

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés  
Option : Génie de l'Environnement

## Titre

**Dégradation du Basic Red 29 par procédé Fenton  
dans une solution aqueuse**

Présenté par  
Zobir Saci

Devant le jury composé de

Président : Dr. Nedjar Zohir  
Encadreur : Boutamine Zineb  
Examineur : Dr. Hamdi Ines

Promotion Juin 2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remerciements

*Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein des laboratoires de Génie des procédés de la faculté des Sciences et Technologie de l'université Mohamed Khider Biskra.*

*Dieu merci d'avoir fait de mon parcours de thème un parcours réussi et riche grâce à des personnes estimables que j'ai rencontrées et que je tiens à les remercier ici.*

*J'exprime d'abord ma profonde gratitude à M<sup>elle</sup> Boutamine Zineb, MAB au département de chimie industrielle, pour avoir encadré et dirigé scientifiquement ce travail, je la remercie pour sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'elle m'a accordée.*

*J'adresse mes remerciements au membre du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.*

*Je remercie aussi Madame Radia Naili, chef service du laboratoire de chimie industrielle pour sa disponibilité, son aide. Sans oublier de remercier tous les techniciens et les ingénieurs de laboratoire.*

*Enfin, et surtout, j'aimerais remercier tous les membres de ma famille : mes parents, mes frères et mes sœurs, pour leur soutien tout au long de ces années.*

# *Dédicace*



*J'offre ce modeste travail :*

*À ceux qui m'ont mis au monde, que je respecte et qui  
m'honorent, ma mère et mon père.*

*À mes chers frères et sœurs,*

*À tous mes amis, ils sont nombreux ils se  
reconnaîtront sûrement*

*À tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes  
études.*

*À tous mes professeurs de l'université Mohamed*

*Khider à Biskra.*

## Liste d'abréviations

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
BR29	Basic Red 29
Abs	Absorbance
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
UV	Ultra-violet
$\lambda_{\max}$	Longueur d'onde irradiation nm
$C_0$	Concentration initiale du Basic Red 29 mg/L
$C$	Concentration au temps t
k	Constante de vitesse d'oxydation.
t	Temps de dégradation exprimé en min.
R	Matière organique
DL <sub>50</sub>	Dose létale 50
E°	Potentiel normal d'oxydation volt
DBO <sub>5</sub>	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
<b>Unité</b>	<b>Signification</b>
nm	nanomètre
s	seconde
mg	milligramme
L	litre
g	gramme

# Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	<b>6</b>
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29	<b>15</b>
<b>Tableau II.1 :</b> Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	<b>17</b>
<b>Tableau II.2:</b> Classification des différents procédés d'oxydation avancés.	<b>19</b>
<b>Tableau II.3:</b> Constante de vitesse de réaction de HO• avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.	<b>19</b>
<b>Tableau II.4:</b> Principales réactions du système $H_2O_2/Fe^{2+}$	<b>20</b>
<b>Tableau II.5:</b> Mécanismes de décomposition de $H_2O_2$ par $Fe^{3+}$ .	<b>21</b>
<b>Tableau II.6 :</b> Caractéristiques des effluents colorés industriels.	<b>25</b>

# Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1 :</b> La molécule anthraquinone (9,10- dihydro -9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).	7
<b>Figure I.2 :</b> La molécule triphénylméthane.	7
<b>Figure I.3 :</b> Structure de l'indigo.	8
<b>Figure I.4 :</b> Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	8
<b>Figure I.5:</b> Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine d de cuivre.	8
<b>Figure I.6:</b> Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.	9
<b>Figure I.7:</b> Comportement du colorant direct en présence des fibres.	10
<b>Figure I.8:</b> Comportement du colorant à mordant en présence du textile.	11
<b>Figure I.9:</b> Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).	12
<b>Figure II.1:</b> Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton.	22
<b>Figure II.2:</b> Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.	24
<b>Figure III.1:</b> Courbe d'étalonnage du colorant Basic Red 29.	31
<b>Figure III. 2 :</b> Effet des constituants de Fenton séparés ( $Fe^{2+}$ ) et ( $H_2O_2$ ) sur le colorant BR29 (Conditions : $V = 250$ mL ; $C_0 = 30$ mg/L ; $T = 25\pm 2^\circ C$ ; $pH = 3$ ).	32
<b>Figure III.3:</b> Effet de concentration initiale de $H_2O_2$ sur la cinétique de dégradation (Conditions : $V = 250$ mL ; $C_0 = 30$ mg/L ; $T = 25\pm 2^\circ C$ ; $pH = 3$ ; $Fe^{2+} = 15$ mg/L).	34
<b>Figure III.4:</b> Effet de l'addition du fer ( $Fe^{2+}$ ) sur la cinétique de dégradation (Conditions : $V = 250$ mL ; $C_0 = 30$ mg/L ; $T = 25\pm 2^\circ C$ ; $pH = 3$ ; $H_2O_2 = 100$ mM).	35
<b>Figure III.5:</b> Effet de la concentration initiale du BR29 sur la cinétique de dégradation. (Conditions : $V = 250$ mL ; $T = 25\pm 2^\circ C$ ; $pH = 3$ ; $Fe^{2+} = 15$ mg/L ; $H_2O_2 = 100$ mM)	36
<b>Figure III.6:</b> Effet du pH sur la cinétique de dégradation (Conditions : $V = 250$ mL ; $C_0 = 5-100$ mg/L ; $T = 25\pm 2^\circ C$ ; $Fe^{2+} = 15$ mg/L ; $H_2O_2 = 100$ mM).	38

**Figure III.7** Effet du NaCl sur la dégradation du BR29 (Conditions : pH = 3 ; **40**  
V = 250 mL ; C<sub>0</sub>= 5-100 mg/L ; T = 25±2°C ; Fe<sup>2+</sup>=15 mg/L ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100 mM)

**Figure III.8** Effet du NaHCO<sub>3</sub> sur la dégradation du BR29 (Conditions : pH = **41**  
3 ; V = 250 mL ; C<sub>0</sub>= 5-100 mg/L ; T = 25±2°C ; Fe<sup>2+</sup>=15 mg/L ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100  
mM)



## ملخص

تسمح عمليات الأكسدة المتقدمة بالتخلص من المواد العضوية السامة المتواجدة في المحيط المائي والتي بإمكانها إلحاق الضرر بالإنسان والبيئة .

ترتكز هذه الدراسة على معالجة المياه الملوثة بالملونات النسيجية بطريقة فنتون , تكمن خصوصية هذه العمليات في إنتاج مواد مؤكسدة ( جذور الهيدروكسيل) عالية التفاعل.

تعمل هذه المواد على تفكك التام للمادة العضوية الملوثة. بعد سلسلة من التجارب, أعطت هذه التجارب النتائج التالية ان استعمال عمليات الأكسدة المتقدمة المتمثلة في فنتون يؤدي الى التحلل التام الى غاية التمدن للمادة العضوية الملوثة و بالتالي التخلص منها نهائيا .

في حالة دراسة الصبغ (BR29), فقد تبين أن نسبة التمدن بعملية فنتون و من المعطيات التجريبية مثل تركيز بروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ), أيونات الحديد, تركيز الصبغ الاولي , و درجة حموضة المحلول (pH).

في الظروف التجريبية المثالية ( $[BR29] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 100 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$ ) , و يبلغ مردود المعالجة 71,46 بعد اربع دقائق من بداية التجربة.

الأيونات غير العضوية التي توجد عادة في مياه الصرف الصحي, لم يكن لها نفس درجة التأثير على تفكك BR 29. وبالفعل, فإن للبيكاربونات تأثير كايح أكثر وضوحا من أيونات كلوريد الصوديوم.

كلمات البحث : عمليات الأكسدة المتقدمة, الاصباغ الاصطناعية, فنتون, معالجة المياه, التعدين.

## Résumé

Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des polluants organiques persistants et/ou toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Le présent travail s'intéresse à l'application d'un des principaux POA : Fenton au traitement des eaux polluées par des colorants textiles. Ce procédé a la particularité de générer des entités oxydantes très réactives et non sélectives ce sont les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont capables d'oxyder des polluants organiques ou organométallique jusqu'au stade de la minéralisation.

Dans le cas du colorant étudié (BR29), il a été montré que le taux de minéralisation par le procédé Fenton dépend des paramètres expérimentaux tels que la concentration de l'agent oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), les ions du fer ferrique, la teneur initiale en colorant ainsi que le pH des solutions.

Dans les conditions expérimentales optimales ( $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{BR29}] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ) le rendement d'élimination atteint les 71,46% après 4 min de traitement.

Les ions inorganiques ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) couramment présents dans les eaux usées, n'ont pas eu la même ampleur sur la décoloration de l'BR29. En effet, les ions chlorure ont un effet inhibiteur alors que les hydrogénocarbonates ont eu un effet plus prononcé que celui des chlorures.

**Mots clé :** Procédé d'oxydation avancée, colorant synthétiques, minéralisation, Fenton, radicaux Hydroxyles, traitements des eaux.

## **Abstract**

Advanced oxidation processes (POA) allow the total degradation (mineralization) of persistent organic pollutants and/or toxic to humans and the environment in aqueous medium.

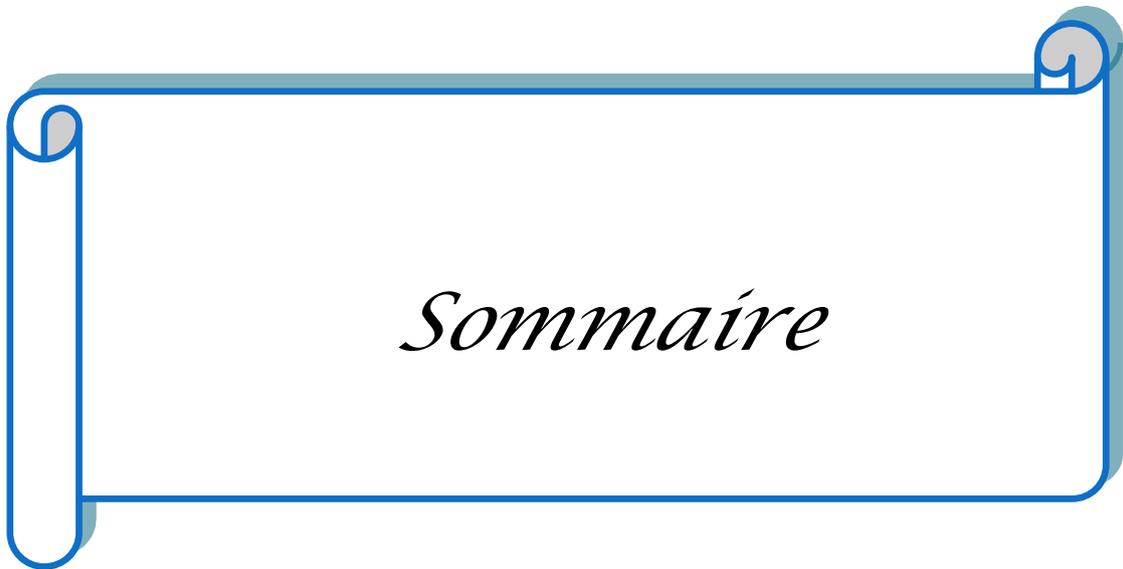
This work focuses on the application of one of the main POAs: Fenton to the treatment of water polluted by textile dyes. This process has the peculiarity of generating very reactive and non-selective oxidizing entities, namely hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) radicals which are capable of oxidizing organic or organometallic pollutants up to the mineralization stage.

In the case of the studied dye (BR29), the rate of mineralization by the Fenton process has been shown to have experimental parameters such as concentration of the oxidizing agent ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ferric iron ions, the initial dye content and the pH of the solutions.

Under the optimal experimental conditions ( $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg / L}$ ,  $[\text{BR29}] = 30 \text{ mg / L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ) the removal efficiency reached 71.46% after 4 min treatment.

The inorganic ions commonly found in wastewater have not had the same magnitude on the discoloration of BR29. In fact, chloride ions have an inhibiting effect whereas hydrogen carbonates had a more pronounced effect than Chlorides.

**Key words:** advanced oxidation process, synthetic dye, mineralization, Fenton, radicals Hydroxyls, water treatments.



*Sommaire*

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....3

Chapitre I : Généralité sur les colorants

I.1. Introduction.....5

I.2. Définition.....5

I.3. Classification des colorants.....5

I.3.1. Classification chimique.....6

a) Les colorants azoïques.....6

b) Les colorants anthraquinoniques.....6

c) Les colorants triphénylméthanés.....7

d) Les colorants indigoïdes.....7

e) Les colorants xanthènes.....8

f) Les phtalocyanines.....8

g) Les colorants nitrés et nitrosés.....9

I.3.2. Classification tinctoriale.....9

a) Colorants acides ou anioniques.....9

b) Colorants basiques ou cationiques.....9

c) Colorants de cuve.....10

d) Colorants  
directs.....10

e) Colorants à mordants.....10

f) Colorants réactifs.....11

g) Colorants dispersés.....11

I.3. Colorants azoïques.....11

I.3.1. Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques.....12

Toxicité des colorants azoïques.....13

I.3.3. Basic Red 29.....	13
--------------------------	----

## Références

## Chapitre II : Notions sur les procédés d'oxydation avancés

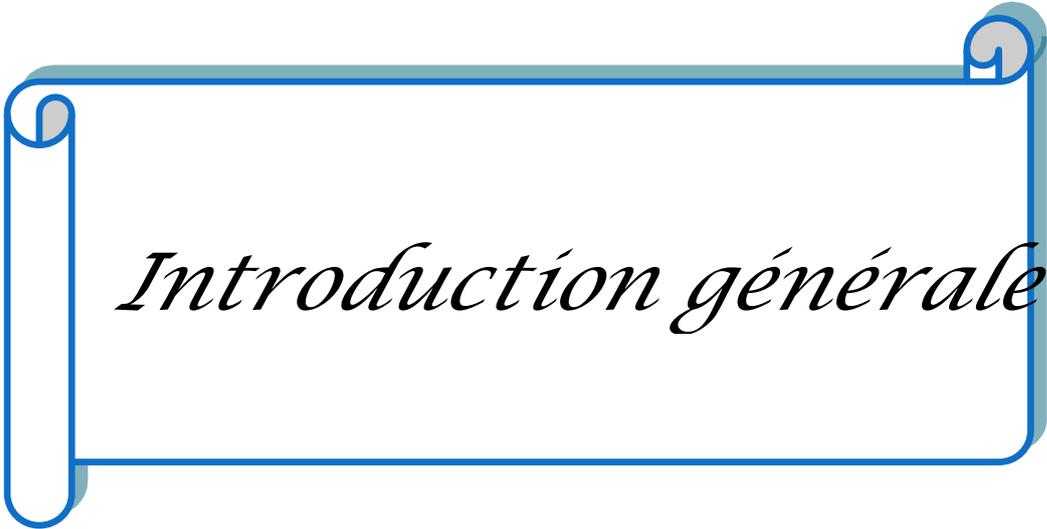
II.1. Introduction.....	16
II.2. Procédés d'oxydation avancés.....	17
II.2.1. Radicaux hydroxyles.....	18
a) Description et caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$ .....	18
b) Réactivités des radicaux hydroxyles.....	18
II.3. Classification des procédés d'oxydation avancés.....	19
II.3.1. Constantes cinétiques de réactions entre les $\text{HO}\cdot$ et composés organiques.....	19
II.4. Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	20
II.4.1 Procédé Fenton.....	20
a) Système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .....	20
b) Système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+3}$ .....	21
II.4.2. Procédé Photo Fenton : Fenton/ultraviolet ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).....	22
II.4.3. Procédé électro-Fenton.....	23
II.5. Traitement des eaux usées colorées.....	24

Références

## Chapitre III : dégradation du basic Red 29 par procédé Fenton

III. Introduction .....	30
III.1. Matériels et méthode .....	30
III.1.1. Réactifs .....	30
III.1.2. Méthodes.....	31
III.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	31
III.1.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	32
III.2. Résultats et discussion.....	32

III.2.1 Procédé de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	32
III.2.2. Effet de concentration initiale du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	33
III.2.3.Effet de l'addition du fer.....	34
III.2.4. Effet de la concentration initiale du colorant BR29.....	36
III.2.5.Effet du pH initial des solutions.....	37
III.2.6. Effet de la présence de sels.....	39
a-Effet de NaCl.....	39
b-Effet de $\text{NaHCO}_3$ .....	41
Références	
Conclusion générale.....	44



*Introduction générale*

## Introduction générale

L'eau recouvre 72% de la surface de la planète. Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans et 2% est sous forme de glaces polaires. L'eau douce liquide ne représente qu'environ 1%. Aujourd'hui, à l'échelle mondiale, les hommes prélèvent environ 3800 km<sup>3</sup> d'eau douce chaque année pour leurs différents usages. Cette demande en eau n'a cessé d'augmenter au cours des dernières décennies du fait de la forte croissance démographique couplée à l'industrialisation, l'urbanisation et l'intensification agricole. L'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques – pesticides, colorants et autres – a entraîné une dégradation de la qualité des eaux [1].

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire,...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants [2,3]. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents.

En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement [2]. En particulier, les problèmes de coloration qui ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [2,4-5].

Les méthodes généralement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux industrielles polluées sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [6]. Néanmoins, les traitements biologiques sont les plus utilisés. La toxicité des colorants pose, habituellement, le problème de la croissance des microorganismes, limitant ainsi l'efficacité de la décoloration [3,7]. Les méthodes physicochimiques ne peuvent dans la plupart des cas suffire pour éliminer complètement la charge organique contenue dans ces effluents (DCO dure) [3,7]. Elles sont généralement basées sur l'adsorption, la coagulation/ floculation, la précipitation,... etc. Pour faire face à ces problèmes, de nouvelles techniques ont été alors développées dont le but est d'oxyder les

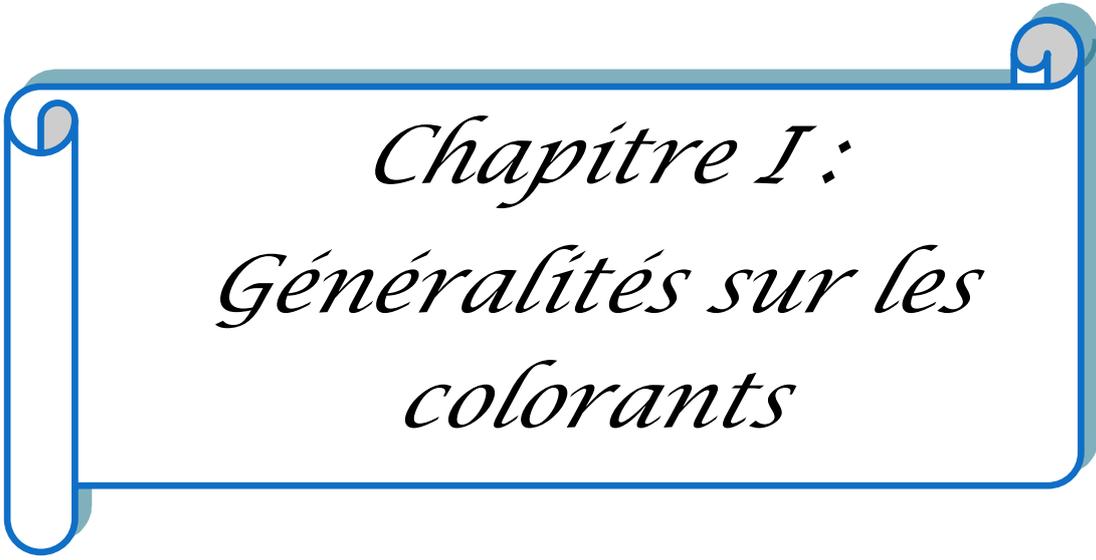
matières organiques non biodégradables. Parmi les techniques innovatrices, les procédés d'oxydation avancés basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif et non sélectif le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) permettent de minéraliser partiellement ou complètement les polluants organiques [7-8].

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancés sur la décoloration des colorants azoïques très utilisés en textile, la molécule prise comme modèle est le Basic Red 29.

Ce mémoire est reparti en trois chapitres. Un premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique où l'on expose des généralités sur les colorants de synthèse, le deuxième chapitre présente le procédé Fenton et en dernier un troisième chapitre qui expose les différents résultats expérimentaux obtenus.

## Références

- [1] [http://www.fao.org/nr/water/index\\_fr.html](http://www.fao.org/nr/water/index_fr.html).
- [2] G. Crini, P.M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [3] E.Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [4] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [5] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, Applied Microbiology and Biotechnology 56 (2001) 81-87.
- [6] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, Dyes and Pigments 58 (2003) 179-196.
- [7] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, Ultrasonics sonochemistry 14 (2007) 761-766.
- [8] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl<sub>4</sub>, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 253-258.



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

### I.1. Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

### I.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de deux groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le **Tableau I.1** illustre les principaux groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau I.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [1]

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

### I.3. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### I.3.1. Classification chimique

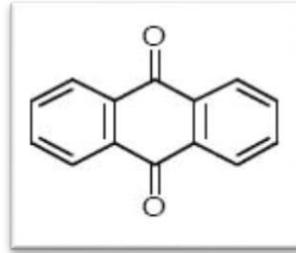
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore cité auparavant dans le **Tableau I.1**.

##### a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [2].

##### b) Les colorants anthraquinoniques

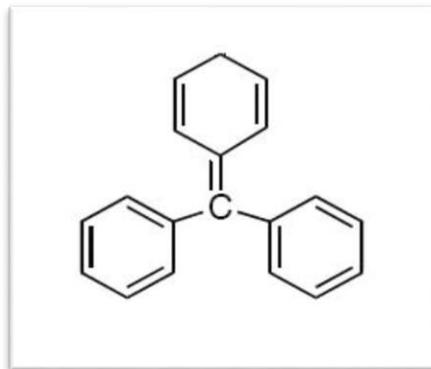
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [3].



**Figure I.1** : La molécule anthraquinone [3].

**c) Les colorants triphénylméthanés**

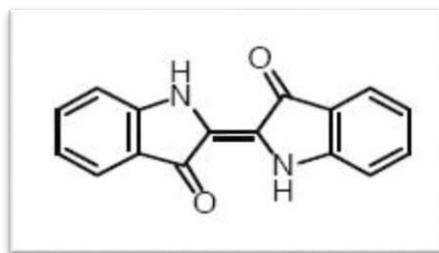
Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux dont dérivent toute une série de matières colorantes [4].



**Figure I.2** : La molécule triphénylméthane [4].

**d) Les colorants indigoïdes**

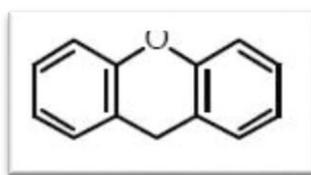
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [3].



**Figure I.3** : Structure de l'indigo [3].

**e) Les colorants xanthènes**

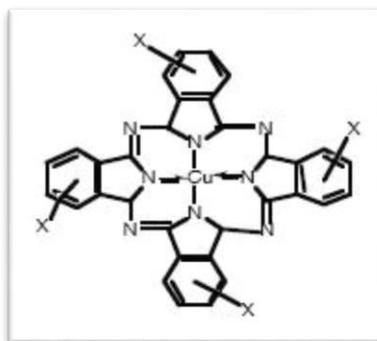
Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [3].



**Figure I.4** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène [3].

**f) Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [3].

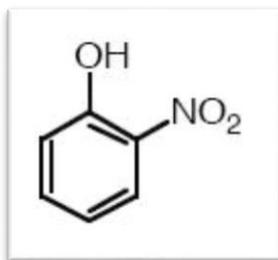


**Figure I.5** : Structure de phtalocyanine [3].

Exemple : phtalocyanine d de cuivre.

**g) 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 ( $\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



**Figure I.6 :** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

**I.3.2. Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome cité dans le **Tableau I. 1**, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat.

**a) 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. Ils appartiennent aux deux plus grandes classe de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

**b) 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 passe 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.

### c) Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [5]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [12].

### d) Colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

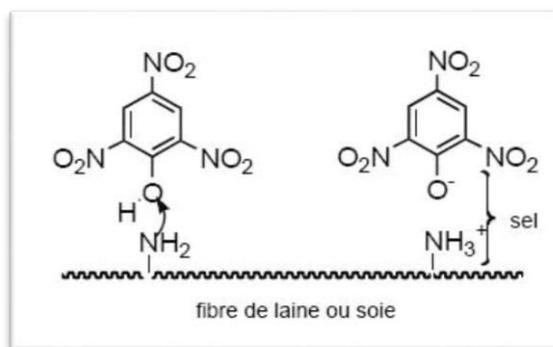
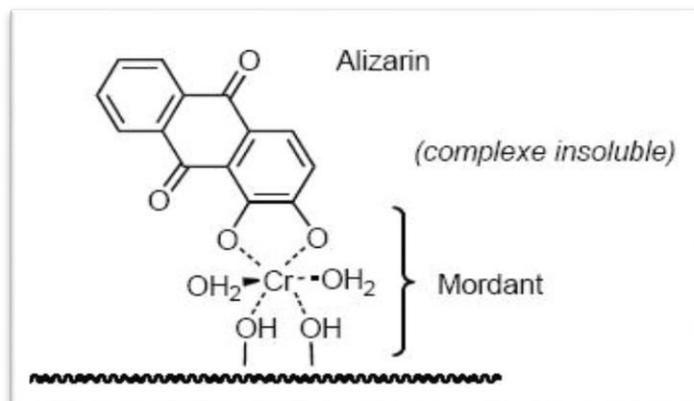


Figure I.7 : Comportement du colorant direct en présence des fibres.

### e) 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.8** : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

#### f) 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 [4].

#### g) 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 [4].

### I.3. Colorants azoïques

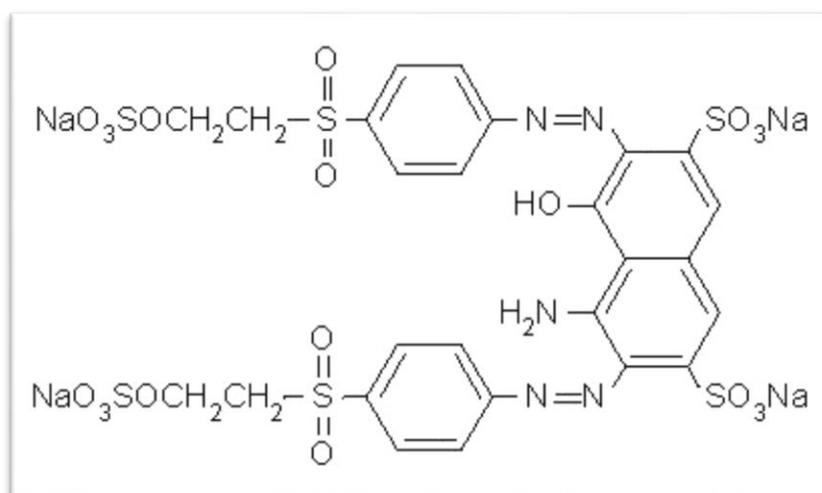
C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne s'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [5,7] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, 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 [7]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].

### I.3.1. Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène : sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ( $-N=N-$ ).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque Figure I.10), ainsi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre [9].



**Figure I.10** : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

La présence dans un tel édifice des substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donateurs d'électrons sur des cycles aromatique et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance .C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système  $p$  de la molécule est conjugué, plus la

longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

### I.3.2. Toxicité des colorants azoïques

La Dose létale 50 (DL<sub>50</sub>) ou la concentration létale 50 (CL<sub>50</sub>) sont des indicateurs quantifiant la toxicité d'une substance. Cette notion s'applique également aux irradiations. Cet indicateur mesure la dose de substance causant la mort de 50% d'une population animale donnée (souvent des souris ou des rats) dans des conditions d'expérimentation précises. Les classifications chimiques et tinctoriales des colorants démontrent que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [10], or le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [5]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes sur ce l'homme et l'animal [11, 5,12].

Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés aminés [11]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérogène [10, 11, 13].

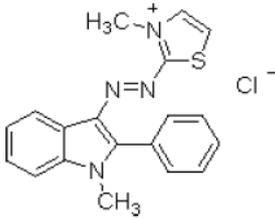
La toxicité des azoïques est accrue par présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA(1998) (EPA), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg L<sup>-1</sup> en colorant azoïque dans l'eau potable.

### I.3.3. Basic Red 29

Dans le cadre de la réalisation de ce mémoire, on a choisi de travailler avec un colorant faisant partie de la classe la plus importante du marché des colorants textiles, qui est le Basic Red 29. Un colorant azoïque, utilisé essentiellement dans le domaine textile.

Les propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 sont récapitulées dans le **Tableau I.2**.

**Tableau I.2** : Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 [14].

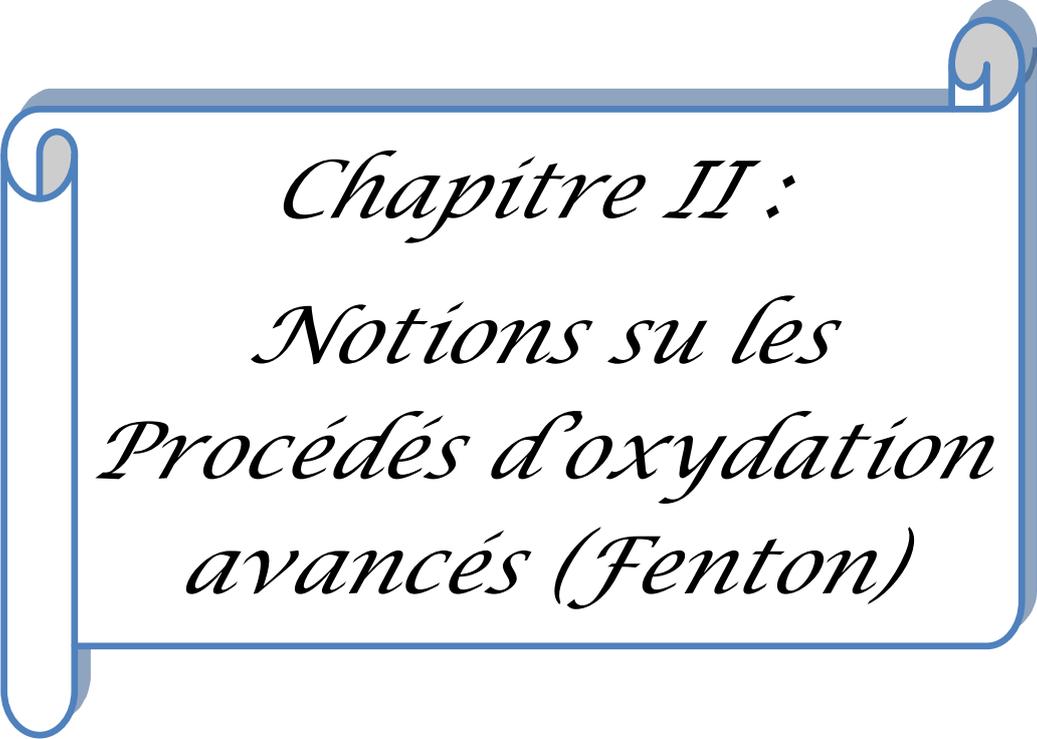
Structure chimique	
Pureté (sigma-aldrich)	<b>19%</b>
$\lambda_{max}$	<b>511 nm</b>
Aspect physique	<b>Poudre, rouge foncé</b>
Synonyme	<b>Basacryl Red GL</b>
Masse moléculaire	<b>368,88 g/mol</b>
Numéro CAS	<b>42373-04-6</b>
Numéro CI	<b>11460</b>
Formule chimique	<b>C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>S</b>





## Références

- [1] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [2] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. J. Herrmann, Photochem. Photobiol. A:Chem.15827-36. (2003).
- [3] B. Kasiri Massoid, Traitement des eaux usées colorées, 2011, page (10).
- [4] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, 24 (2011) 209-238.
- [5] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [6] T.R. Wallace, Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Thèse Master de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. Photochem. Photobiol. A 140, 2001, 87-92.
- [8] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II : Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 15, 4. Page: 491, (1986).
- [9] Encyclopédie Universalise, <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
- [10] H. Zollinger, Color Chemistry Syntheses Properties and applications of organic dyes and pigments, VCH, 1987.
- [11] IRAC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, "some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 1982, Vol 29.
- [12] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarameh, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds, Mutation Research, 465, 2000, 11-26.
- [13] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene, CASRN 103-33-3, mai 1998.
- [14] Sigma Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/306525>.



*Chapitre II :*  
*Notions sur les*  
*Procédés d'oxydation*  
*avancés (Fenton)*

### II.1. Introduction

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères qui oblige les industriels à éviter l'utilisation des réactifs chimiques pour dépolluer les effluents aqueux a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ), pour purifier les eaux polluées par des pesticides, des composés phénoliques, des colorants mais aussi pour la dépollution des sols. Ces radicaux sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques toxiques persistants et bioaccumulatifs contenus dans l'eau en les transformant en sous-produits biodégradables puis les minéraliser en eau, en dioxyde de carbone et en ions minéraux [1,2].

## II.2. Procédés d'oxydation avancés

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancés (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ . En effet, le radical  $\cdot\text{OH}$  ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou l'ozone  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Le tableau II-1 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

**Tableau II.1 :** Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

Couple red/ox	Réactions	Potentiel (V/ESH), 25°C
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53
$\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2$	2,81
$\text{O}_3/\text{O}_2$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HClO}/\text{Cl}^-$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05

### II.2.1. Radicaux hydroxyles

#### a) Description et caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome 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 espèce [3]. 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  $10^{-9}$  s [4,5]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés dans le traitement des eaux. Le Tableau II-1 compare les différents potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants dans le traitement des eaux.

#### b) Réactivités des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [6]. Les équations (1) et (2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [7] :

1<sup>er</sup> cas : addition du radical  $\cdot\text{OH}$  sur le composé organique R



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



### II.3. Classification des procédés d'oxydation avancés

Les POAs peuvent être regroupés en quatre catégories résumées dans le Tableau II.2.

**Tableau II.2** : Classification des différents procédés d'oxydation avancés [8].

Catégorie		Procédé	Réaction
<b>Phase homogène</b>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + HO <sup>•</sup>
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> (peroxydation)	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + HO <sup>•</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-•</sup>
<b>Photocatalytique</b>	Homogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hν (200 < λ < 300) nm → 2HO <sup>•</sup>
		O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + hν (λ = 253.7 nm) → 2HO <sup>•</sup> + O <sub>2</sub>
	Hétérogène	TiO <sub>2</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> + hν (λ < 400 nm) → TiO <sub>2</sub> + h <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>ad</sub> + → h <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + HO <sup>•ad</sup> HO <sup>-ad</sup> + → h <sup>+</sup> HO <sup>•ad</sup>
<b>Sonochimique</b>		US	H <sub>2</sub> O → HO <sup>•</sup> + O <sup>•</sup>
<b>Electrochimique</b>	Oxydation anodique directe		H <sub>2</sub> O + M → M [HO <sup>•</sup> ] + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> R + M [HO <sup>•</sup> ] → M + RO + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>

#### II.3.1. Constantes cinétiques de réactions entre les HO<sup>•</sup> et composés organiques

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical HO<sup>•</sup> sur des composés organiques est généralement comprise entre 10<sup>6</sup> – 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [9-10] comme il est indiqué sur le **Tableau II.3**.

**Tableau II.3** : Constante de vitesse de réaction de HO<sup>•</sup> avec différentes molécules organiques en milieu aqueux [9-10].

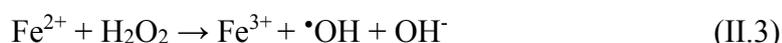
Composé	k <sub>HO<sup>•</sup></sub> (M <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )
<b>Benzène</b>	7,8 x 10 <sup>9</sup>
<b>Chlorobenzène</b>	4 x 10 <sup>9</sup>
<b>Trichloroéthylène</b>	4 x 10 <sup>9</sup>
<b>Aromatiques</b>	10 <sup>8</sup> à 10 <sup>10</sup>
<b>Phénols</b>	10 <sup>9</sup> à 10 <sup>10</sup>
<b>Acide oxalique</b>	0,014 x 10 <sup>8</sup>
<b>Acide formique</b>	1,3 x 10 <sup>8</sup>
<b>Acide acétique</b>	0,2 x 10 <sup>8</sup>

## II.4. Procédés basés sur le réactif de Fenton

### II.4.1 Procédé Fenton

#### a) Système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

Le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, connu sous le terme de réactif de Fenton [11], a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel [12-13] qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [14-15]. A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> est constitué par la réaction de Fenton :



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R<sup>•</sup> ou ROO<sup>•</sup> en présence d'oxygène), (**Tableau II.4**). Les radicaux organoperoxydes se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires (HO<sup>•</sup><sub>2</sub> / O<sup>•</sup><sub>2</sub>, R<sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, etc.) [16]. Des études récentes ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles FeO<sup>2+</sup> peuvent aussi oxyder la matière organique en plus que des HO<sup>•</sup> [17-18]. Les principales réactions du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> sont présentées dans le **Tableau II.4**.

**Tableau II.4** : Principales réactions du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> [19]

Réactions	Constantes(M <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$
$\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^{\cdot}$	$10^8 - 10^9$
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{HO}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \times 10^5$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \times 10^9$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,3 \times 10^6$
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1,2 \times 10^6$

b) Système  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 

Pour le système  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est décomposé catalytiquement par  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu acide. Le mécanisme réactionnel cité par de nombreux chercheurs implique la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes [19-20] comme il est indiqué sur le **Tableau II.5** :

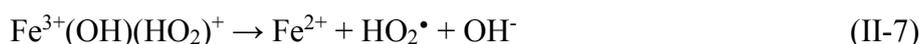
**Tableau II.5** : Mécanismes de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{3+}$  [19]

Réactions	Constante ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	70
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^7$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,3 \times 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1,2 \times 10^4$

A forte concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on assiste à la formation des complexes diperoxo [19]. Des études récentes menées en milieu perchlorate à pH compris entre 1 et 3, ont mis en évidence la formation de deux complexes Fe(III)-hydroperoxy de formule suivante [21]:



La formation de ces deux complexes est très rapide est l'équilibre est atteint en quelques seconde après avoir mis en réaction  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une fois les complexes Fe(III)-hydroperoxy formés ils se décomposent en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HO}_2\cdot$  Comme suit:

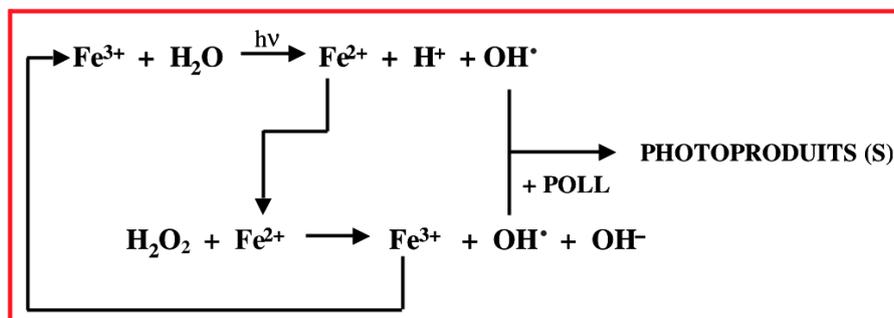


La vitesse de décomposition du Fe(III) hydroperoxy n'est pas connue cependant elle est estimée à  $1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  [22]. Les radicaux libres générés lors de ces procédés:  $\text{HO}\cdot$  et  $\text{HO}_2\cdot$  réagissent avec les micropolluants organiques conduisant à leurs minéralisations.

#### II.4.2. Procédé Photo Fenton : Fenton/ultraviolet ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  (réaction plus lente). Ainsi, d'après la **Figure II.1**, l'irradiation permet de régénérer plus facilement  $\text{Fe}^{2+}$  sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [34].



**Figure II.1** : Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton [33].

### II.4.3. Procédé électro-Fenton

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie. Les deux réactifs de la réaction de Fenton, à savoir  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , sont produits *in situ* par électrochimie **Figure II.2**. Pour cela, il suffit d'imposer un potentiel de (-0,25) V/ENH à la cathode d'un réacteur électrochimique après avoir saturé la solution à traiter par l'oxygène de l'air, et d'y introduire une quantité catalytique ( $\leq 1$  mM) d'un sel de fer(II) ou fer(III).

Ce procédé d'oxydation avancée, qui utilise des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement [9] *via* la réaction de Fenton, remplit les conditions requises pour un procédé de dépollution chimique, à savoir :

- ✓ permettre une dégradation rapide des polluants organiques tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques,
- ✓ conduire à la minéralisation totale des polluants organiques,
- ✓ utiliser une concentration minimum de réactifs chimiques,
- ✓ posséder le coût énergétique le plus faible possible.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydant, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

Les radicaux hydroxyles formés *in situ* électro-chimiquement réagissent avec les composés organiques soit par abstraction d'atome hydrogène, soit par addition électrophile sur les doubles liaisons. Ces réactions constituent l'étape d'amorçage d'une réaction en chaîne radicalaire. Les radicaux formés réagissent ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner des radicaux peroxydes, initiant ainsi une série de réactions d'oxydation pouvant conduire à la minéralisation totale des polluants organiques.

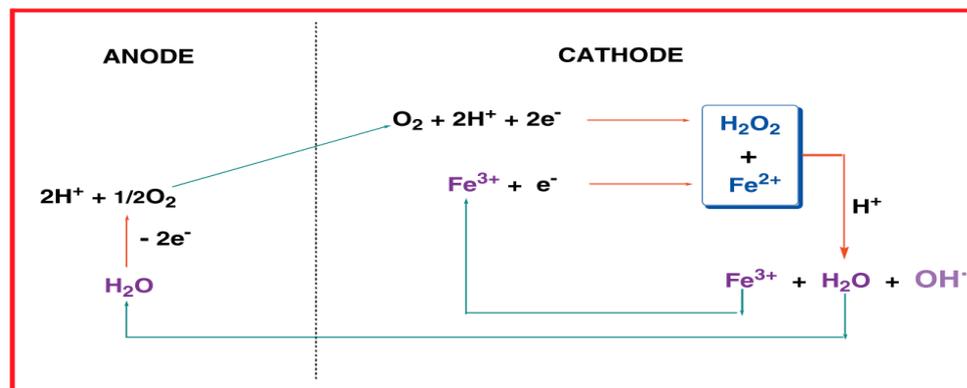


Figure II.2 : Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles [33].

### II.5. Traitement des eaux usées colorées

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [23-24]. Ces rejets composés de surfactants, de composés biocides, de suspension solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et de traces de métaux, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales après leur traitement par les techniques traditionnelles.

En général, selon la valeur DCO et la concentration du colorant, les effluents colorés sont de trois types (**Tableau II.5**) [25]. Les effluents haute force ont une valeur de DCO égale ou supérieure à 1600 mg/L ou plus, une couleur foncée et une transparence basse. Les effluents moyenne force ont une valeur de DCO entre 800 mg/L et 1600 mg/L. Par contre, la valeur de DCO des effluents basse force est inférieure à 800 mg/L. Parfois, les méthodes utilisées pour le traitement des effluents colorés dépendent directement du type d'effluent. En majeure partie, les effluents colorés sont de moyenne ou basse force.

**Tableau II.5** : Caractéristiques des effluents colorés industriels [19]

Type	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	DCO (mg L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg L <sup>-1</sup> )	Temps (C°)	Huile (mg L <sup>-1</sup> )	Cond (μS)
<b>Haute force</b>	<b>500</b>	<b>1500</b>	<b>10</b>	<b>250</b>	<b>28</b>	<b>50</b>	<b>2900</b>
<b>Moyenne force</b>	<b>270</b>	<b>970</b>	<b>9</b>	<b>137</b>	<b>28</b>	<b>21</b>	<b>2500</b>
<b>Basse force</b>	<b>100</b>	<b>460</b>	<b>10</b>	<b>91</b>	<b>31</b>	<b>10</b>	<b>2100</b>

Les procédés couramment utilisés pour le traitement des eaux usées sont les traitements biologiques. [26-27] Leur principe de fonctionnement consiste en une digestion des composés organiques par des microorganismes avec, pour conséquence, la production de dioxyde de carbone et de méthane et/ou un accroissement de la population de microorganisme. Cependant, ce processus de dégradation a ses limites : un certain nombre de polluants ne peut pas être dégradé par cette voie. Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination de polluants réfractaires au traitement biologique sont des méthodes physiques de transfert de masse. En général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif sont employées pour dépolluer les eaux usées [28-29]. Mais, d'une part ces méthodes déplacent simplement le problème car de grandes quantités de boues sont ainsi créées, d'autre part, elles ne sont pas suffisantes pour résoudre les problèmes liés à la coloration. Pour les colorants basiques, la coagulation et la floculation sont inefficaces et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre [30]. C'est pourquoi, les méthodes physiques sont remplacées par des procédés de destruction chimique.

Les techniques chimiques d'oxydation conduisent d'abord à la coupure de la molécule au niveau du chromophore ce qui rend la délocalisation des électrons impossible. Ainsi, la molécule perd son pouvoir de colorer et, ensuite ce sont les produits intermédiaires qui agissent dans le procédé d'oxydation [31-32].

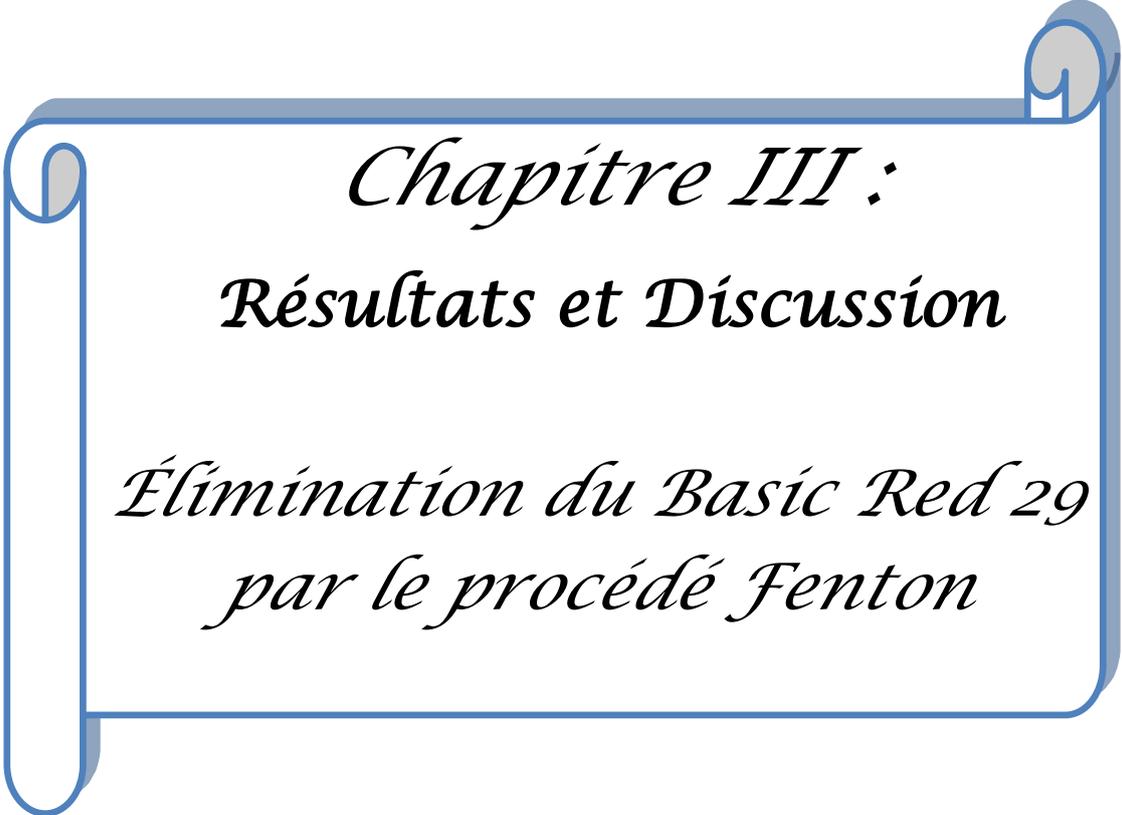


## Références

- [1] M.A. Oturan, J. Pinson, J. Bizot, D. Deprez, B. Terlain, Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals, *J. Electroanal. Chem.* 334 (1992) 103-109.
- [2] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [3] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres, *Biosciences* 23 (1992) 45-70.
- [4] P. Maestre, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 1991.
- [5] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* 28 (1994) 887-893.
- [6] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, TEC. DOC. Lavoisier, Paris, France, 1989, 505.
- [7] P. Striolo, Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, 1992.
- [8] P. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts, *Proceedings of the Royal Society of London* 147 (1934) 332-351.
- [9] R.W. Haag, David Yao C.C. *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environ Sci Technol*, 1992, 26, 1005-1013.
- [10] S.R. Cater, K.G. Bircher Stevens R.D.S. A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In : *Proceedings of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air, Toronto Canada*, 1990.
- [11] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910, (1894).
- [12] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H<sub>2</sub>O, *Mechanisms and simulation. New J Chem*, 1998, 263-268.
- [13] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 2003, 98, 33-50.
- [14] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, Pachhade K and Subrahmanyam Y.V.

- [15] J. De Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube, Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 1999, 39, 2693-2706.
- [16] C. Von Sonntag, V.G. Isak, The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30, 1229-1253.
- [17] A.Y. Sychev, V.G. Isak, Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the oxidation of organic substrates. *Russian Chem Rev*, 1995, 12, 1105-1129.
- [18] H. Gallard, Modélisation cinétique de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III). Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre 1998.
- [19] J. De Laat, H. Gallard, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling. Environ Sci Technol*, 1999 33, 2726-2732.
- [20] C. Walling. *Fenton's reagent revisited. Acc Chem Res*, 1975, 8, 125-131.
- [21] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube. *Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. Wat Res*, 1999, 13, 2929-2936.
- [22] C. Walling, A. Goosen. *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 2987-2991.
- [23] H. Zollinger, color chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and
- [24] C. Blieffert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, paris*, 2001, p.102-318.
- [25] S.H. Lin, C.F. peng, Treatment of textile waste water by electrochemical method, *Water Res.* 28(2), 1994, 277-282.
- [26] I.G. Laing, The impact of effluent regulation on the dyeing industry, *Rev. prog. Coloration*, 21, 1991, 56-71
- [27] P. Cooper, Removing color from dyehouse waste waters – A critical review of technology available, *Journal of Society Dyers, Colorists*, 1993, 97-100.
- [28] F. Julien, B. Güeroux, M. Mazet, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préforme, *Water Res.* 28(12), 1994, 2567-2574

- [29] E.Ekinci, T. Budinova, F.Yardim, N.petrov, M.Razvigorova, V.Minkova, Removal of mercury ion from aqueous solution by activated carbons obtained from biomass and coals, *Fuel Process. Technol.* 77-78 (20), 2002, 437-443.
- [30] S.Aber, N.Daneshvara, S,M.Soroureddina, A.Chabok, K.Asadpour-Zeynalib, Study of acid orange 7 removal from aqueous solutios by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network , *Desalination*, 211, 2007, 87-95.
- [31] W.Feng, D.Nansheng, H.Helin, Degradation mechanism of azo dye C.I.reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous soulution,*Chemoshere*, 41, 2000,1233-1238.
- [32] C. Gallardo, P.Jacques, A. Kalt, photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye:a case study of acid blue 74(Ab74),*J.photochem. photobiol.*, A141 (1), 2001,47-56
- [33] A. Mehmet, Oturan, Nihal Oturan et Jean-Jacques Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *l'actualité chimique* - août-septembre 2004 - n° 277-278
- [34] J.J, Pignatello, Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951, (1992).



*Chapitre III :*  
*Résultats et Discussion*

*Élimination du Basic Red 29  
par le procédé Fenton*

### III. Introduction

Le Basic Red 29 (BR29) est un polluant organique qui constitue une source de contamination de l'environnement aquatique. Il se décompose très peu par la lumière solaire et n'est pas biodégradable.

Dans ce travail, nous allons étudier les cinétiques de l'élimination du BR29 par un des procédés d'oxydation avancés :

- Procédé Fenton

#### III.1. Matériels et méthode

##### III.1.1. Réactifs

Lors de cette étude, la préparation de la totalité des solutions a été réalisée en utilisant l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- Basic Red 29 (abréviation : BR29 ; C.I. Basic Red 29 ; formule moléculaire :  $C_{19}H_{17}ClN_4S$  ; poids moléculaire : 368,88 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés physiques et chimiques du Basic Red 29 ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre I (paragraphe I.1.3).
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Sulfate ferreux (pureté : 99 % ; formule moléculaire :  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ; poids moléculaire : 278,01 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Acide nitrique (pureté 70% ; formule moléculaire :  $HNO_3$  poids moléculaire : 63,01 g/mol)
- Hydrogénocarbonate de sodium ( $NaHCO_3$  ; pureté : 99% ; poids moléculaire : 84,01 g/mol) : produit de Fluka.
- Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  ; pureté : 10 % v ; poids moléculaire : 34 g/mol) : produit de IKLILAB.
- Chlorures de sodium (NaCl ; pureté : 99% ; poids moléculaire 58,44 : g/mol) : produit de VWR CHEMICALS PROLAPO.

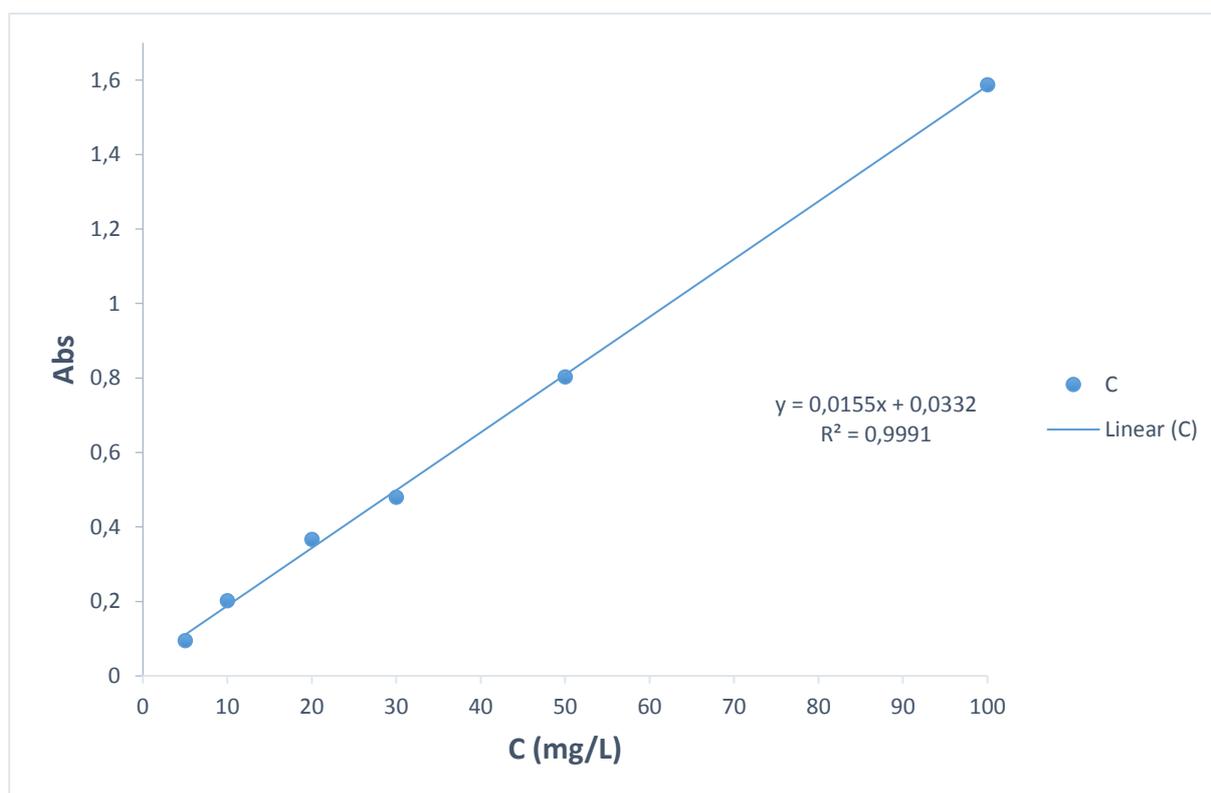
### III.1.2. Méthodes

#### III.1.2.1. Courbe d'étalonnage

Les solutions synthétiques du Basic Red 29 ont été préparées par dissolution du colorant dans de l'eau distillée pour des concentrations choisies.

Lors des expériences de l'élimination du BR29, la température de la solution a été maintenue constante à la valeur désirée ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). Le pH des solutions du colorant étudié a été ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) (2N) et/ou d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (2N).

La concentration du BR29 a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405). La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration du Basic Red 29 en fonction de l'absorbance. La Figure III.1 a été déterminée à pH naturel ( $\sim 5,6$ ) pour des concentrations en BR29 comprises entre 5 et 100 mg/L.



**Figure III.1 :** Courbe d'étalonnage du colorant Basic Red 29.

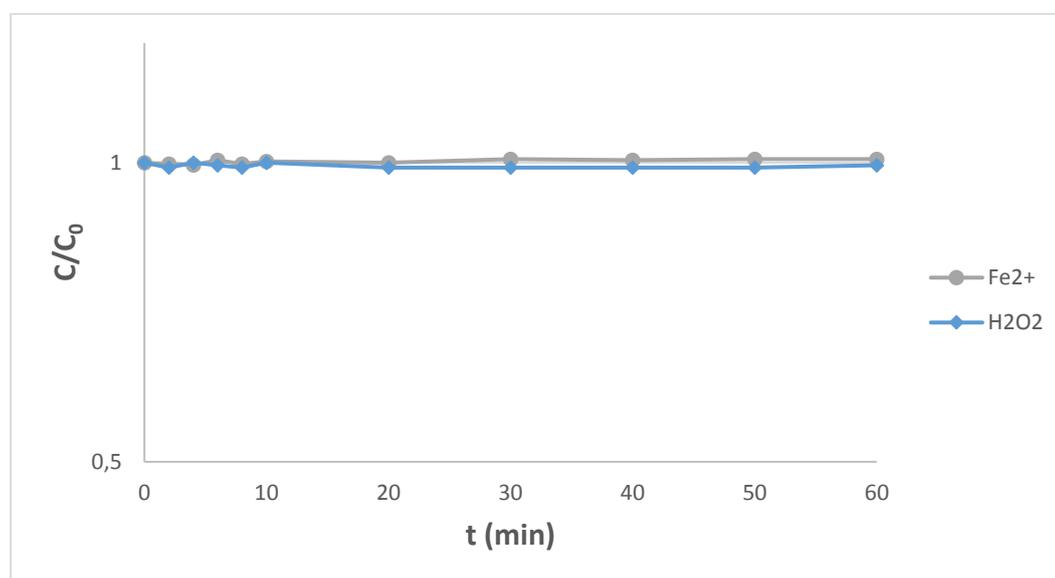
### III.1.2.2. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Le colorant de départ ainsi que les échantillons dégradés par le procédé sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis. En utilisant un appareil à double faisceaux. Les spectres sont enregistrés entre 200 et 700 nm avec des pas de 5 nm. Les analyses sont effectuées dans des cuves en verre. Les concentrations résiduelles du colorant dans les mélanges réactionnels sont déterminées grâce à la courbe d'étalonnage préétablie.

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Procédé de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Avant d'appliquer le réactif de Fenton sur le colorant ; il était indispensable de regarder l'effet de chaque constituant du réactif de Fenton seul sur le colorant. En effet, l'effet de  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que l'effet de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été testé séparément sur le colorant avant d'associer les deux éléments pour dégrader la molécule en question. Les résultats des deux tests sont représentés dans la Figure III.2 et nous remarquons que l'effet de ces réactifs séparés est non significatif.



**Figure III.2 :** Effet des constituants de Fenton séparés ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur le colorant BR29 (Conditions :  $V = 250$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 3$ ).

### III.2.2. Effet de concentration initiale du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

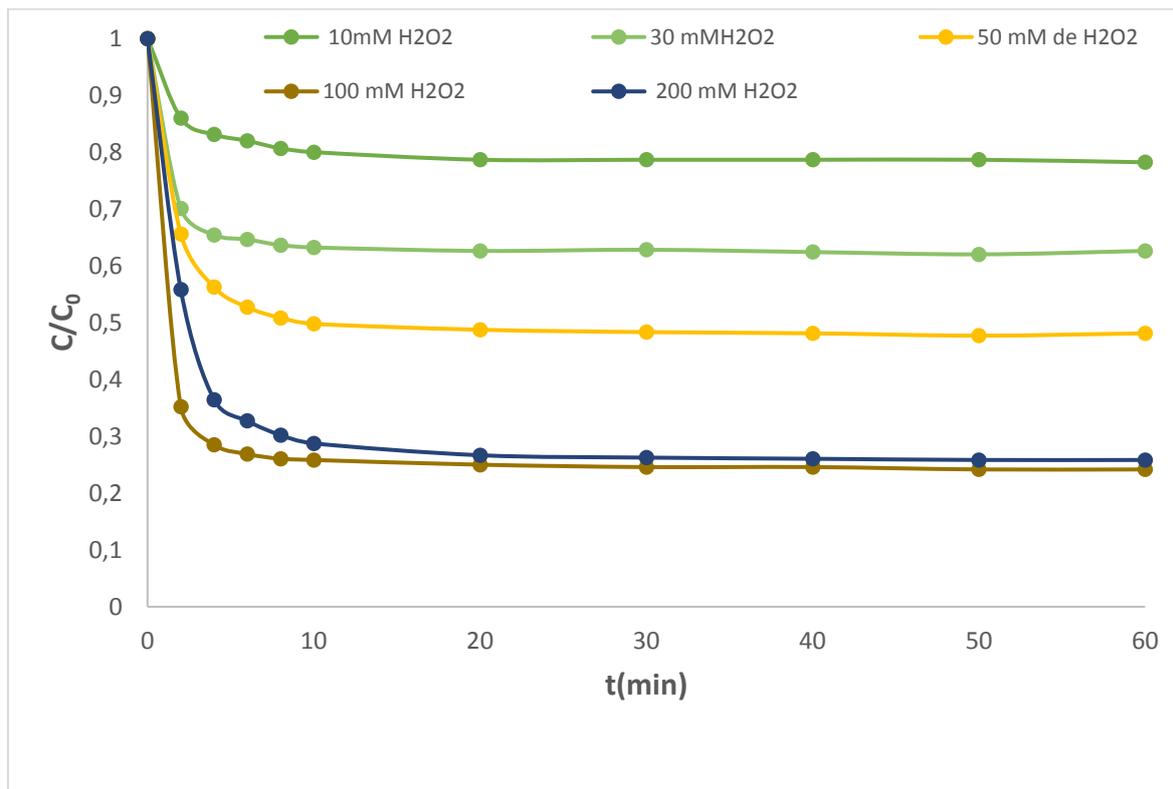
La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système Fenton est considérée comme un facteur important pour l'amélioration de la minéralisation des polluants dans les milieux aqueux.

Pour déterminer la concentration optimale et nécessaire en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour dégrader des solutions de 30 mg/L de BR29, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10, 20, 30, 50, 100 à 200 mM, pour un pH=3 [1].

Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.3.

Les résultats montrent que le taux d'élimination du BR29 augmente avec l'augmentation de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à une teneur optimale égale à 100 mM. Au-delà de cette valeur on note une diminution dans la vitesse initiale de dégradation du BR29. Pour obtenir une meilleure dégradation, il est important de limiter au maximum la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour éviter les réactions parallèles qui consomment les <sup>•</sup>OH [2-3]. La diminution de l'efficacité de dégradation peut être expliquée par le piégeage des radicaux hydroxyles par l'excès du peroxyde d'hydrogène selon les réactions suivantes :



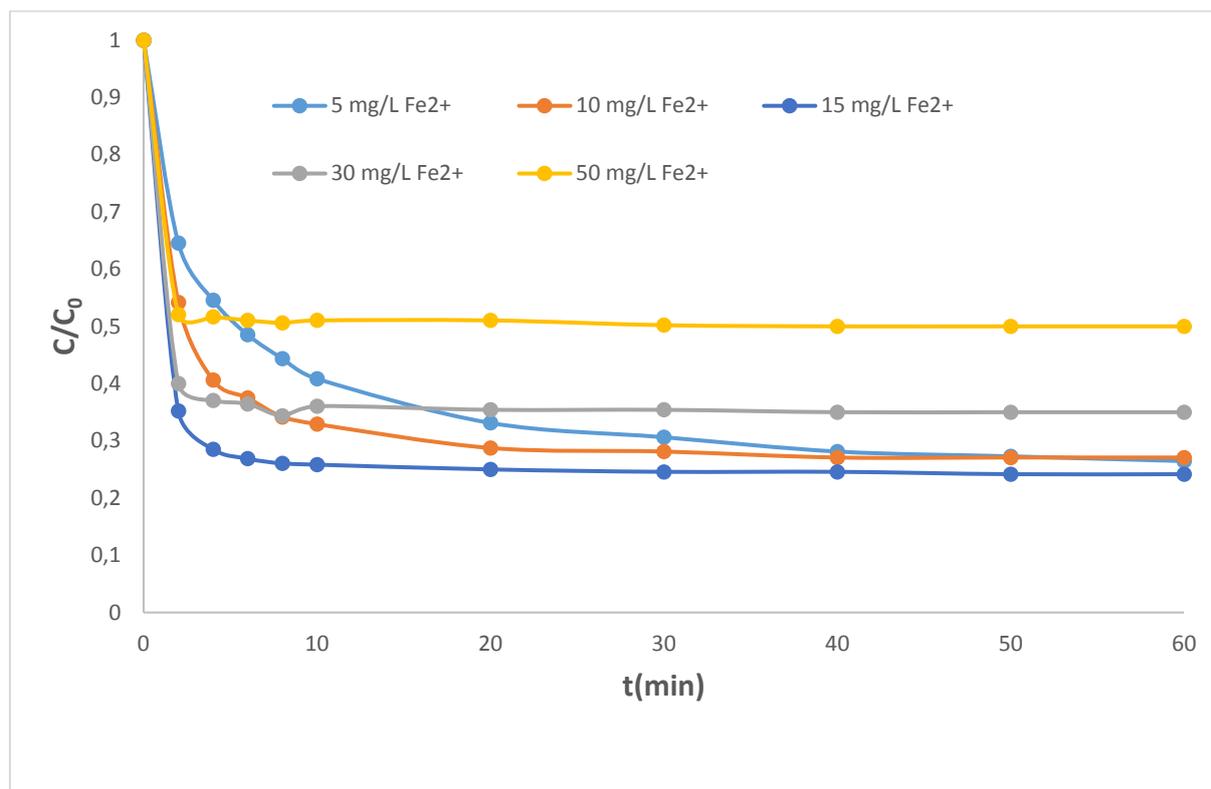


**Figure III.3.** Effet de concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la cinétique de dégradation (Conditions :  $V = 250 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 3$  ;  $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$ ).

### III.2.3. Effet de l'addition du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ )

L'amélioration de l'efficacité de la dégradation des composés organiques peut être produite par la présence des ions de fer [4]. Ces ions, qui sont généralement présents dans les eaux usées colorés, ont comme conséquence la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la génération des  $\cdot\text{OH}$  par la réaction de Fenton.

Pour l'étude de l'influence de cet additif sur le traitement, des solutions de colorant de concentration variant de 5 à 50 mg/L en  $\text{Fe}^{2+}$  ont été soumises au traitement. Le pH des solutions a été maintenu à une valeur égale à 3 afin d'éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes.



**Figure III.4 :** Effet de l'addition du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sur la cinétique de dégradation  
(Conditions :  $V = 250 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 3$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mM}$ ).

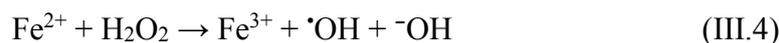
La Figure III.4 montre que le rendement d'élimination progresse avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'intervalle de concentration compris entre 5 et 15 mg/L. Il diminue pour des concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  supérieures à 15 mg/L.

Le rendement d'élimination maximal égale à 75 % est obtenu pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 15 mg/L (concentration optimale).

Les résultats obtenus lors de cette étude se trouvent expliqués par la littérature. En effet, l'accélération de la dégradation par l'addition de  $\text{Fe}(\text{II})$  est due à la décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui génère des radicaux hydroxyles par les procédés Fenton ( $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

✓ *Pour des concentrations,  $5 < [\text{Fe}^{2+}] < 15 \text{ mg/L}$*

Dans cet intervalle, l'efficacité de décoloration croît avec l'évolution de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ , car plus la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est grande plus la génération des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est favorisée selon la réaction III.4.



✓ *Pour des concentrations en  $[\text{Fe}^{2+}]$  supérieures à la concentration optimale*

Le rendement diminue, ceci peut être expliqué par les raisons suivantes : D'une part, les radicaux  $\text{HO}\cdot$  produits sont piégés par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en excès suivant la réaction (III-5) [5, 6, 7].

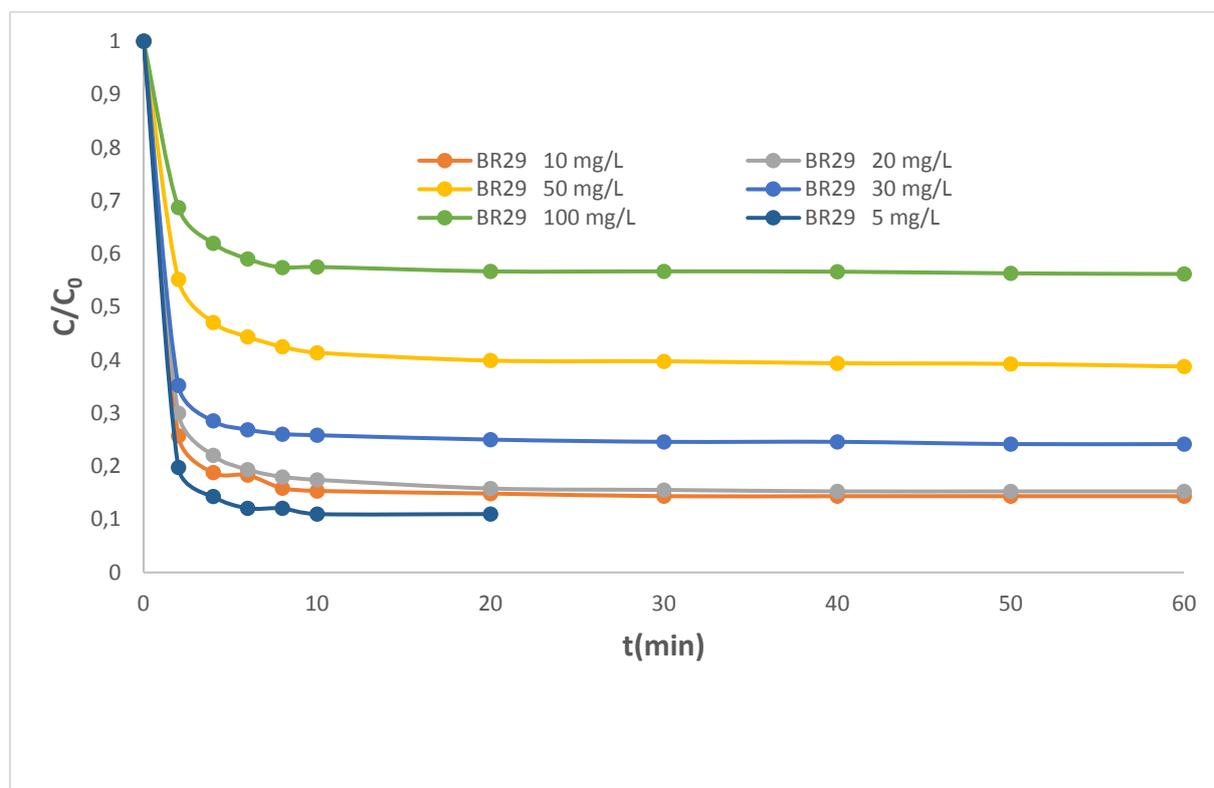


Et d'autre part, la production des  $\text{HO}\cdot$  rapide et élevée conduit à des combinaisons de ces radicaux entre eux suivant la réaction (III-6) [1].



### III.2.4. Effet de la concentration initiale du colorant BR29

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation, des solutions de BR29 à différentes concentrations (5-100 mg/L) ont été soumises au procédé Fenton à  $\text{pH} = 3$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.5.



**Figure III.5 :** Effet de la concentration initiale du BR29 sur la cinétique de dégradation (Conditions :  $V = 250 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 3$  ;  $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mM}$ ).

D'après la Figure III.5, l'efficacité de la dégradation diminue lorsque la concentration initiale de BR29 augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [8,9-10]. Pour une concentration initiale de 5 mg/L, l'élimination complète du colorant est achevée après 20 minutes, alors que des rendements d'élimination de (89,2% ; 85,7% ; 84,75% ; 75 % ; 61,25 ; 43 ,83%) sont atteints pour des concentrations initiales en BR29 de (5, 10,20, 30, 50,100) respectivement.

En augmentant la concentration initiale de BR29, la proportion des radicaux HO<sup>•</sup> piégés par les molécules de BR29 augmente et la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré dans la solution diminue.

Aux concentrations supérieures à 30 mg./L, BR29 diminue significativement. Cela est dû à l'augmentation de nombre de molécules de colorant pour une teneur fixe des radicaux hydroxyle.

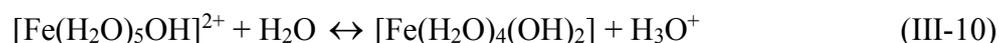
### III.2.5.Effet du pH initial des solutions

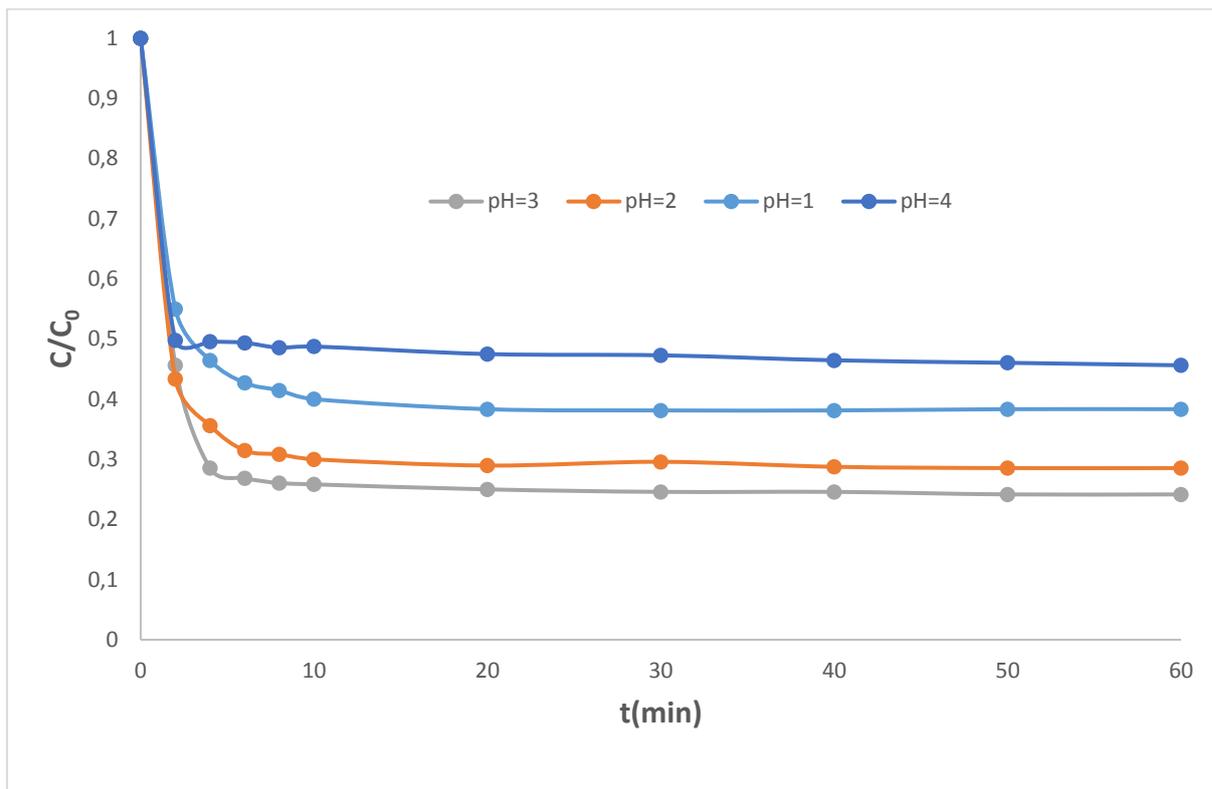
La dégradation du BR29 (30 mg/L) par procédé Fenton à 25°C a été examinée à différents pH (1-2-3-4). Il est important de noter que la longueur d'onde d'absorption maximale est restée constante (511 nm) dans l'intervalle de pH choisi. La Figure III.6 illustre l'effet du pH sur la cinétique de dégradation. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses de dégradation sont plus élevées en milieu acide (pH 3) que pour des pH compris entre 1 et 2. La plus faible dégradation est observée à pH 4 [4].

- Pour un pH < 3 : les réactions Fenton (III.7) et (III.8) sont ralenties à cause de la formation de complexes avec le fer qui réagissent plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène.



Les complexes formés sont : [Fe (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup>. Ces ions sont en équilibre avec leur forme conjuguée suivant les réactions (III-8 à III-10)[3]





**Figure III.6 :** Effet du pH sur la cinétique de dégradation

(Conditions :  $V = 250 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mM}$ ).

La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés.

- Pour un  $\text{pH} > 3$ , le fer se précipite sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suivant la réaction (III-12) qui est favorisée par l'augmentation de pH [1].



Suite à cette précipitation, la cinétique de dégradation décroît, et les concentrations d'espèces libres du fer diminuent fortement en solution, ce qui restreint les capacités de production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  à partir de la réaction Fenton (III-5). De même que la réaction de régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  est bloquée équations (III-13 jusqu'à III-17) [2]



D'après les observations des effets du pH sur la cinétique de décoloration de Basic Red 29, on peut conclure que le procédé Fenton est plus performant à pH =3, car à ce pH, la production des  $\cdot\text{OH}$  est maximale.

De nombreux travaux sur le procédé Fenton ont montré que le pH 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques [1]. Pour la suite du travail, nous adopterons désormais cette valeur de pH.

### III.2.6. Effet de la présence de sels

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de deux ions inorganiques sur la dégradation de colorant (BR29), le **NaCl** et **NaHCO<sub>3</sub>**

#### a) Effet de NaCl

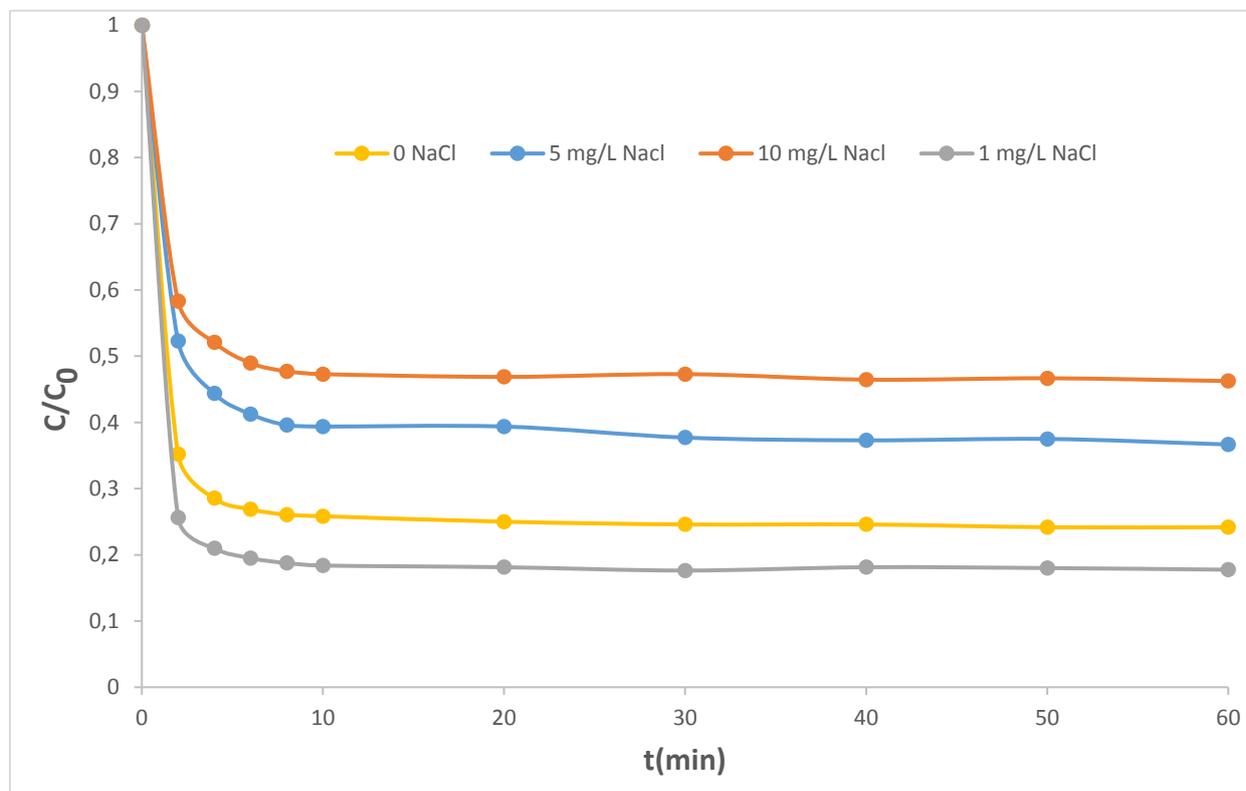
Le colorant étudié est de concentration initiale égale à 30 mg/L et est traité par le réactif de Fenton en présence de chlorure de sodium à différentes concentration (1-5-10-100 mg/L). Pour une concentration de 15 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , et 100 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et pH= 3

Nous nous intéresserons dans cette partie uniquement à l'effet de NaCl puisque c'est le sel qui a eu l'effet le plus inhibiteur dans le cas de Fenton.

La vitesse initiale de décoloration est inversement proportionnelle à la concentration de sel présent dans le milieu réactionnel. Comme le montre l'insert dans la Figure III.7, les vitesses sont les plus importantes dans les solutions en absence totale de sel ou celle où la concentration de sel est minimale. La vitesse de décoloration de l'BR 29 est inversement proportionnelle à la concentration de NaCl dans le mélange réactionnel, un effet inhibiteur des anions de  $\text{Cl}^-$  est observé à des fortes teneurs en NaCl, il peut être expliqué par les équations (III.17.a) et (III.17.b) proposés par M. Muruganandham et M. Swaminathan. Le principe consiste à piéger les radicaux  $\text{OH}\cdot$  par les anions chlorures, les rendant indisponibles pour dégrader la matière organique [11]. Les anions chlorures peuvent également réagir avec les cations de  $\text{Fe}^{+2}$  (possibilité de former le sel  $\text{FeCl}_2$  qui précipite selon l'équation (III.17.c), ce qui va empêcher le réactif de Fenton de fonctionner à cause de l'absence de l'un de ces constituants en solution.



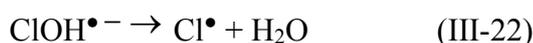
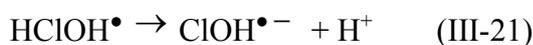
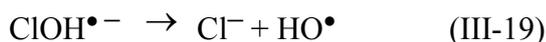
Comme dans le cas des colorant séparément, la présence de sel ralentit considérablement la vitesse de décoloration des eaux colorées par le BR 29. La présence de sels dans les milieux réactionnels inhibe la décoloration.



**Figure III.7 :** Effet du NaCl sur l'élimination du BR 29

(Conditions : pH = 3 ; V = 250 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2°C ; Fe<sup>2+</sup> = 15 mg/L ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 100 mM).

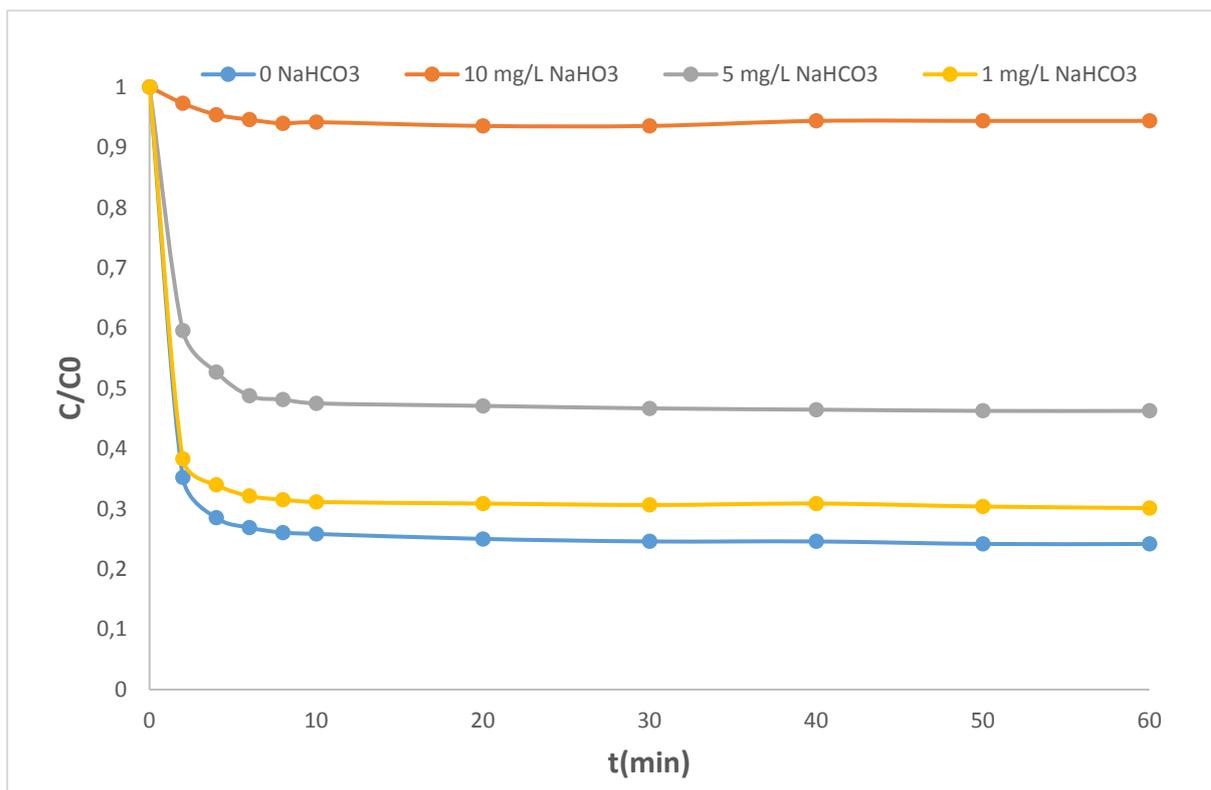
Cependant, on note une amélioration de la dégradation pour une faible concentration en NaCl qui peut être expliquée par la formation d'autres espèces oxydantes telles que le Cl•, ClOH•<sup>-</sup>, qui participent à l'élimination des molécules du polluant en question (BR 29), selon les réactions suivantes :



### b) Effet de $\text{NaHCO}_3$

Afin d'étudier l'effet des hydrogénocarbonates de sodium sur l'élimination du Basic Red 29, des solutions de concentration de 30 mg/L de BR 29 ont été soumises au traitement par réactif Fenton, tout en maintenant les teneurs en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  constantes est égales à 15 mg/L et 100 mM respectivement.

La Figure III.8 représente les résultats obtenus.

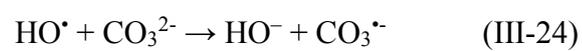
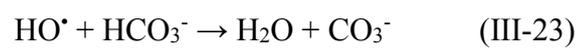


**Figure III.8 :** Effet du  $\text{NaHCO}_3$  sur l'élimination du BR 29

(Conditions :  $\text{pH} = 3$  ;  $V = 250 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mM}$ ).

En présence des bicarbonates les vitesses initiales de dégradation du BR 29 diminuent avec l'augmentation des teneurs en sel, on note des vitesses de 5,363 ; 4,95 ; 3,548 et 0,345 mg/L min pour des concentrations de (0 ; 1 ; 5 et 10 mg/L de  $\text{NaHCO}_3$ ) respectivement.

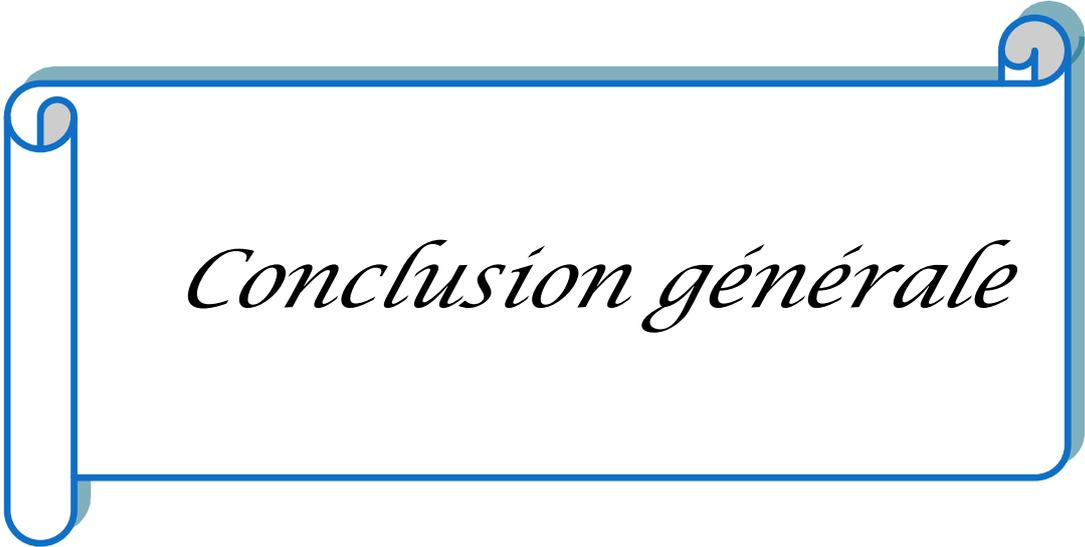
La réduction de l'efficacité de traitement des probablement due à la présence des hydrogénocarbonates de sodium qui peuvent piéger les radicaux libres  $\cdot\text{OH}$  et de ce fait ralentir considérablement la cinétique de dégradation. Les réactions ci-dessous (III-23) et (III-24) expliquent le phénomène [12] :



## Références

- [1] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20(2013)2099–2132
- [2] M. Neamtu, A.Yedile, I. Siminiceanu, A Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton like processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 161 (2003) 87–93.
- [3] B. Lodha, S. Chaudhari, Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 459–466
- [4] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo Fenton processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 305-310
- [5] J, C. Boeglin, Inventaire des traitements d’eaux résiduaires, *Technique de l’ingénieur*, J3 940.
- [6] R.Andreozzi, V.Caprio , A.Insola, R.Martta ,Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*,53,51-59,1999.
- [7] P.BRURCH ,DNA damage and cell lethality by photodynamically produced oxygen radicals, thesis, *Rice University*, 1989.
- [8] J.H. Sun, S.P. Sun, G.L. Wang, L.P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 647-652
- [9] S-P. Sun, C-J. Li, J-H.Sun, S-H.Shi, M-H. Fand, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of syste parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1052–1057
- [10] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary, A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Material*, 148 (2007) 98–102

- [11] M.muruganandham, M.Swaminathan ,Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and pigments*, 63, 315-321, 2004.
- [12] A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, Diclofenac abatement using modified solar photo-fenton process with ammonium iron(III) citrate, *J. Braz. Chem. Soc.* vol.22 no.6 São Paulo June 2011.



*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Récemment, plusieurs études ont déjà montré que le procédé Fenton était relativement efficace pour dégrader certains colorants textiles. Cette efficacité réside à considérer cette méthode parmi les techniques rapides, onéreuses et très adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques.

Les procédés d'oxydation avancés sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants.

L'objectif de ce traitement était d'étudier la performance du processus Fenton, qui est parmi les POA utilisés dans la dégradation des colorants. Pour cela, nous avons utilisé des solutions contenant un colorant azoïque. Le procédé Fenton a montré son efficacité en termes d'élimination du BR29. Les résultats expérimentaux établis prouvent que le pH, les concentrations initiales de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  et du colorant affectent fortement la dégradation. Des valeurs de 89.2 % ont été atteintes après seulement 10 min de traitement.

L'effet des constituants du réactif de Fenton séparés sur les colorants était négligeable. Il fallait associer le peroxyde d'hydrogène au fer ferreux pour obtenir dégradation du colorant BR29. L'influence de la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  introduite sur les cinétiques de décoloration était très importante. Une décoloration très rapide (dès la première minute) du colorant est observée pour un pH acide (pH=3). Les ions inorganiques couramment présents dans les eaux usées, n'ont pas eu la même ampleur sur la décoloration de l'BR29. En effet, les ions chlorure ont un effet inhibiteur alors que les hydrogénocarbonates ont eu un effet plus prononcé que celui des chlorure. Les cinétiques de décoloration sont très dépendantes de la concentration initiale du colorant. En effet, la décoloration est plus rapide pour les solutions les moins chargées.

Les résultats montrent bien la possibilité d'éliminer les colorants des eaux résiduaires en utilisant ces procédés d'oxydation avancés (Fenton) qui se caractérisent par un rendement intéressant et une mise en œuvre assez facile.