): Cinétique de dégradation du VG pour des différents pH en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton.

Ainsi, pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique Fe^{3+} prédomine dans la solution. La catalyse du peroxyde d'hydrogène peut être réalisée par le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en solution à un $\text{pH} = 3$ puisque ce complexe se présente en concentration maximale à cette valeur de pH .

Ce résultat est aussi conforme à ce qui a été observé dans l'étude de l'oxydation d'un colorant organique (Naphtol Bleu Black) par le système $\text{Fe}(\text{III})\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5/\text{H}_2\text{O}_2$, où la réaction est favorisée à pH égal à 3 [22]. Le même résultat a été constaté par Bechiri et al. [21] lors de l'oxydation de méthyl violet par H_2O_2 en utilisant des hétéropolyanions substitués de fer $\text{HFe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61}23\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HFe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}22\text{H}_2\text{O}$. Ceci est dû à la stabilité du catalyseur à ce pH . Aussi, il a été montré que l'efficacité catalytique du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, vis à vis à l'oxydation de colorants organiques, est meilleure à $\text{pH} = 3$ [23].

Sur la figure IV.5 nous avons reporté les rendements d'abattelements calculés en fonction du temps de traitement.

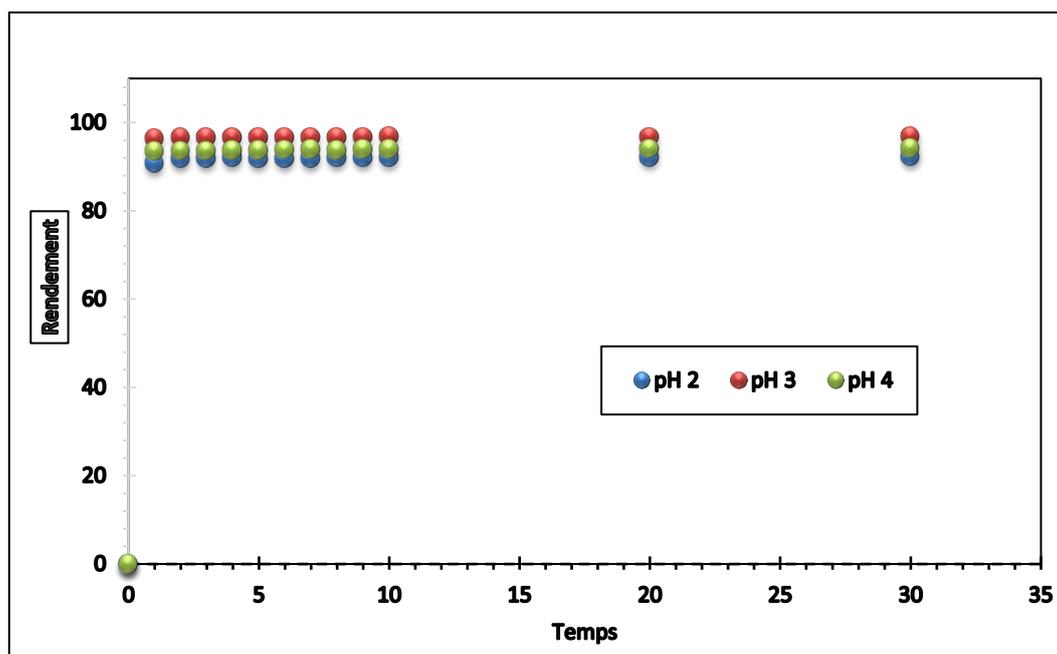


Figure (IV.5) : Influence du pH sur les évolutions du rendement d'abatement du colorant VG temps lors de traitement par le procédé de Fenton.

Il est aussi intéressant de noter que le rendement maximal obtenu est réalisé à un pH de 3 confirmant ainsi notre hypothèse à savoir que les meilleurs résultats sont obtenus à des pH de 3 ; le rendement obtenu est de l'ordre de 94 % (tableau VI.2). Par contre la valeur de rendement obtenu à un pH de 4 est intéressante à relever soit une valeur de l'ordre de 88 %. Ceci nous permettra de travailler aisément dans une fourchette de de pH 3 à 4 sans une régulation fine.

Tableau. IV .2. Rendement de dégradation du colorant VG (triphénylméthane) par le procédé Fenton à différentes valeurs de pH.

pH	Rendement(%)
2	80,24
3	94,3
4	87,8

. IV.4.2. Effet de la charge du colorant :

Nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de charge en triphénylméthane (colorant GV) sur la cinétique de dégradation par le procédé Fenton. Pour ce, nous avons fait varier la charge. Les concentrations considérées varient de 30 à 70 mg/l et ce tout en maintenant les autres conditions opératoires suivantes constantes à savoir :

- La concentration de peroxyde d'hydrogène=5 mM
- La concentration de $Fe^{+2}=0,5$ mM
- pH=3

Les résultats bruts obtenus concernant le suivi des teneurs résiduelles en colorant VG rapportées à la concentration initiale en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton sont reportées sur la figure IV.6

Sur le tableau IV. 3 nous avons reporté les rendements obtenus à l'équilibre, nous pouvons affirmer que ces rendements obtenus sont de même ordre de grandeur quoique qu'avec une légère atténuation pour la charge correspondante à 70 mg//L

Il est utile de signaler que sur la figure IV. 6 nous nous sommes astreints à représenter que la première demi-heure de traitement quoique nous avons laissé l'essai se dérouler pendant deux heures.

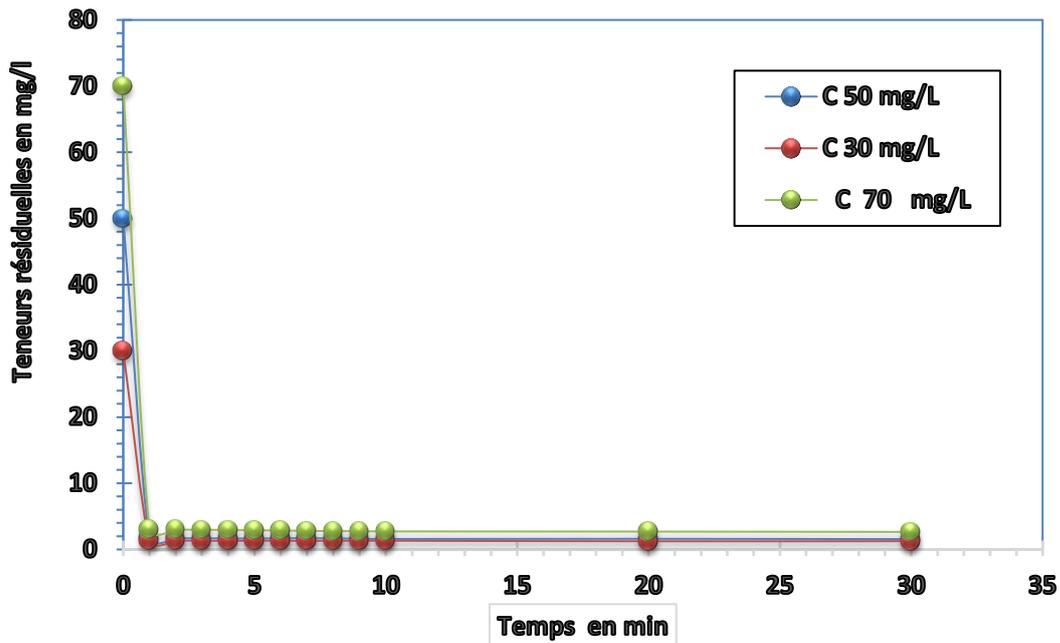


Figure (IV.6) : Evolution temporelle des teneurs résiduelles en Colorant VG à différentes teneurs initiales en colorant lors traitement par procédé Fenton

On peut observer d'après la figure IV.6 que quelle soit la charge utilisée en colorant, que les abattements maximaux sont obtenus dès les premières minutes, ces résultats très probants s'expliquent par les performances du système Fenton et aussi dans le bon choix des conditions opératoires concernant les paramètres utilisés, en effet la bibliographie étudiée nous a permis de délimiter les zones de travail adéquat.

Donc, on peut observer que le système répond assez convenablement aussi bien aux faibles charges qu'aux fortes charges concernant le colorant triphénylméthane VG.

Sur la figure IV.7, nous avons calculé les rendements d'abattement en colorant VG à différentes charges en polluant en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton. Les meilleurs taux sont obtenus à une teneur initiale en colorant VG correspondante à 30 mg/L soit un rendement de 95,92 % (voir Tableau IV.3),

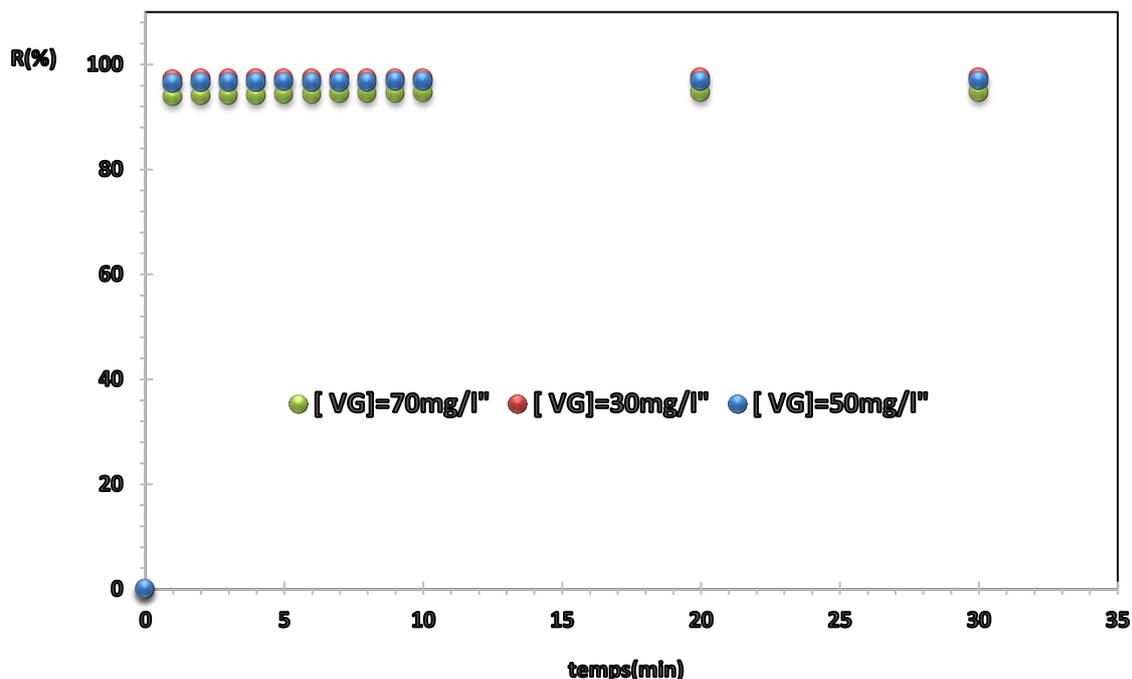


Figure (IV.7) : Influence de la charge en colorant sur l'Evolution temporelle des rendements de dégradation du colorant VG par procédé Fenton

Tableau (IV.3) : Rendement de dégradation du VG à différents concentration par procédé Fenton en fonction du temps.

[VG] en (mg /l)	Rendement(%)
30	95,92
50	94,30
70	91,54

IV.4.3. Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène :

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour obtenir la meilleure efficacité de ce procédé. Les conditions sont les suivantes :

- La concentration de $[Fe^{+2}]$ est fixé à 0,5mM et les concentrations du H_2O_2 sont : 4 ; 5 ; et 10 mM , correspondants au rapport $R=(H_2O_2) / (Fe^{+2})$ de : 8 ;10 ;et 20 .
- Le pH= 3 et
- La concentration de polluant=50 mg/l.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.8. On observe que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 5 à 10 mM (le rapport R varie de 10 à 20) et le rendement de dégradation augmente de 94,3 % à 95,78 %, et une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la polluant.

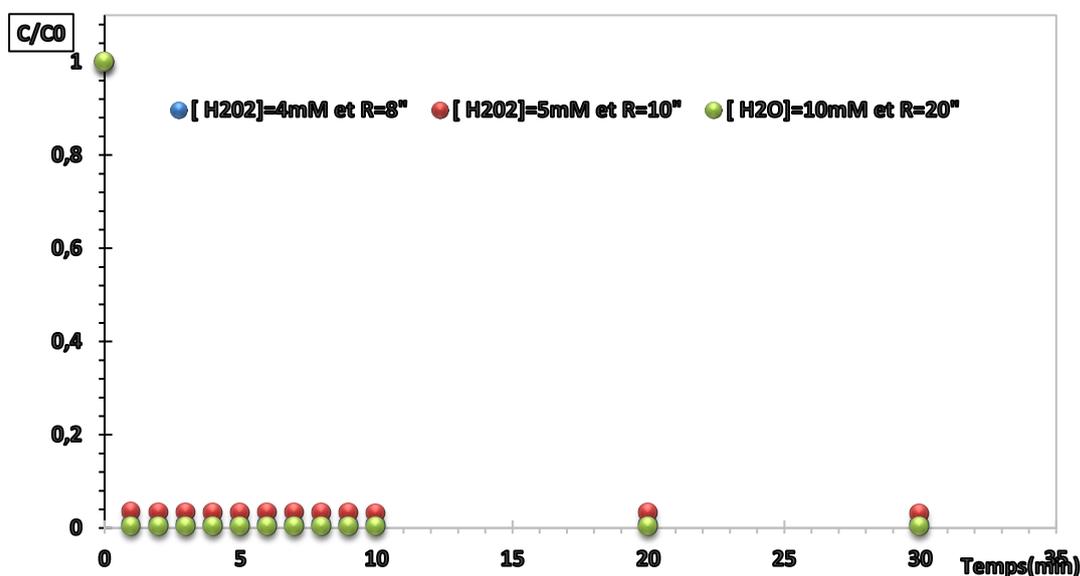


Figure (IV.8) : cinétique de dégradation du VG pour de différent $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton

Donc des concentrations croissantes de peroxyde d'hydrogène permettent la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de colorant.

Le rapport des concentrations des réactifs $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques par le procédé Fenton. Edelahi a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport R et celle de la concentration du Fe^{2+} et H_2O_2 qui peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

La courbe suivante représente le rendement de dégradation de VG à différents $R=[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction de temps

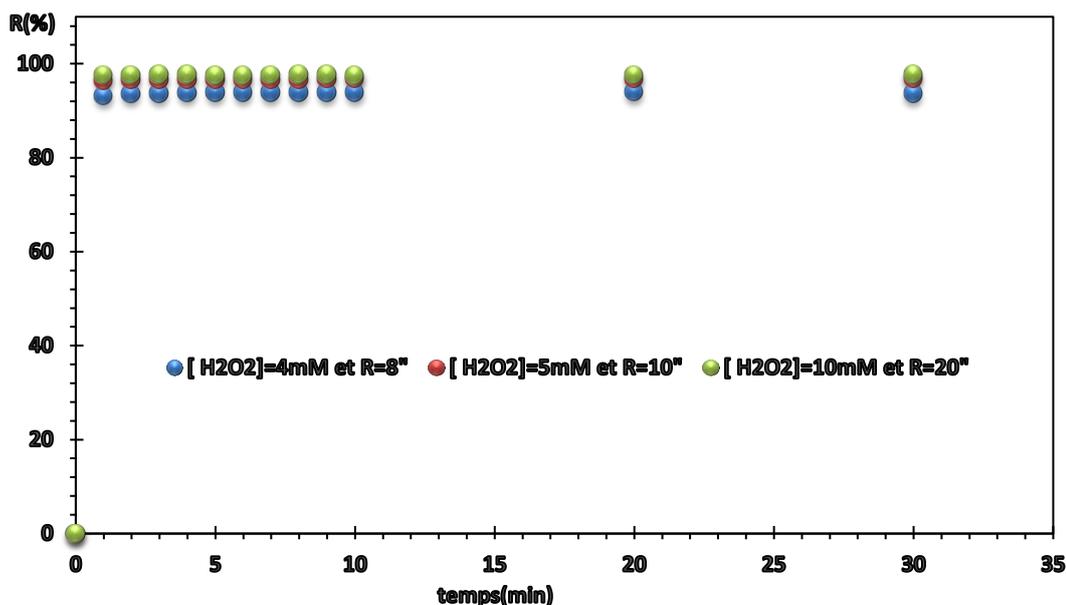


Figure (IV.09) : Le rendement de la dégradation du VG pour de différents rapports $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ en Fonction de temps lors de traitement par le procédé de Fenton

Tableau (IV.4) : les rendements de dégradation du VG par le procédé de Fenton en fonction de différente concentration de peroxyde d'hydrogène.

R= $[H_2O_2]/[Fe]$	$[H_2O_2]$ en (mM)	RENDEMENT(%)
8	4	87,81
10	5	94,3
20	10	95,78

IV.4.4. Effet de la concentration de Fe^{+2} :

Quoique nous avons fait varier le Rapport R dans les essais précédents, nous avons continué à étudier mais en en faisant varier la concentration en Fe^{+2} et en fixant les autres paramètres à savoir :

➤ **Les conditions opératoires :**

- pH=3
- La concentration de VG =50 mg/l
- La concentration de H_2O_2 =5 mM
- Les concentrations de fer =0,089 ; 0,17 ; 0,26 ; 0,5 ; et 0,68 mM

Sur la figure suivante ; nous avons reporté les évolutions temporelles des concentrations résiduelles en colorant VG en fonction des teneurs en Fe^{2+} .

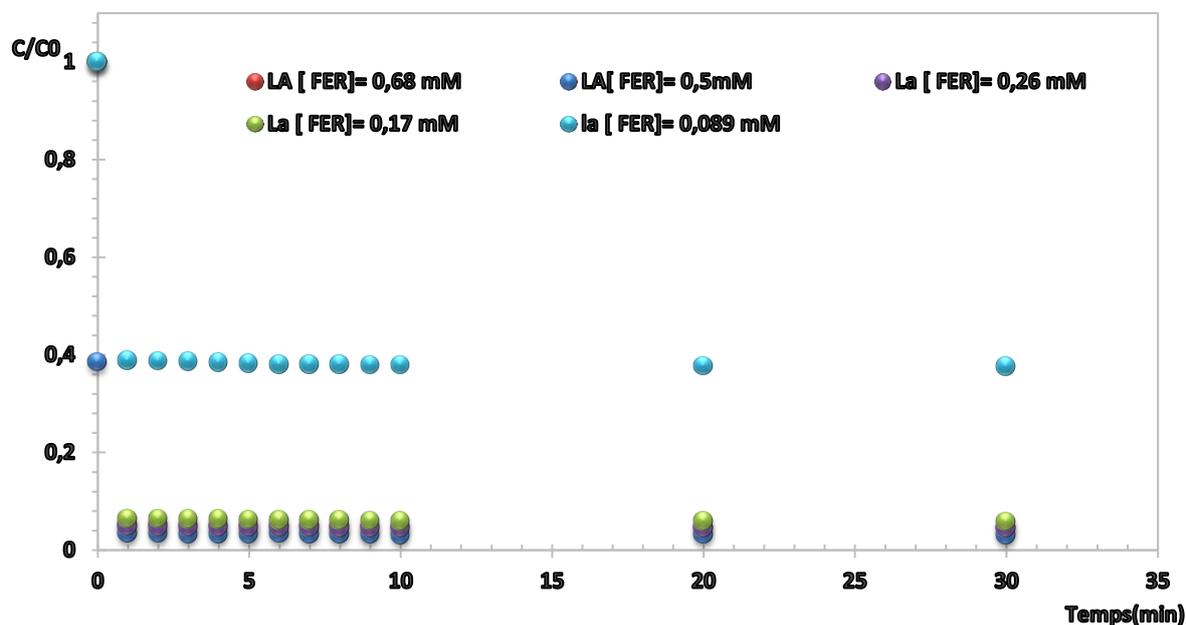


Figure (IV.10) : cinétique de dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton

Nous pouvons observer que les concentrations résiduelles en colorant sont appréciables donc une élimination du colorant est obtenue rapidement excepté pour le cas où la teneur en Fe^{2+} est de 0,0089 mM ou les concentrations résiduelles sont de l'Ordre de $C/Co = 0,4$ dénotant par là qu'il y a une teneur minimale au-delà de laquelle elle doit être administrée.

D'après ces résultats on observe que le rendement de dégradation de VG à différentes concentrations en fer que le rendement optimal 94,3 % correspond à une concentration de 0,5 Mm, et avec les teneurs décroissantes en fer diminue, le rendement de dégradation décroît, par contre quand la concentration de fer dépasse la valeur optimale 0,5 mM. Le rendement est aussi diminué de 94,3 à 91,80 %. Donc une concentration élevée de Fe^{2+} favorise la réaction parasite et la formation de précipites entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles.

Sur la figure IV.11 nous avons exprimé les évolutions des rendements d'élimination du colorant VG à différentes teneurs en fer et ce durant les traitements.

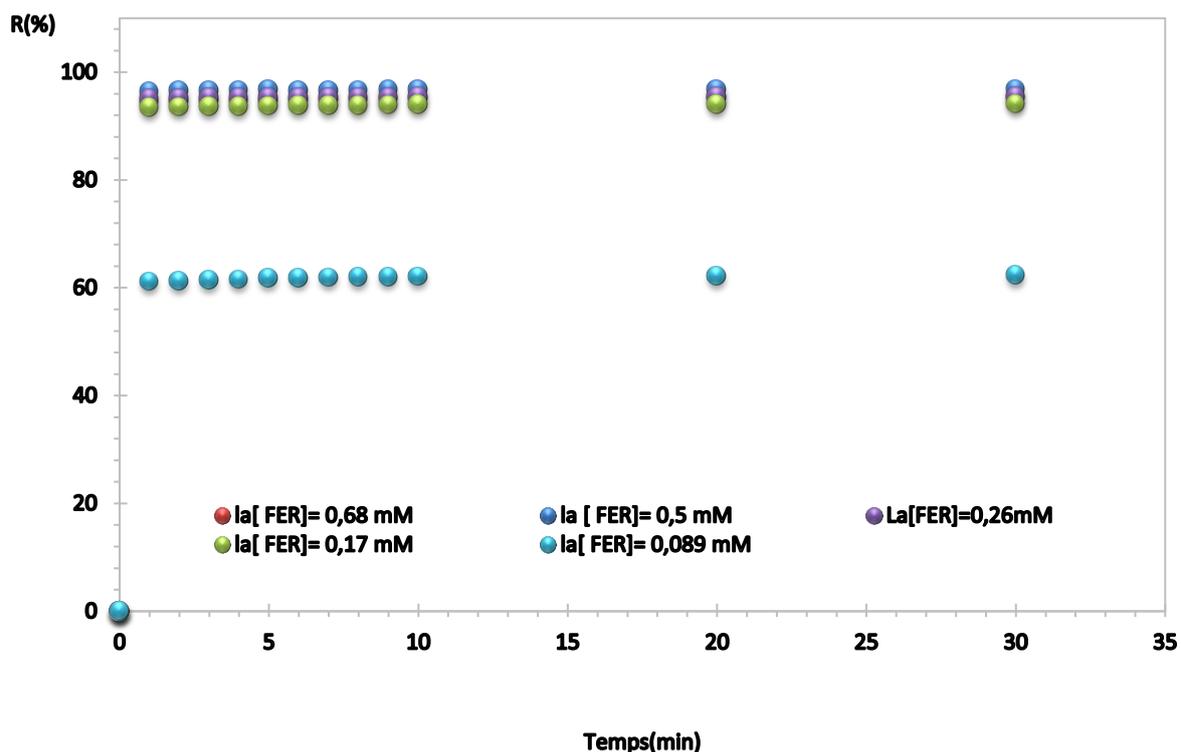


Figure (IV.11) : Rendement de la dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction de temps lors traitement par procédé Fenton

Nous avons reproduit les meilleurs taux de rendements obtenus sur le tableau (IV.5) Ou on voit bien qu'une concentration minimale en Fe^{+2} soit 0,17 mM est nécessaire pour avoir des abattements appréciables

Tableau (IV.5) : Rendement de dégradation du VG par le procédé Fenton en fonction de la concentration de Fer.

[Fer] (mM)	Rendement(%)
0,68	91,80
0,5	94,3
0,26	90,82
0,17	88,06
0,089	58,87

IV.4.5 Etude la cinétique de la décoloration :

Nous avons déterminé la cinétique de décoloration à partir des valeurs des absorbances trouves à 590 nm. La détermination de la constante de vitesse « K » permet de donner sur

l'équation d'oxydation d'un substrat organique par le réactif de Fenton en excès suivait une loi du pseudo- première ordre et pouvait être exprimée par cette équation :



$$V = - \frac{d[\text{colorant}]}{dt} = K[\text{colorant}] [\text{OH}^\circ] \quad (\text{IV. 7})$$

Une réaction chimique est d'ordre 1 si l'on peut écrire sa vitesse sous la forme suivante :

$$- \frac{dc}{dt} = KC \quad (\text{IV .8})$$

Après une intégration limitée de l'équation Eq (IV .8) avec les bornes ($t=0, C=C_0$) et en conservant un volume constant, on obtient :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{app} t \quad (\text{IV .9})$$

D'après la loi de Beer-Lambert $C = \text{abs.} \cdot \epsilon \cdot l$. Alors tracer $\ln = \frac{C}{C_0}$ Revient à tracer

$$\ln = \frac{ABS}{ABS_0}$$

On trace la courbe $\ln = \frac{C}{C_0}$ en fonction de temps de traitement on obtient une courbe dont la pente représente la constante de vitesse de la réaction.

D'après ces figures, nous remarquons deux phases bien distinctes, dans la première phase ou une rapidité de dégradation du VG par les radicaux hydroxyles est constatée, dans la deuxième phase un ralentissement de dégradation.

Les figure IV.12 a IV.15 représentent les évolutions de $\ln C/C_0$ en fonction du temps de traitement calculées d'après les courbes de cinétique de dégradation du colorant en fonction des différents paramètres opératoires, ces figures nous permettent d'estimer les constantes K_{app} , nous avons utilisé les valeurs uniquement pour les deuxièmes branches des courbes, le calcul des premières branches est rendu ardu du fait des temps très réduits pour atteindre les paliers.

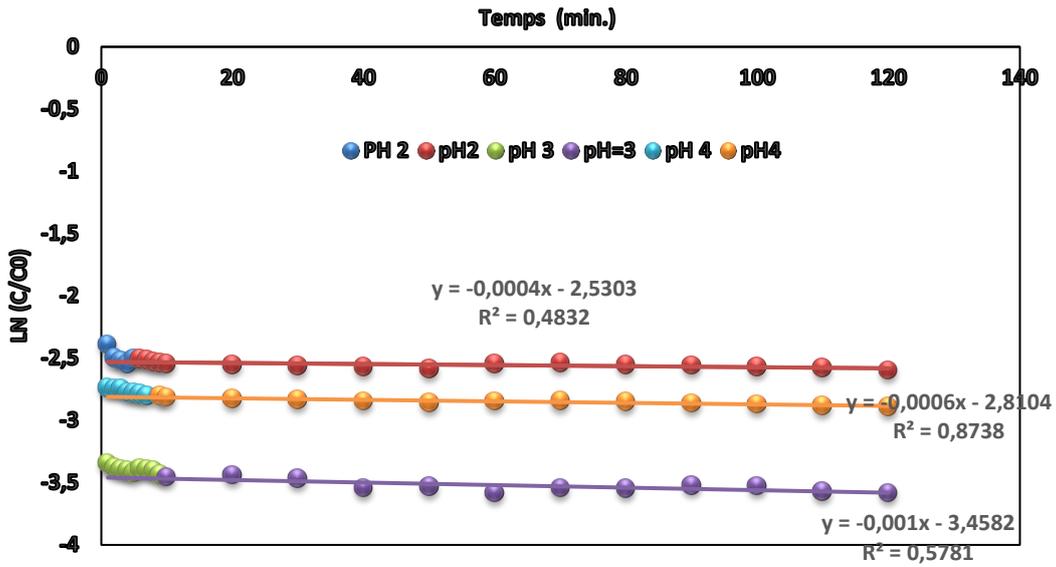


Figure (IV.12) : Détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différentes valeurs de pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton.

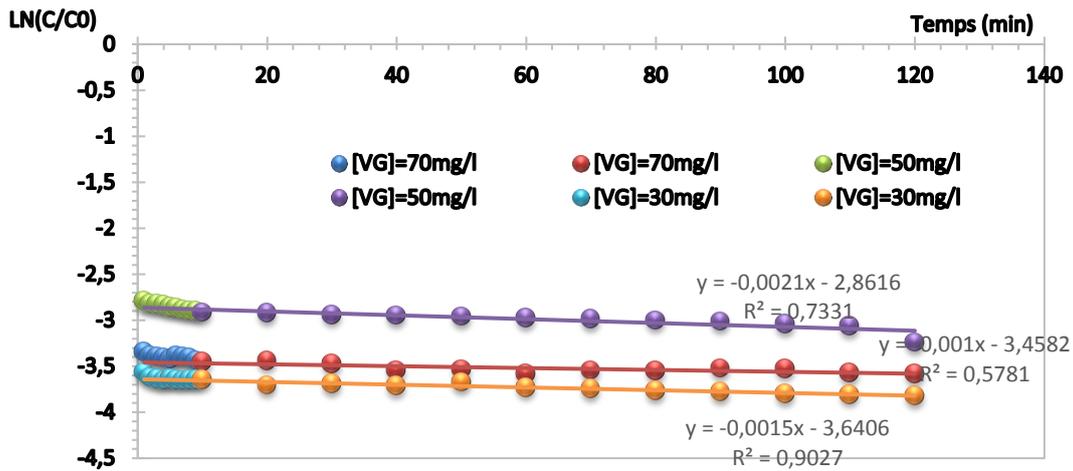


Figure (IV. 13) : Les constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG à différent concentration en fonction de temps lors du traitement par procédé Fenton

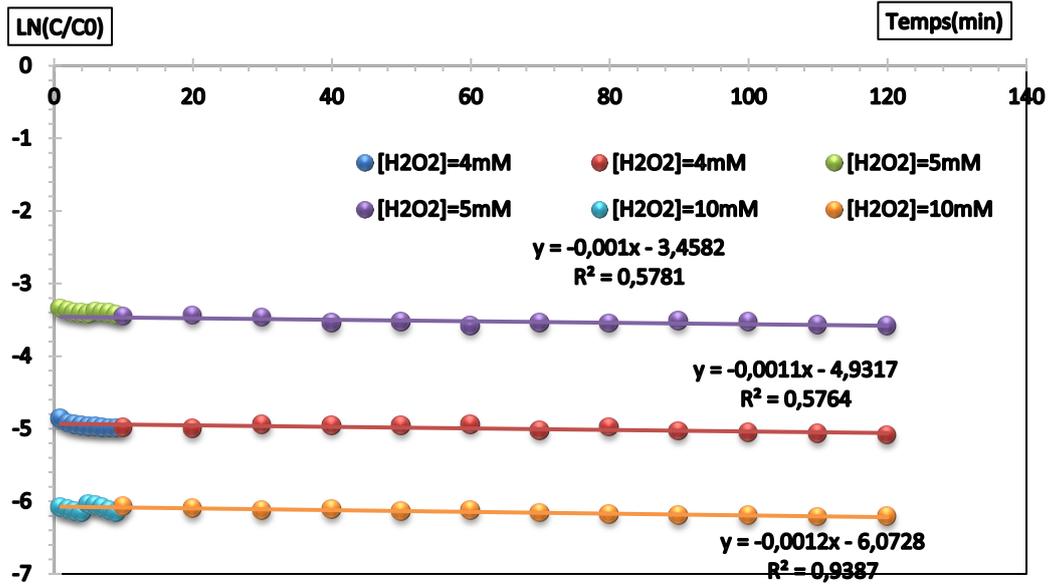


Figure (IV.14) : les constantes cinétique apparentes de dégradation du VG pour de différents rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton

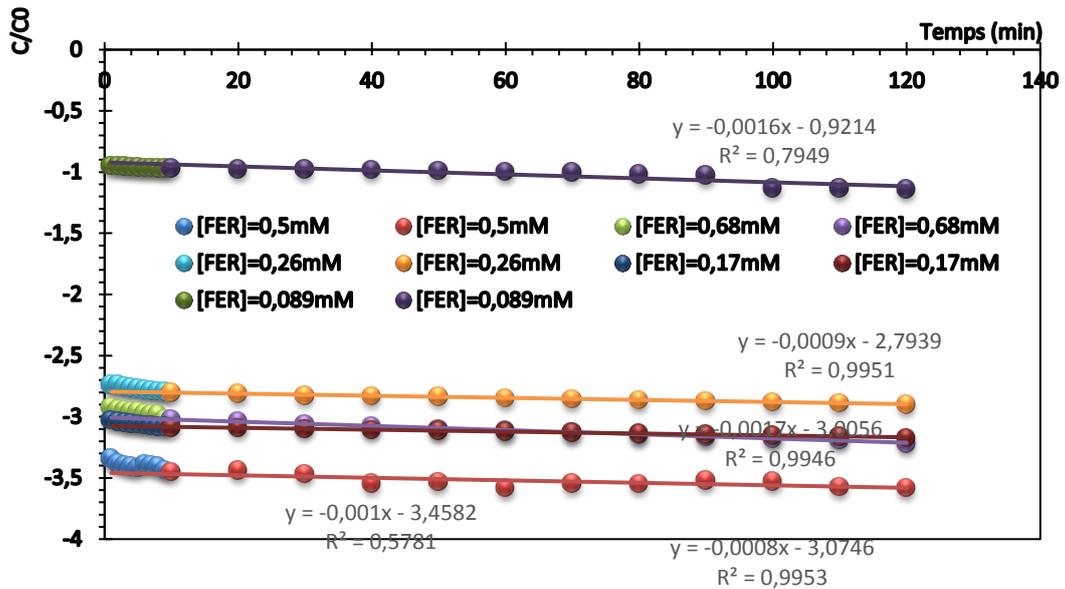


Figure (IV.15) : Les constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différentes $[Fe]$ en fonction du temps lors de traitement par procédé Fenton

Les différentes constantes cinétiques apparentes en fonction des différents paramètres sont données dans le tableau (IV .6).

Tableau (IV .6) : les différentes constantes cinétiques en fonction de pH

!!!!!!	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
Effet du pH		
pH =2	0,113	0,483
pH= 3	0,159	0,578
pH= 4	0,130	0,873
Effet de la charge en colorant VG		
[VG]=30 mg/L	0,169	0,902
[VG]=50 mg/L	0,159	0,733
[VG]=70 mg/L	0,132	0,578
Effet de la teneur [H₂O₂]		
[H ₂ O ₂] =4(mM)	0,159	0,576
[H ₂ O ₂]= 5(mM)	0,231	0,578
[H ₂ O ₂] =10(mM)	0,289	0,938
Effet de la teneur [Fer] (mg/l)		
[Fer] = 0,68 (mg/l)	0,138	0,995
[Fer]= 0,5 (mg/l)	0,159	0,578
[Fer] = 0,26 (mg/l)	0,130	0,995
[Fer] = 0,17 (mg/l)	0,114	0,994
[Fer]= 0,089 (mg/l)	0,045	0,794

D'après ce tableau, nous remarquons que les cinétiques suivent moyennement l'allure e dans les conditions opératoires sauf à la valeur de pH appliquée de 4 ou on obtient un R^2 de l'ordre de 0,873 dénotant qu'il y a d'autres paramètres qui interviennent.

D'après ce tableau on montre que la vitesse de dégradation du VG est maximum pour une concentration de [H₂O₂] de 10 mM, donc que la vitesse de décoloration du mélange est proportionnelle au rapport de [H₂O₂] / [Fe⁺²]. Les constantes de vitesse sont plus importantes dans le cas où le rapport [H₂O₂] / [Fe⁺²] est le plus important

Le tableau IV.6. Montre clairement que la vitesse de décoloration de colorant est proportionnelle à la concentration de Fer et que la constante de vitesse de dégradation de VG passe par une valeur maximale pour une concentration de [Fer]=0,68 mM et diminue avec la diminution de la concentration de ce dernier

IV.5. Étude des effets de certains paramètres sur l'efficacité de procédé photo-Fenton :

IV.5.1. Effet du pH du milieu :

La stratégie de travail est identique à celle suivie dans la première partie : dégradation par procédé de Fenton, la seule différence consiste à introduire une source de lumière UV qui va irradier l'ensemble du mélange réactionnel.

Pour l'étude de l'effet du pH, nous avons suivi les mêmes conditions que dans l'étude de l'effet de pH,

- **Conditions opératoires :** les mêmes conditions opératoires réalisées dans le procédé fenton, la seule différence la présence d'une intensité lumineuse maximale qui correspond à la mise en marche de trois lampes.
- La concentration de VG =50mg/l
- La concentration de peroxyde d'hydrogène=5Mm
- La concentration de Fe^{+2} =0,5 mM
- pH =2 , 3 et 4

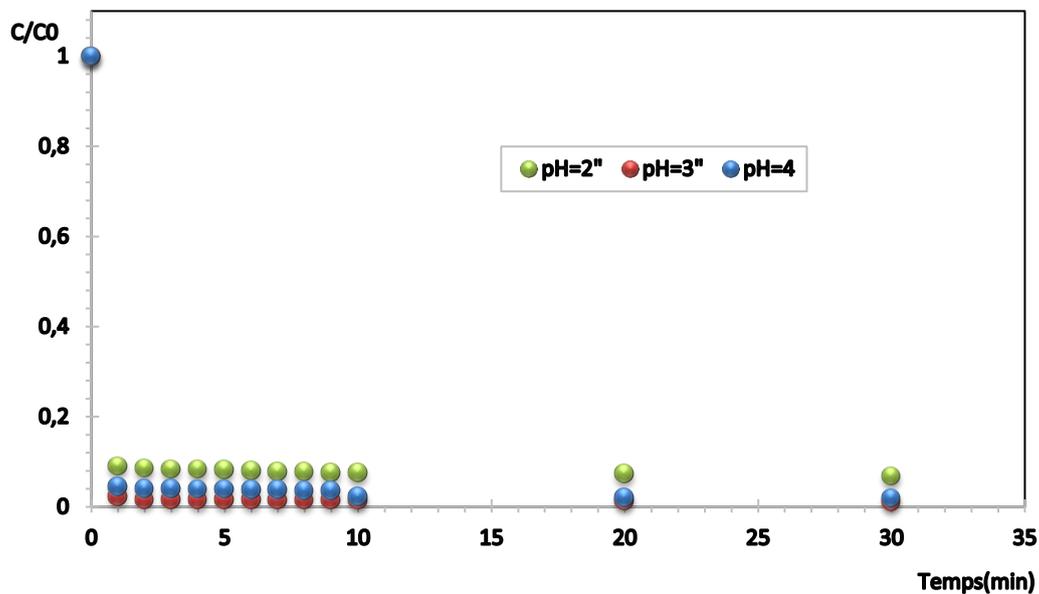


Figure (IV.16) : Evolution temporelle de la teneur résiduelle en colorant VG à des différentes valeurs de pH appliqué lors de traitement par procédé Photo- Fenton

La courbe IV.17 suivant représente le rendement de dégradation de VG à différents pH en fonction de temps de traitement est présentée ci-dessous

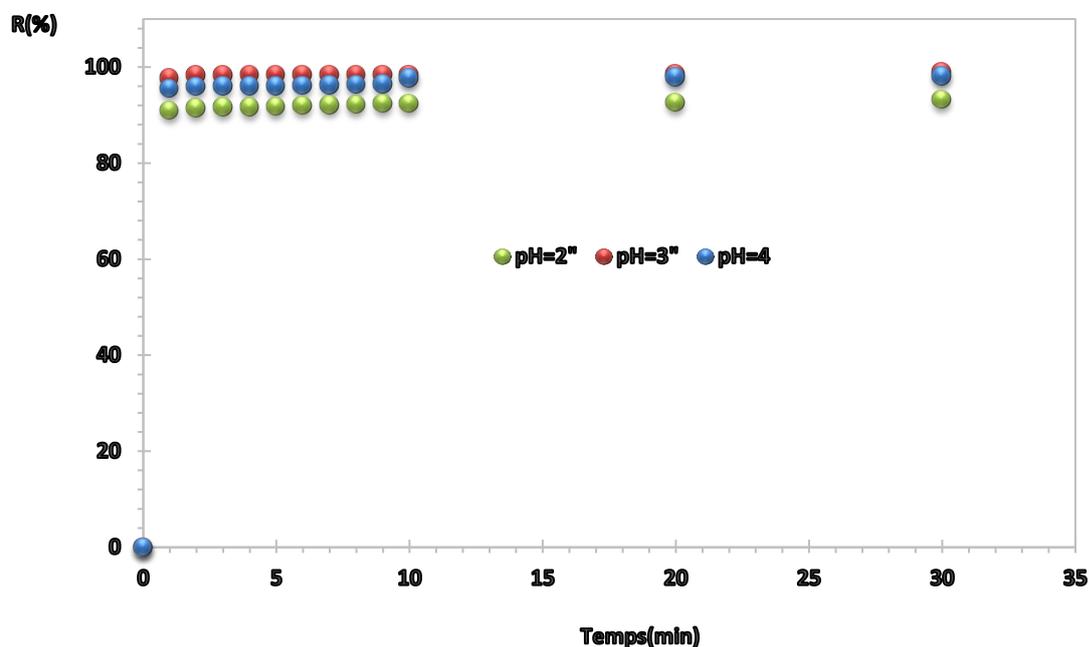


Figure (IV. 17) : Evolution temporelle des rendements de dégradation du VG à différentes valeurs de pH appliqué par le procédé de Photo- Fenton

D'après les résultats obtenus on observe que le rendement de dégradation de VG est élevé pour un pH=3 parce que au bout de quelques minute la decoloration a été faite de 99,34 % et de 99,88 % à pH=4 donc la présence de la lumière UV stimule la formation des radicaux hydroxyle et accélère la réaction de décoloration

Tableau (IV. 7) : les rendements de dégradation du VG par le procédé de photo-Fenton en fonction de pH

pH	Rendement(%)
2	93,88
3	99,34
4	98,88

IV.5.2. Effet des concentrations des colorants :

Les conditions opératoires sont les suivantes : Pour l'étude de la charge en colorant, nous avons opté pour les conditions suivantes.

- La concentration de peroxyde d'hydrogène=5 mM
- La concentration de Fe^{+2} =0,5 mM
- pH=3
- Les concentrations du VG sont : 30 ; 50 ; 70 mg/l
- La présence de l'intensité UV.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante ;

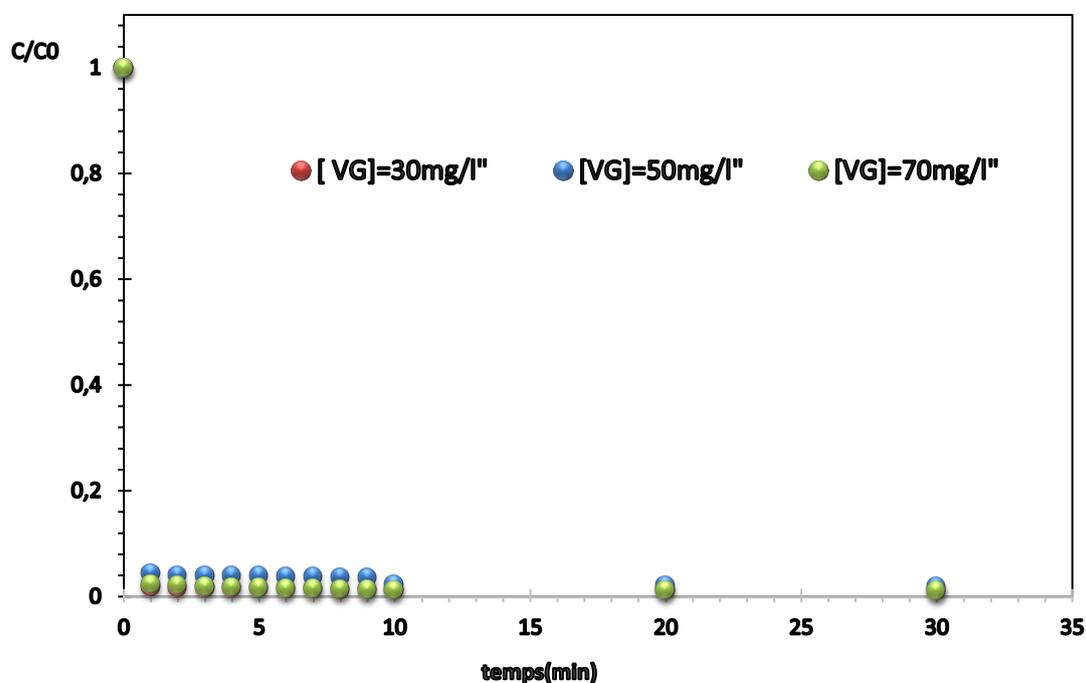


Figure (IV.18) : Evolution temporelle de la dégradation du VG pour de différentes concentrations en fonction de temps lors traitement par procédé Photo- Fenton

On constate que le rendement de dégradation de VG diminue lorsque sa concentration augmente dans la solution, qui implique pour une augmentation du nombre de molécules de matière organiques comparativement aux des radicaux hydroxyles ;

La figure suivante représente le rendement de dégradation de VG à différents concentrations de polluant en fonction de temps

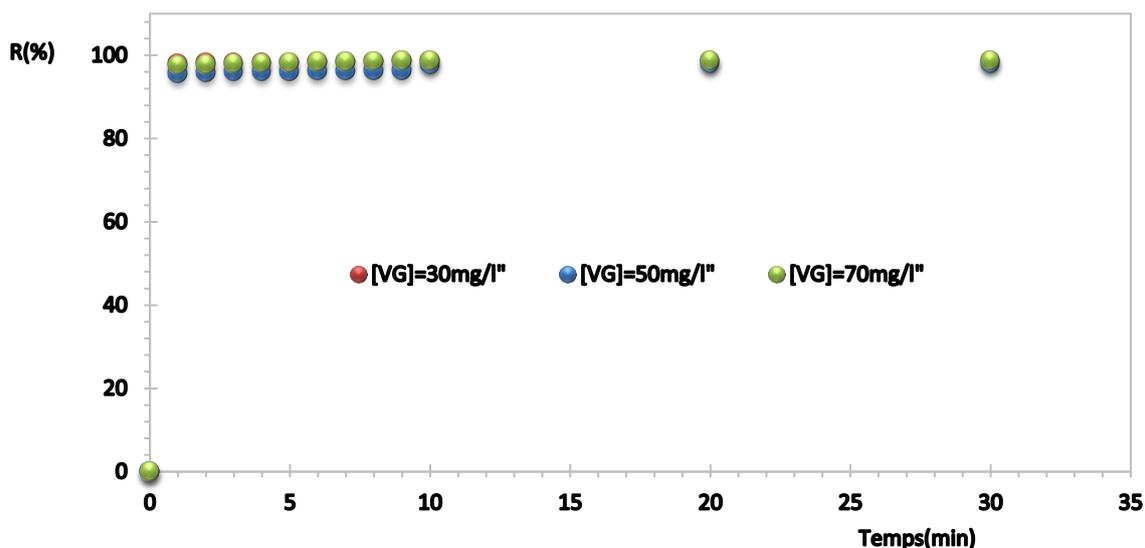


Figure (IV.19) : Evolution temporelle du rendement de la dégradation de VG à différentes concentrations lors traitement par procédé Photo-Fenton

Tableau (IV.8) : Rendement de dégradation du VG par procédé Photo- Fenton à différentes concentrations

[VG] en (mg/l)	Rendement(%)
30	99,34
50	99,19
70	99,03

IV.5.3- Effet du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$

Le colorant VG de concentration initiale égale à 50 mg/L est traité par le réactif de Photo- Fenton sous irradiation d'UV à intensité lumineuse maximale qui correspond à la mise en marche de trois lampes. Les rapports $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ sont : 8 ; 10 et 20. La courbe de décoloration du colorant est représentée sur la figure (IV.22). La courbe suivante représente le rendement de dégradation de VG à différents taux $R=[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ en fonction de temps.

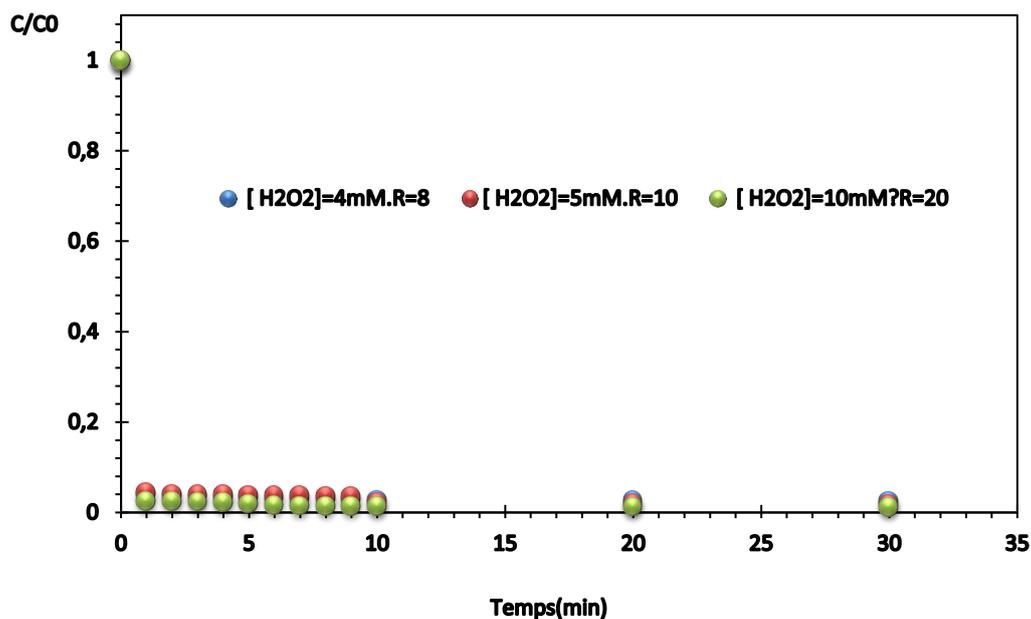


Figure (IV.20) : Evolution temporelle de la dégradation du VG pour de différent $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Photo- Fenton

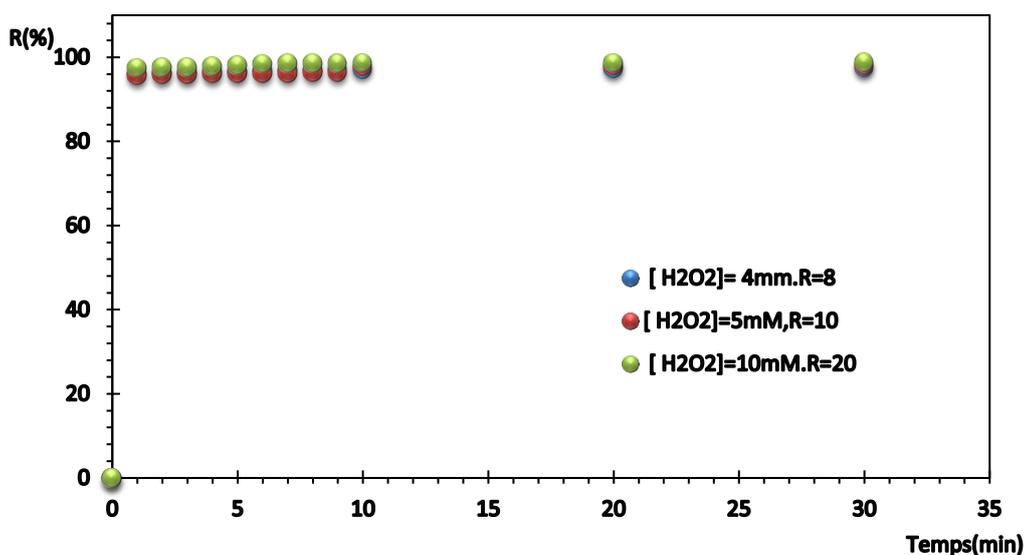


Figure (IV. 21): le rendement de dégradation du VG à différent rapport $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ en Fonction de temps lors de traitement par le procédé de Photo- Fenton

Le tableau IV.9 .représent le rendement de dégradation de VG par procédé photo-fenton à differens rapports $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$

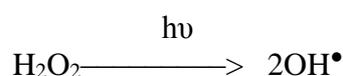
Tableau (IV.9) : les rendements de dégradation du VG par le procédé de photo-fenton en fonction de différente concentration de peroxyde d'hydrogène.

R=[H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	[H ₂ O ₂] en (mM)	Rendement(%)
8	4	97,25
10	5	99,34
20	10	99,58

D'après les résultats obtenus, on observe que l'augmentation de la concentration de [H₂O₂] est proportionnel avec l'augmentation du rapport [H₂O₂] / [Fe⁺²] donc l'augmentation de 4 mM à 10 mM du [H₂O₂] et de 8 à 20 du rapport [H₂O₂] assure l'augmentation de rendement de 97,25 à 99,58 %.

La décoloration du VG semble être très rapide en utilisant le procédé de Photo – Fenton La comparaison des constantes de vitesse de décoloration avec les deux procédés montre la supériorité du procédé en présence de lumière UV. La présence de radiation UV améliore le procédé à travers deux voies :

La photolyse des molécules de H₂O₂ est très importante ce qui va permettre dégénérer plus de radicaux hydroxyles (OH•)



L'étape limitant dans le procédé de Fenton étant la réduction des ions Fe⁺³ en Fe⁺², cette étape est activée dans le procédé de photo-Fenton par l'effet réducteur des rayonnements UV. En effet ces irradiations sont capables de réduire les ions Fe⁺³ en Fe⁺² sans pour autant consommer les radicaux hydroxyles. Ces derniers peuvent continuer à dégrader la matière dans le mélange réactionnel.

IV.5.4. Effet de la concentration de Fe^{+2} :

La concentration de fer ferreux joue un rôle très important dans l'élimination d'un colorant par le procédé fenton, ce procédé se déroule dans les conditions suivantes :

➤ Les conditions opératoires :

- Les concentrations de $[\text{Fe}^{+2}] = 0,089 ; 0,17 ; 0,26 ; 0,5 ; \text{et } 0,68 \text{ Mm}$
- La concentration de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$
- La concentration de $[\text{VG}] = 50 \text{ mM}$
- $\text{pH} = 3$

Sur la figure suivante, nous avons représenté les évolutions des cinétiques de dégradation en fonction du temps de traitement par photo fenton.

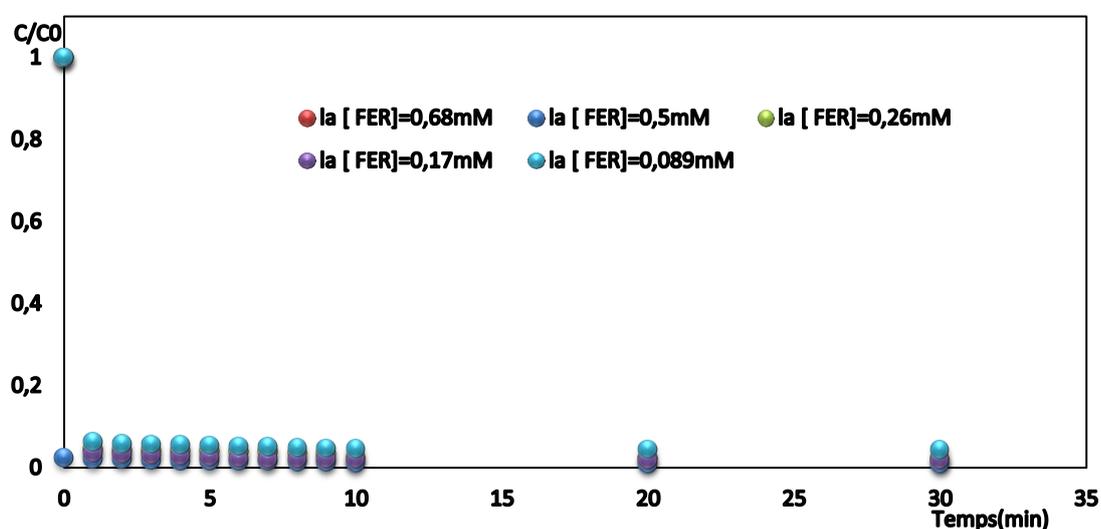


Figure (IV. 22): cinétique de dégradation du VG pour de différent concentration de Fer en fonction du temps lors traitement par procédé Photo-Fenton

L'évaluation de rendement de dégradation de VG par le procédé Photo-Fenton dans ces conditions est représentée dans le tableau (IV.16) et la figure (IV.25)

Par l'augmentation de la concentration de $[\text{Fe}^{+2}]$, le rendement de dégradation augmente jusqu'à 99,49 % à une concentration de 0,68 mM .

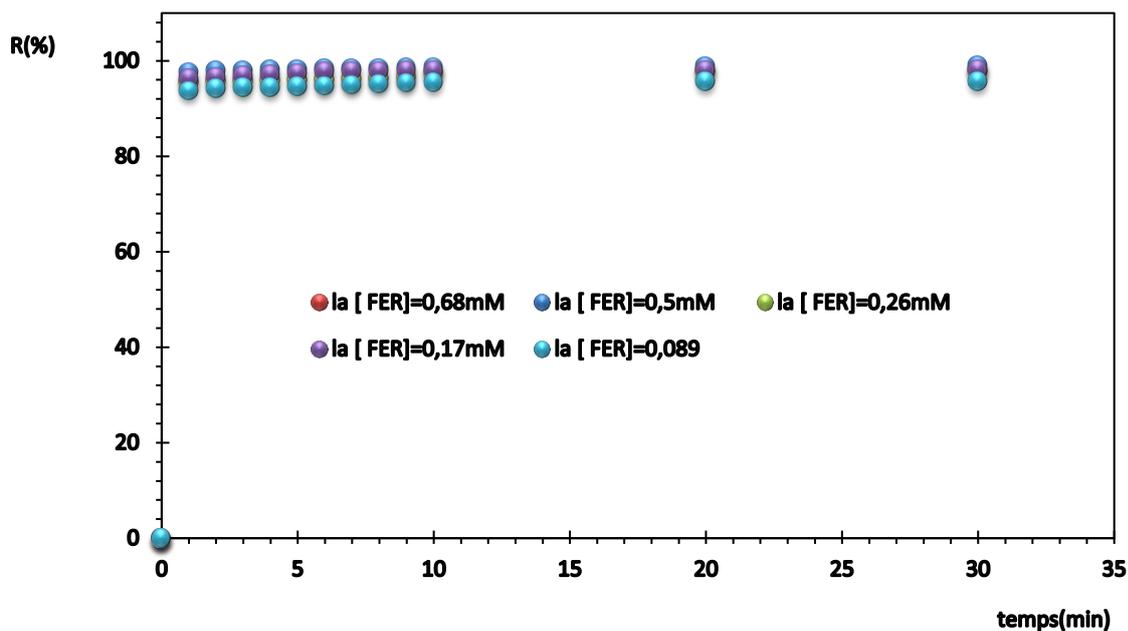


Figure (IV. 23) : le rendement de dégradation du VG à différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors du traitement par procédé Photo-Fenton

Tableau (IV.10): Rendement de dégradation du VG par le procédé Fenton en fonction de la concentration de Fer par procédé Photo-Fenton

[FER] en (mM)	Rendement(%)
0,089	95,27
0,17	98,62
0,26	99,24
0,5	99,34
0,68	99,49

Etude Cinétique de la dégradation

Les figures IV.24 à IV.27 représentent les cinétiques de dégradation de VG et leurs constantes cinétiques

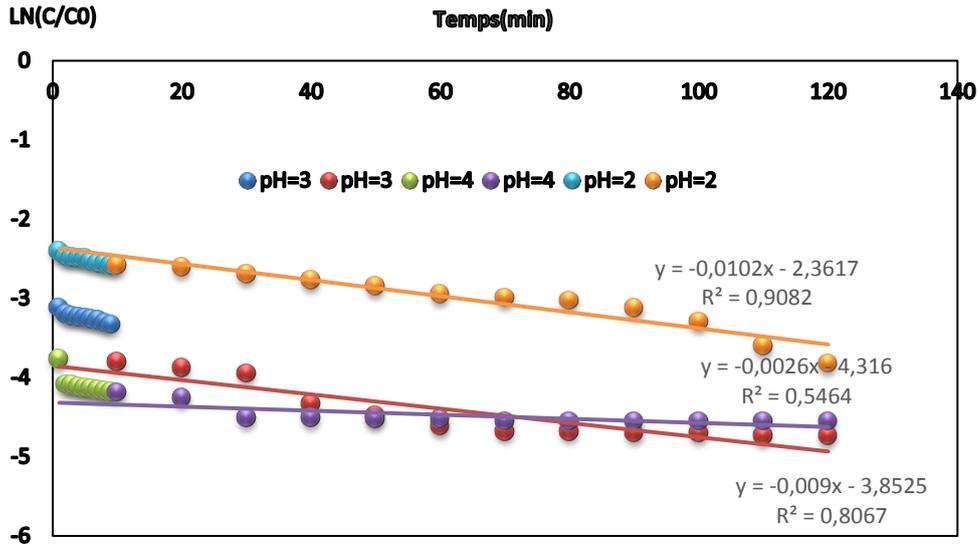


Figure (IV.24) : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différent pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Photo-Fenton

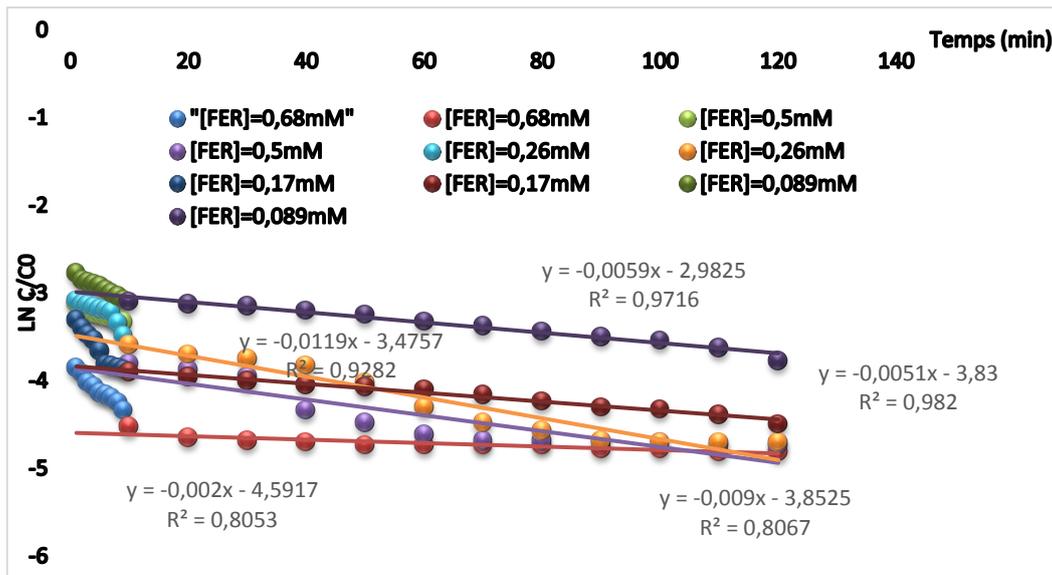


Figure (IV. 25): détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG pour de différentes concentrations de Fer en fonction du temps lors de traitement par procédé Photo-Fenton

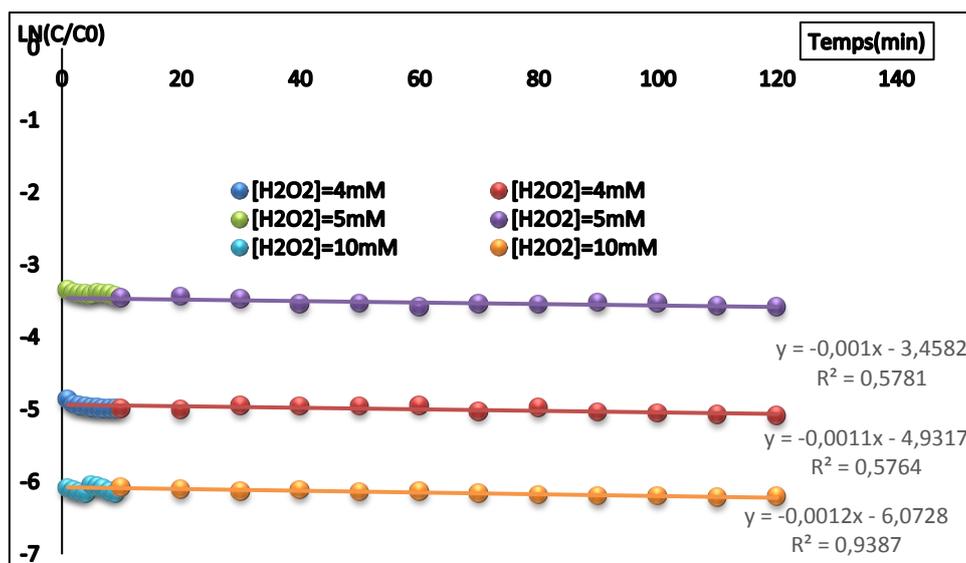


Figure (IV.26): détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du VG pour de différents $R = [H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ en fonction du temps lors de traitement par procédé Photo- Fenton

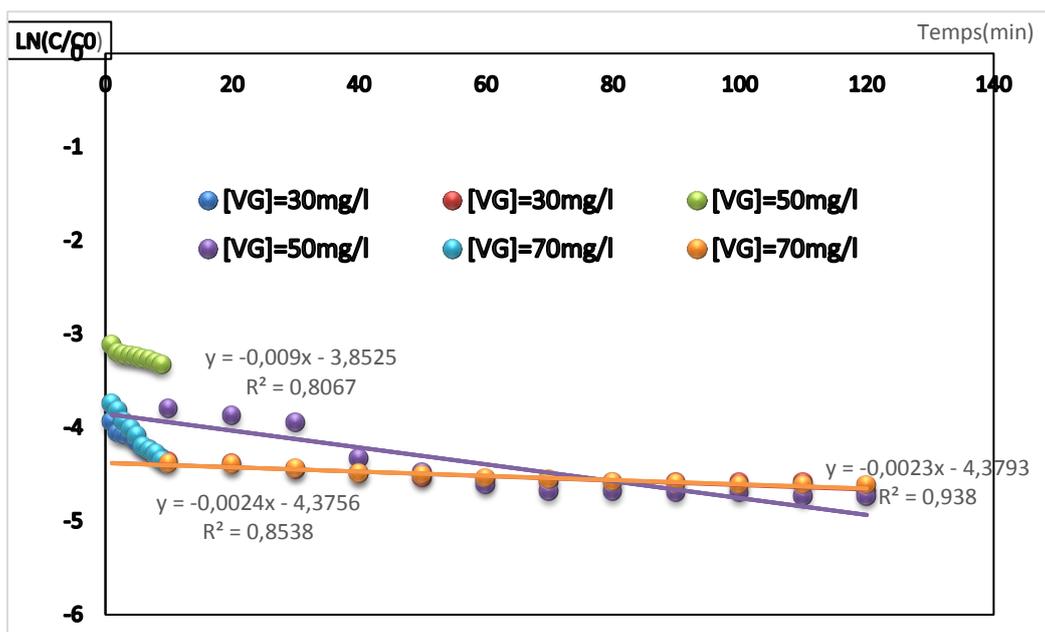


Figure (IV.27) détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du VG de différente $[VG]$ en fonction de temps lors du traitement par procédé Photo- Fenton.

Tableau (IV .11) : Les différentes constantes cinétiques en fonction de la, $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{VG}]$, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{+2}]$ et pH

[Fer](mg/l)	$K_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2
0,68	0,183	0,674
0,5	0,157	0,558
0,26	0,148	0,941
0,17	0,146	0,804
0,089	0,131	0,949
$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mM})$	$K_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2
4	0,148	0,987
5	0,153	0,806
10	0,175	0,926
VG (mg/l)	$K_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2
30	0,187	0,938
50	0,178	0,806
70	0,148	0,853
pH	$K_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2
2	0,114	0,546
3	0,179	0,908
4	0,148	0,806

D'après le tableau IV.11, nous remarquons que l'augmentation des valeurs du pH provoque la diminution des valeurs de constantes de vitesse de décoloration de VG. Ce résultat pourrait être attribué à une diminution dans la production des radicaux OH^\bullet . En effet, le pH de la solution contrôle la production de ces espèces réactives de l'oxygène. Lorsque le pH de la solution augmente, la précipitation des ions de fer sous forme de complexes d'hydroxyde est favorisée, diminuant ainsi la décomposition catalytique de H_2O_2 pour former les radicaux OH^\bullet . Et montre aussi que la vitesse de décoloration de colorant est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la concentration initiale en colorant de 30-70mg/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. Ainsi que la vitesse de décoloration de colorant est proportionnelle à la concentration de Fer et que la constante de vitesse de dégradation de VG passe par un maximum pour une concentration de $[\text{Fer}]=0,68\text{mM}$ et diminue avec la diminution de la concentration de ce dernier

Comparaison entre les procédés Fenton et Photo Fenton

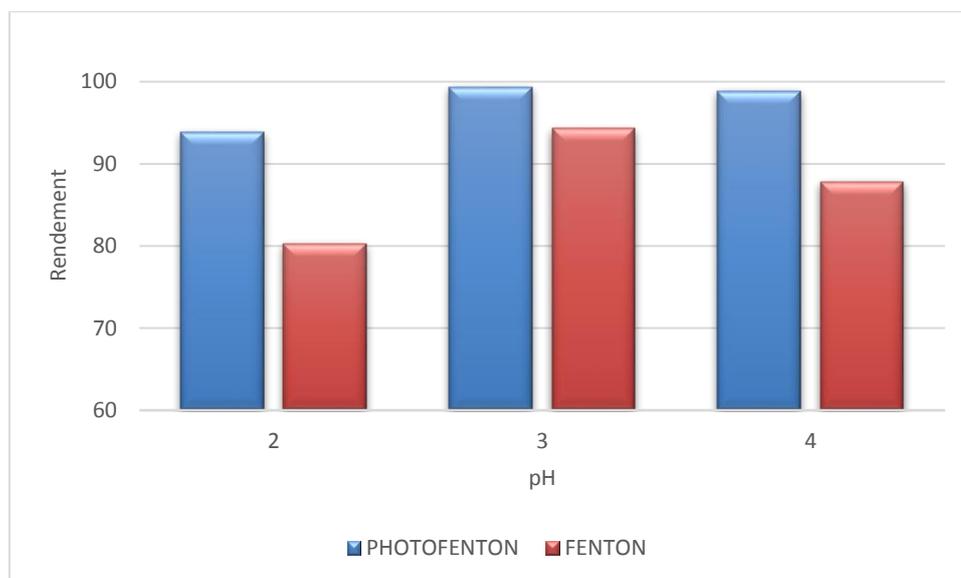


Figure. IV. 27. Influence du pH sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30

On peut observer que les performances sont meilleures dans le cas du procédé photo fenton et ce quel que soit les valeurs du pH appliquées. Mais on peut noter que les performances sont assez proches pour les deux procédés à des pH 3 et pH 4. Par contre les performances pour le cas où le pH appliqué est de 2 pour le cas du procédé fenton sont moins probantes

Pour la figure IV.29 qui illustre les performances relatives aux deux procédés utilisés pour un temps de traitement de 30 minutes en tenant comptes des teneurs croissantes en Fe^{2+} , nous pouvons observer que les performances obtenues, aux erreurs de précision près, sont assez semblables pour les deux procédés utilisés ou des performances assez appréciables sont notées , excepté pour la concentration de 0,089 mM dans le cas du procédé fenton dénotant qu'une teneur en Fe^{2+} supérieure ou égale à 0,17 mM est nécessaire pour de meilleures performances

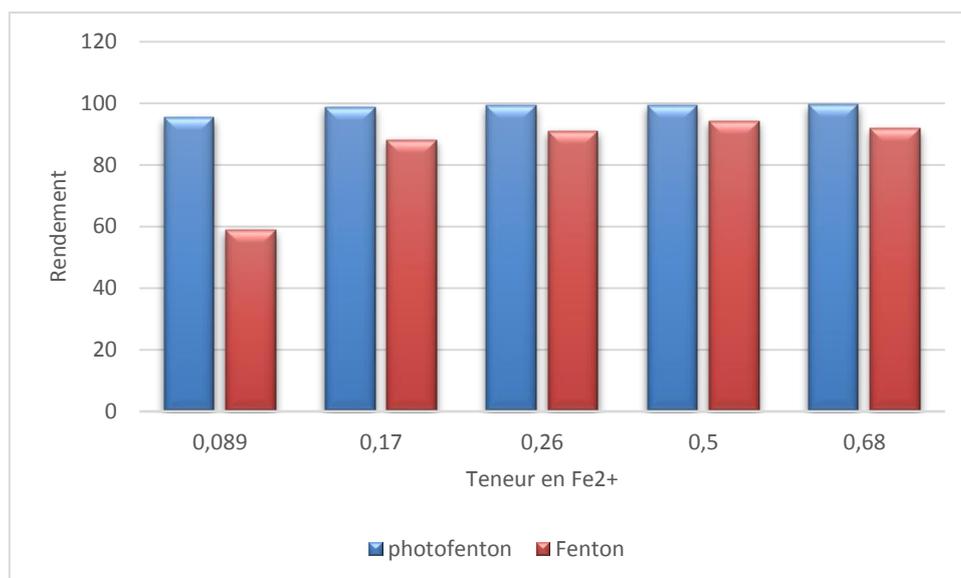


Figure. IV. 28. Influence du la teneur en Fe²⁺ sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30

Dans le cas de la variation de la charge en polluant, nous avons représenté sur la figure IV.30 l'influence du la charge en polluant sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30 (temps de traitement de 30 minutes). Nous observons que des performances notables concernant les rendements de dégradation sont obtenues et ce quel que soit la charge utilisée avec une légère baisse dans le cas des fortes charges pour le procédé fenton

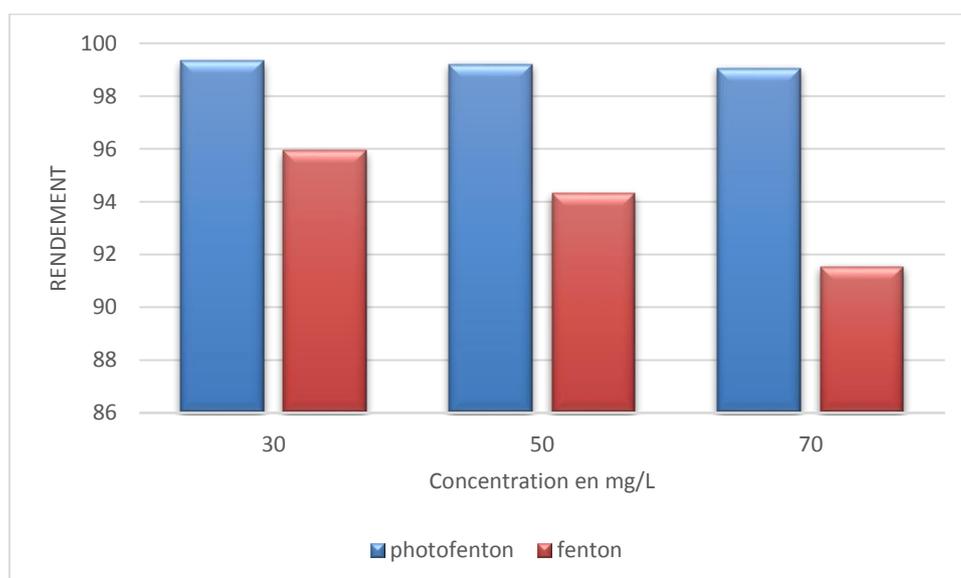


Figure. IV. 29. Influence du la charge en polluant sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30

Pour le dernier paramètre étudié à savoir le rapport (H_2O_2/Fe^{2+}); nous avons porté sur la figure IV.31, les meilleures performances obtenues pour les deux procédés utilisés et ce pour un temps de traitement de 30 minutes.

Nous constatons que les performances sont très intéressantes pour les deux procédés avec un léger avantage pour le procédé photo-fenton.

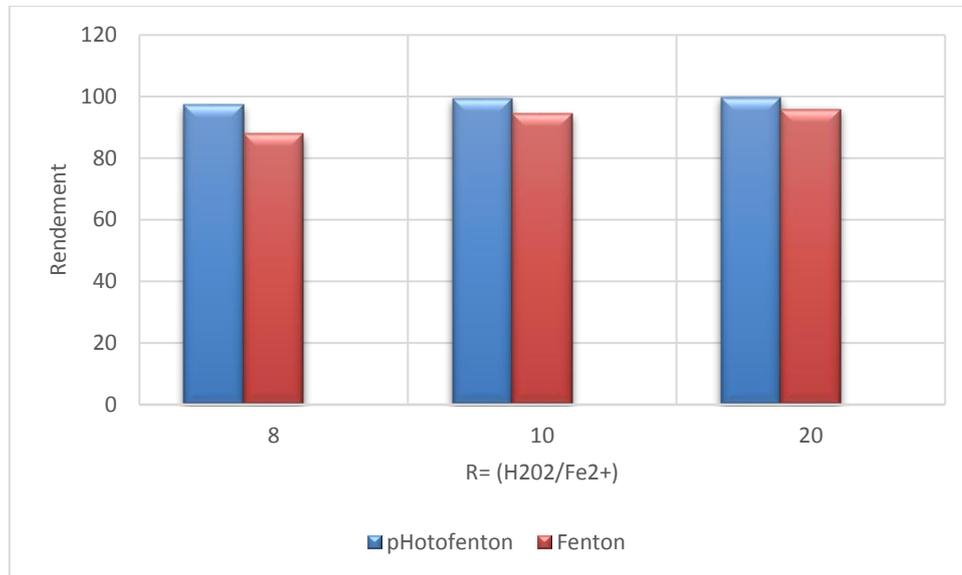


Figure. IV. 30. Influence du la charge en polluant sur les performances relatives des deux procédés fenton et photo-fenton à T30

Conclusion

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile sont toxiques et non biodégradables et ne sont pas détruits par les procédés classiques. La qualité des eaux entrant dans les usines de production d'eau potable et dans les stations d'épuration des eaux usées est de plus en plus affectée par la contamination de composés organiques réfractaires issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, pétrolières, etc. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains

Dans la pratique nous allons étudier les cinétiques de la décoloration de VG par le Procédé de Fenton et photo fenton. On a fait l'étude des effets de certains paramètres sur l'efficacité de ces deux procédés, les résultats obtenus montrent que :

- la dégradation du VG par ces procédés augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à l'obtention a la valeur optimal,
- Les meilleures dégradations ont réalisé à $pH= 3$,
- la dégradation de colorant et leur cinétique est très rapide selon un temps très court,
- lorsque le pH de la solution augmente une grande partie du fer précipite sous forme d'hydroxydes ferriques,
- Le procédé photo-Fenton se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les colorants en solution aqueuse,
- la photo fenton et préfère parmi les POA, parce que au bout de quelques seconds la décoloration a été faite à cause de la présence de la lumière qui jeu le rôle de catalyseur,

Les résultats montrent la possibilité d'éliminer les polluants difficiles à détruire par les procédés classiques, En vue de favoriser le développement à grande échelle des POA, cette synthèse sur les applications des POA suggère les solutions suivantes :

- les radicaux peuvent être générés par le biais de l'ozonation, photochimie, par ultrasons, mais c'est par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux que leur formation est la plus simple et la plus efficace,

- adapter davantage les POA aux usines existantes de traitement des eaux afin d'accroître leur efficacité épuratoire sans procéder nécessairement à la construction majeure de nouvelles infrastructures;
- développer des stratégies d'opération afin de réduire autant que possible les quantités de réactifs tout en assurant une efficacité épuratoire permettant d'atteindre les normes de rejet ou de potabilisation qui évoluent vers une sévérité croissante;
- les POA peuvent avantageusement être couplés à des procédés biologiques lors du traitement des effluents contenant d
- es composés organiques réfractaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: N. Ladhari (2017). Les colorants textiles 9 juin Noor Publishing
- [2]: A. Welham, (2000). The theory of dyeing (and the secret of life) J. Soc. Dyers colour. 116
- [3]: Colour Index (1975). The Society of Dyers and Colorists. Revised third edition, UK,
- [4] : Perrin R (1999)., Chimie industrielle " 2eme édition, Dunod.
- [5]: F.P Vander Zee, (2002) "Anaerobic azo dye reduction", these doctorat; Wagening en University, the Netherlands
- [6]: A Zille., (2005). Reactions for Textile Applications ", thèse Doctorat; University does Minho Escola of Engenharia,
- [7]: J. Ma, K. Wang, L.Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni (2015). Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites. Ceramics International, 41, Pages 2050-2056; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.137>
- [8]: E Zawlotzkiguivarch. (2004)., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée,
- [9]: M.N., Crepy (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin,
- [10]: J. Swamy (1998). The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametesversicolor these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March,
- [11]: S.S. Leena (2009), Removal of Dyes from Wastewater using Adsorption, A Review International Journal of BioSciences and Technology Volume 2, Issue 4, Page(s):47-51
- [12]: S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter (2004), Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. J. Colloid Interf. Sci. 280
- [13]: K. Kadirvely, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology, Volume 87, Issue 1, Pages 129-132

- **[14]:** N. Lamri. (2010) Elimination du colorant organique en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine
- **[15]:** A. Benosman (2011).Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-Bentonite, Mémoire de magister, université de Tlemcen
- **[16]:** A. Ala, (2009).Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de magister, université mentouri –constantine
- **[17]:** M. Dogan. M. Alkan, (2003) Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere Volume 50, Issue 4, Pages 517-528
- **[18]:** H.C Chu , K.M, Chen, (2002) Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass process biochem Volume 37, Issue 6, Pages 595-600
- **[19]:** D. Ghosh; G. Bhattacharyya. (2002) Adsorption of methylene blue on kaolinite Appl.clay;sci, Volume 20, Issue 6, , Pages 295-300
- **[20]:** S. Ammar, M.A. Oturan L. Labiadh, A. Guersalli, R. Abdelhedi N. Oturan (2015) Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst, Water Research, Volume 74, Pages 77-87
- **[21]:** T.S. Anirudhan M. Ramachandran (2015) Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, Process Safety and Environmental Protection, Volume 95, Pages 215-225
- **[22]:** M. Naushad, Z. A. ALOthman, Md.R Awual, S.M. Alfadul & T. Ahamad (2011). Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. Desalination and Water Treatment ,Volume 57, 2016 - Issue 29
- **[23]:** A.M. Aljeboreea, A.N. Alshirifib, A.F. Alkaima (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. Arabian Journal of Chemistry. Volume 10, Supplement 2, Pages S3381-S3393
- **[24]:** Ö. Demirbaş & M. Alkan (2015). Adsorption kinetics of a cationic dye from wastewater Desalination and Water Treatment .Volume 53, - Issue 13
- **[25]:** A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, Z. Ksibi, G. Berhault, H. Kochkara (2015). Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials: Kinetic study,

adsorption isotherms and formal mechanisms, *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 163, Pages 404-414

- **[26]:** A. Imran. (2014). *Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level Separation & Purification Reviews* Volume 43, - Issue 3, Pages 175-205
- **[27]:** C. Guillard, F Dappozze, G Berhault, Z Ksibi (2014). Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid—Adsorption isotherms and kinetics study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 279, Pages 8-16
- **[28]:** C.A. Costa, A.E. Rodrigues, (1982) Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa. Amestrdam.
- **[29] :** K. El Ass, F. Erraib, M. Azzi, A. Laachach (2018). . Removal of Pb (II) from aqueous solutions by low cost adsorbent, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, Volume 9, Issue 2, Page 487-496
- **[30]:** M Long, ZE Ilhan, S Xia, C Zhou, BE Rittmann - (2018). Complete dechlorination and mineralization of pentachlorophenol (PCP) in a hydrogen-based membrane biofilm reactor (MBfR). *Water research*, Volume 144, Pages 134-144 Elsevier
- **[31]:** C. Dalaia, R. Jhab V.R.Desaic Rice Husk and Sugarcane (2015). *Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal*, *Aquatic Procedia*, Volume 4, 2015, Pages 1126-1133.
- **[32]:** Y. Li, D.Mohan, C.U. Pittman, Y.S.Ok & X.Dou. (2016). Removal of antimonate and antimonite from water by schwertmannite granules *Desalination and Water Treatment* , Volume 57, 2016 - Issue 53
- **[33]:** P.V. Messina, P.C. Schulz, (2006). Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *J Colloid Interface Sci.*:305-20.
- **[34]:** C. Kormann, DW Bahnemann et M. Hoffmann, (1991.) La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO₂ suspensions). *Environ Sci Technol* 25: 494 à 500
- **[35]:** G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, (1997) *J. Colloid. Interf. Sci.* 187
- **[36]:** F. Zeferino, I. Gaubeur, M.E.V. Suárez-Iha, P.A. M. Freitas (2014), Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto Green Coconut Fiber (*Cocos nucifera* L.):

- [37]: R., Andreozzi, v., Caprio, A., insol, R., Marotta, (1999). Advanced oxidation process (APOs) for water purification and recovery", catal. Today,
- [38]: S. Gurgour, (2014). "élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-fenton" université ferhat abbas-setif
- [39]: K.O. Elkhire (2015).; Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de fenton (H_2O_2/Fe^{2+}); mémoire de master,
- [40]: E GUIVARCH., N, OTURAN, M.A. OTURAN. (2003) Removal of organ phosphorus pesticides from water by electro gene rated Fenton 'sea gent. Environ. Chem. Let.,
- [41]: GOZZO F. (2001), Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in The presence of organic substrates. J. mol. catalysis A: Chem.,
- [42]: Y.L. HSIAO, K. NOBE, (1993) Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electro generated Fenton's reagent. J. Appl. Electro chem
- [43]: E.Z. Guivarch"(2004).traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre
- [44]: M.L., KREMER G. STEIN (1959).,The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric per chlorate. Trans. Faraday Soc.,
- [45]: S.H LIN., C.C CHANG. (2000), Treatment of land fill lea chate by combined electro- Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water Res.,
- [46]: H. Zollinger (1987). Color chemistry, Synthes, properties and application of organic dyes and pigments. VCH,
- [47]: K. Winnacker, L, Kcheler, (1968), chimie organique 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris,
- [48]: Depa (Danish Environmental Protection Agency) (2000)., survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of eazodyes,
- [49]: L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan (2000), " The pt dyes molecular structure and its chromophoric lumine scences mechanism" 15 the world conference on non-Destructive Testing, 15-21 October Rome.

- [50]: L. Hoyos, M. Mesa (2010), Study of the physicochemical characteristics of mesoporous carbons obtained by using SBA-16 mesoporous silica as template, Rev.fac.ing.univ. Antioquia no.54 Medellín July/Sept. 2010
- [51]: Larc, Worl Health Organization International Agency for research on cancer, (1982), Monographs on the evaluation of the carcino geni crisk of chemicals to human"some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France,
- [52]: R.D. Combs, R.B Have land-Smith", ((1998 A review if the geno toxicity of food, drug, and cosmetic colour and otherazo, triphenylmethene and xanthenes dyes". Mutation Research/ Reviews in gene tic toxicology
- [53]: MARUTHAMUTHU P., NETA P., (1978), J. Phys. Chem.,
- [54] : Mills A., Le Hunte S., (1997) An overview of semi conductor photo catalysis, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 1-35.
- [55] : Huchon R., (2006).Évaluation de l'activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports - Application à la conception d'une photo réacteur pilote. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1
- [56]: Herrmann J.M., (1999) Heterogeneous ous photo catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 115-129.
- [57]: Perkins J.P., (Mason, T. J (ed)). (1990),Sono chemistry; the uses of ultrasound in chemistry, Royal Society of Chemistry, London 47-59.
- [58]: Eulaerts M., Sonntag O., Reisse C., J Grieser J., Rae F., Ashokkumar J., (2005).Estimation of ultrasound dinduced capitation bubble temperatures in aqueous solutions, Ultra son. Sonochem.
- [59]: Misik V., Riesz P., (1996).Recent applications of EPR and spin trapping to sono chemical studies of organic liquids and aqueous solutions, Ultra son. Sonochem.
- [60]: B. Ruscic, A.F., Wagner L.B., Harding R.L., Asher D., Feller D.A., Dixon K. A Peterson. (2002). Song Y., Qian X., Ng C.Y., Liu J., Chen W., Schwenke D.W., On the enthalpy of formation of hydroxy radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl, J. Phys. Chem. A. 106
- [61]: G. Mark, A. Tauber, L.A. Rudiger, H.P Schuchmann, D Schulz, A Mues, C. VonSonntag, (1998).OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – part II: terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, Ultrason. Sonochem.

- [62]: E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado (2003). Electrochemical methods for degradation of organic pollutants in aqueous media In: M. Tarr, Editors, Chemical Degradation methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, USA
- [63]: Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Cominellis C., (2003) Electro generation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, J. Electrochem. Soc.
- [64]: Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C. (2003)., Electrochemical degradation of p substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure– reactivity relation ship assessment, Chemosphere. 50
- [65]: (1998). Brillas E., Sauleda R., Casado J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes, J. Electrochem. Soc. 145
- [66]: F. Bonfatti, S. Ferro, M. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, (1999). Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. I. Role of the electrode material, J. Electrochem. Soc. 146
- [67]: E. Brillas, C. Sirés, F. Cabot, R.M., Centellas J.A. Garrido (2005). Mineralization of P.L., paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron doped diamond electrode, Chemosphere.
- [68]: M.A., Oturan N., Oturan C., Lahitte S. Trevin., (2001) Production of hydroxyl radicals by electrochemical lyassisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micro pollutant, pentachlorophenol, J. Electroanal. Chem.
- [69]: W.Z., Tang, C.P. Huang, (1996). 2,4-Dichlorophenol oxidation Kinetics by Fenton's reagent", Environ.Sci. technol.,
- [70]: C.Y. Kuo, et S.L., Lo, (1999). "Oxydation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process" Chemospher,
- [71]: B. Boye, M.M, Dieng, E. Brillas (2003) Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid. J. electroanal. Chem.,
- [72]: H. Gallard, (1998), modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III)" . Thèse de l'université de Poitiers.

- [73]: J.J., Pignatello (1992), "Dark and photoassisted Fe³⁺ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide"; Environ. Sci. Technol,
- [74]: Z. Qiang, J.H, Chang. C.P Huang. Electro chemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. Water Res., (2003)
- [75]: J.F., Rivas, J.F.Beltran, O., Gimeno, (2001), J."Treatment of olivoilmillwastewater by Fenton's reagent", J.Agric. Food Chem.,
- [76]: RL Kelley, (1991),, W.K., Gauger, et M.S., Srivastara, " Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of poly aromatic hydrocarbons", GasOil Coal Environ. Biotechnol.
- [77]: Brillas, E., Boye, B., Sirés, L., Garrido, J.A.,Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P-L. "(2004) Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-borodiamond electrode ", Electrochim. Acta.
- [78]: M.A Oturan, N., Oturan, (2004), "degradation of chlorophen oxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method" , Pestic.,(1999),
- [79]: E. Mousseta L.Frunzo, G. Esposito, E. D. van Hullebusch, N. Oturana, M.A.Oturana (2009). A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study, Applied Catalysis B: Environmental. Volume 180, January 2016, Pages 189-198
- [80]: F. Zaviska, P. Drogui, G.Mercier et J.F. Blais (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires Revue des sciences de l'eau. Volume 22, numéro 4, p. 461-573
- [81]: Z. Guivarch (2004). Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée *electro_fenton*application à la minéralisation des colorants synthétiques » thèse doctorat ; Université de Marne-la vallée septembre

Résumé :

La production des colorant et leur utilisation génère des effluents persistants, bio réfractaires, non biodégradables, fortement colorés, toxiques, cancérrogènes, mutagènes. Les techniques traditionnelles du traitement de ces effluents qu'elles soient physico-chimiques ou biologiques sont non performantes en raison de la grande part des noyaux aromatiques présents dans les molécules des colorants et la stabilité de colorant modernes, elles demeurent non- destructives et transfèrent la pollution aquatique à une autre phase provoquant une pollution secondaire. Pour le traitement de cette eau polluant ; les procédés d'oxydation avancée notamment les techniques Fenton et Photo- Fenton. Nous avons optimisé pour les deux techniques les conditions opératoires, notamment, le pH, la teneur en H₂O₂, la teneur en Fe²⁺, la charge en polluant. Les deux techniques utilisées ont été très probantes ou des taux proche de 100 % ont été obtenus.

Les mots clés : colorant, pollution, procédé d'oxydation avancée POA, radicaux OH^{*}, UV. Fenton, Photo- Fenton. Violet de gentian

Abstract:

The production of dyes and their use generates persistent effluents, bio-refractory, non-biodegradable, highly colored, toxic, carcinogenic, and mutagenic. The traditional techniques of the treatment of these effluents that are physicochemical or biological are nonperforming because of the great part of the aromatic nuclei present in the molecules of the dyes and the stability of modern dyes, they remain non-destructive and transferants the water pollution to another phase causing secondary pollution. For the treatment of this polluting water; advanced oxidation processes including Fenton and Photo-Fenton techniques. We optimized for both techniques the operating conditions, in particular, the pH, the H₂O₂ content, the Fe²⁺ content and the pollutant load. Both techniques used were very convincing or rates close to 100% were obtained.

Keywords: dyes, pollution, advanced oxidation process POA, radicals OH^{*}

ملخص:

ان ينتج عن إنتاج الأصباغ واستخدامها نفايات سائلة مستمرة، بيولوجية حرارية، غير قابلة للتحلل البيولوجي، وذات ألوان عالية، وسامة، ومسرطنة، ومفطرة. التقنيات التقليدية لمعالجة هذه النفايات السائلة التي هي كيميائية فيزيائية أو بيولوجية لا تعمل بسبب الجزء الأعظم من النوى العطرية الموجودة في جزيئات الأصباغ وثبات الأصباغ الحديثة، فهي تظل غير مدمرة والمغتربين تلوث المياه إلى مرحلة أخرى تسبب التلوث الثانوي. لمعالجة هذه المياه الملوثة؛ عمليات الأكسدة المتقدمة بما في ذلك تقنيات فانتون و فوتو فانتون قمنا بتحسين كل من ظروف التشغيل، على وجه الخصوص، الأس الهيدروجيني وحمل الملوثات. الحصول على شوارد الحديد الثنائي محتوى الماء الأكسجين وكانت كلتا التقنيتين مقنعتين للغاية أو تم. الحصول معدلات قريبة من 100%.

الكلمات الأساسية: التلوث، عملية الأكسدة المتقدمة، الجذور حر كربوكسيلية، الأشعة فوق بنفسجية