

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique
Référence :...../ 2018

جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع:...../2018



Mémoire de Master
Spécialité : HYDRAULIQUE
Option : HYDRAULIQUE URBAINE

Thème :

**Elimination d'un colorant (orange de méthyle)
dilué en eau par procédé d'oxydation avancée
fenton**

Etudiant:
BENSALAH IMAD-EDDINE

Encadreuse:
Ounoki Samira

Co-encadreur :
Lahiouel Salih

Promotion: Juin 2018

Remerciements

Tout d'abord je remercie vivement Le Bon Dieu de m'avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (**LARHYSS**), à l'université de Biskra, sous la direction de Madame **GUERGAZI Saâdia**.

Que Madame **GUERGAZI Saâdia** professeur à l'université de Biskra et chef de l'équipe qualité et traitement des eaux de ce même laboratoire, veuille accepter l'expression de mes sincères reconnaissances pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Ma première pensée, va tout naturellement à Madame **Ounoki Samira** d'avoir acceptée de m'encadrer.

Je l'a remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me confiant ce travail, malgré les contraintes.

Merci pour son encouragement, sa générosité et son soutien dans les moments difficiles durant mes expérimentations, ce qui m'a donné le courage pour poursuivre la réalisation de ce travail.

Je présente également, mes remerciements aux membres du Jury de bien vouloir accepter d'évaluer mon travail.

Je dois présenter mes remerciements les plus vifs à Monsieur le docteur **Bouziane Toufik** l'ex-chef du département de génie civil et d'hydraulique.

J'adresse mes remerciements aussi, à tous les enseignants de notre département d'hydraulique.

Je remercie aussi Monsieur **Djedri Toufik** pour son serviabilité.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, sans oublier mes collègues de promotion.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et surtout mon père et ma mère, qui m'ont aidé et encouragé pour compléter mon travail.

Résumé

L'Orange de méthylène est un colorant cationique très utilisé en industrie textile, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, ...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des rejets liquides industriels qui peut nuire directement les organismes vivants et l'environnement. Cette étude consiste à éliminer l'orange de méthylène par le procédé d'oxydation avancée Fenton en utilisant l'eau oxygénée comme oxydant. Divers paramètres opératoires ont été variés tels que le temps de contact, le pH du milieu, la teneur initiale en colorant ainsi que la teneur en catalyseur pour déceler les plus marqués. La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible et les résultats obtenus ont mis en évidence l'efficacité de cette technique dès les premières minutes avec des rendements de l'ordre de 100% avec l'absence totale de la couleur quel que soit le paramètre varié.

Mots clés: Orange de méthylène, procédé d'oxydation avancée fenton, l'eau oxygénée, pH, catalyseur.

المخلص

برتقالي
الميثيلين هو صبغة أيونية موجبة
تستخدم لصبغة النسيج، وكذلك في صناعة النسيج، وكذلك في مجال الأبحاث العلمية البيولوجية والكيمياء ... الخ. يتواجد هذا الملوث في الطبيعة بسبب النفايات السائلة للمصانع بحيث يضر بالكائنات الحية والمحيط بشكل مباشر. تتمحور هذه الدراسة حول إزالة البرتقالي الميثيلين من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة فنتن باستخدام ماء الأكسجين. تم تغيير العديد من العوامل التجريبية مثل زمن التفاعل، درجة حموضة الوسط، تركيز الملون وتركيز المحفز لتبيين المهم منها. وقد تم تتبع إزالة هذه المادة عن طريق التحليل الطيفي وأظهرت النتائج المتحصل عليها فعالية هذه التقنية خلال الخمس دقائق الأولى بمرود إزالة 100% مع الغياب الكلي للون مهما كان العامل الذي غيرناه.

كلمات مفتاح: برتقالي الميثيلان، عمليات الأكسدة المتقدمة فنتن، ماء الأكسجين، درجة الحموضة، محفز.

Introduction Générale : 01

Partie bibliographique

Chapitre 1 : Etat de connaissance sur les colorants industriels

1.1 Introduction:..... 03

1.2 Définition d'un colorant: 03

1.3 Classification des colorants: 04

1.3.1 Classification chimique : 06

a) Colorants azoïques : 06

b) Colorant anthraquinonique : 06

c) Colorant indigoïde : 07

d) Colorant xanthine : 07

e) Phtalocyanine : 08

f) Colorant Nitré et Nitrosé : 08

g) Colorant Triphénylméthane : 09

1.3.2 Classification tinctoriale : 09

a) Colorant réactif : 09

b) Colorant direct : 10

c) Colorant dispersé : 10

d) colorant acide ou anionique : 11

e) colorant basique ou cationique : 11

f) colorant à mordant : 12

g) Colorant de cuve : 12

1.4 La Présence des colorants dans l'environnement: 13

1.5 Effets des colorants..... 13

1.5.1 Effets Sur L'environnement : 13

1.5.2 Effets sur la santé humaine : 14

1.6 Définition du Méthyle Orange : 15

1.7 Conclusion : 16

Chapitre 2 : Elimination des colorants par procédé Fenton

2.1	Introduction :	17
2.2	Procédés d'élimination des colorants :	17
2.2.1	Les Procédés Physico-chimiques :	17
a)	Procédés D'oxydation Classique :	17
a)-1	L'hypochlorite de Sodium :	18
a)-2	L'ozone :	18
a)-3	Le Peroxyde d'hydrogène :	18
b)	Coagulation-précipitation	18
c)	L'adsorption :	19
d)	Les Techniques membranaires :	19
e)	L'échange D'ions:	20
2.2.2	Procédé D'oxydation Avancée	20
a)	Procédé D'oxydation Avancée chimique (réaction de Fenton) :	20
b)	Procédé D'oxydation Avancée Electrochimique :	20
c)	Procédé D'oxydation Avancée Photochimique :	21
2.2.3	Procédés Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) :	21
a)	Effet du pH :	23
b)	Influence de la concentration du catalyseur	23
c)	Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$:	24
2.3	Conclusion :	24

Partie expérimentale

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1	Introduction :	25
3.2	Solutions et Réactifs :	25
3.2.1	Solution du Méthyle Orange :	26
3.2.2	L'oxydant :	27
3.2.3	Le Catalyseur :	27
3.2.4	Solution de l'acide chlorhydrique et de la soude :	27
3.2.5	Milieu de dilution :	28
3.2.6	Dosage du méthyle orange :	28
3.2.7	Description des essais d'oxydation de l'orange du méthyle :	29

3.3 Conclusion : 31

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1 Introduction :..... 32

4.2 Elimination du l'orange de méthyle par oxydation avancée fenton :..... 32

4.2.1 Effet du temps de contact :..... 32

4.2.2 Influence du pH sur l'oxydation du méthyle orange :..... 33

4.2.3 Effet de la teneur en méthyle orange: 35

4.2.4 Effet du catalyseur : 36

4.2.5 Effet de la minéralisation totale: 38

4.3 Conclusion : 39

Conclusion Générale : 40

Liste de Références :..... 42

Liste des figures

Figure 1. 1 les étapes de transformation de l' hydrocarbure a un colorant : -----	3
Figure 2. 1Colorant Azoïque : -----	5
Figure 3. 1 Colorant Anthraquinone:-----	5
Figure 4. 1 Colorant Indigoïde:-----	6
Figure 5.1 Colorant Xanthine: -----	6
Figure 6. 1 Phtalocyanine:-----	7
Figure 7. 1 Colorant Nitré et Nitrosé:-----	7
Figure 8. 1 colorant Triphénylméthane: -----	8
Figure 9. 1structure d'un colorant réactif:-----	9
Figure 10. 1 structure des colorants à mordant: -----	10
Figure 11.1 La Forme chimique du Méthyle Orange : -----	15
Figure 1. 3 Spectrophotomètre : -----	28
Figure 2. 3 Courbe d'étalonnage : -----	28
Figure 3. 3 Agitation magnétique: -----	29
Figure 4. 3Filtration sous vide: -----	29
Figure 1. 4 Effet du temps de contact-----	31
Figure 2. 4 Cinétique de décoloration du méthyle orange traité par la réaction fenton:----	32
Figure 3. 4 Evolution des rendements d'élimination du méthyle orange en fonction du pH du milieu [M.O]=20 mg/l, [H ₂ O ₂] = 200 mg/l, [Fe ⁺]= 5 mg/l-----	33
Figure 4. 4 Evolution des rendements d'élimination du méthyle orange en fonction de la teneur initiale en colorant en milieu. [H ₂ O ₂] = 200 mg/l, [Fe ⁺]= 5 mg/l, pH=3 -----	35
Figure 5. 4 Effet de la teneur en fer sur les rendements d'élimination du colorant par la réaction fenton. [H ₂ O ₂] = 200 mg/l, [MO]= 20 mg/l, pH=3:-----	37
Figure 6.4 Influence de la minéralisation sur l'élimination du méthyle orange, [M.O]=20 mg/l, [H ₂ O ₂] = 200 mg/l, [Fe ⁺]= 5 mg/l, pH=3 : -----	38

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante:-----	04
Tableau 2.1 : Caractéristiques de Méthyle Orange :-----	15
Tableau 1.2:Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton:-----	21
Tableau 1.3 : Caractéristiques de L'Orange de Méthyle : -----	25
Tableau 2.3 : Caractéristiques de L'Eaux Oxygéné ($H_2 O_2$) :-----	26
Tableau 3.3: Caractéristiques de Sulfate Fer hydraté : -----	26
Tableau 4.3: Caractéristique de l'eau minérale EL GHDIR : -----	27
Tableau 5.3 : Variation des Paramètres Réactionnels : -----	30

Introduction générale

L'eau est la source de vie et l'élément le plus précieux, elle peut aussi être une source de maladies en raison des divers polluants qu'elle véhicule. La qualité de l'eau est menacée par trois principaux rejets à savoir les rejets urbains, industriels et agricoles. Toutefois, les effluents industriels constituent la matrice la plus complexe pour différentes considérations telles que le volume, la toxicité et l'absence d'un traitement efficace pour chaque type de rejet. L'industrie du textile fait partie des industries les plus consommatrices d'eau et elle génère par la suite une forte pollution chargée en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants **(Bouafia, 2010)**.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Des pigments peuvent être inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre ou organiques qui sont des composés aromatiques proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 par le jeune chimiste anglais W. H. Perkin qui a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. L'hétérogénéité de la composition des effluents issus de ce secteur rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales après traitement par les techniques traditionnelles **(Bouafia, 2010)**.

Le développement qui a connu le domaine du traitement des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation de composés organiques en milieu aqueux. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les procédés d'oxydation avancée (POA) qui se sont avérés très intéressants pour l'élimination des polluants récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes classiques de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, eau et autres ions minéraux **(Djeralfia et FAKIR,2015)**.

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la formation in situ d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO• qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0 = 2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux selon deux modes : homogène (procédés photochimiques et électro-photochimiques ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Réaction fenton) ou hétérogène (en utilisant semi un conducteur) (**Djeralfia et FAKIR,2015**).

La présente étude a pour but d'examiner l'élimination d'un colorant basique par procédé d'oxydation avancée fenton en solution aqueuse. Le colorant testé est l'orange de méthyle alors que le milieu aqueux est l'eau distillée. Afin de déceler les paramètres influençant l'efficacité du procédé choisi, diverses conditions opératoires ont été variées à savoir le temps de contact, le pH, la teneur initiale en colorant, la teneur initiale en catalyseur ainsi que la minéralisation totale.

Ce mémoire s'articule autour de deux parties :

- ✚ La première partie est bibliographique composée de deux chapitres dans lesquels sont introduites toutes les notions et les définitions sur les colorants, l'orange de méthylène, ses propriétés physico-chimiques, son impact sur l'environnement et la santé, les différentes techniques de son traitement ainsi que les différents procédés d'oxydation avancée précisément la méthode fenton.
- ✚ La deuxième partie est scindée en deux chapitres. Le premier chapitre décrira l'ensemble des méthodes expérimentales, les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude. Le deuxième chapitre sera consacré aux résultats acquis lors des essais de l'élimination de l'orange de méthylène par le procédé d'oxydation avancée fenton ainsi qu'aux discussions et des interprétations relatives.

1.1 Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différenciés et répertoriés dans 40000 dénominations commerciales (**Welham, 2000**). Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % (**Ben Mansour, 2010**).

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter la définition des colorants, leurs types, leur utilisation et leur impact sur l'homme et l'environnement.

1.2 Définition d'un colorant

Les colorants sont des substances colorées, naturelles ou synthétiques, qui au contact avec un support, se fixent sur lui de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Actuellement la presque totalité des colorants employés sont des dérivés des hydrocarbures aromatiques. Tous les hydrocarbures sont incolores, mais l'introduction d'atomes ou de groupes d'atomes non saturés, appelés chromophores, fait apparaître la couleur en transformant l'hydrocarbure en chromogène. Le chromogène se transforme en colorant par l'introduction d'un groupement appelé auxochrome (**Figure 1.1**).

Les chromophores sont des groupes cétoniques, nitrés ou azoïques ; c'est-à-dire, des groupements contenant des liaisons π . L'intensité de la couleur augmente avec le nombre de chromophores.

Les auxochromes sont des radicaux salifiables : acides (COOH , SO_3H) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Leur rôle est de fixer le colorant sur le support (**Bessaha, 2011**).

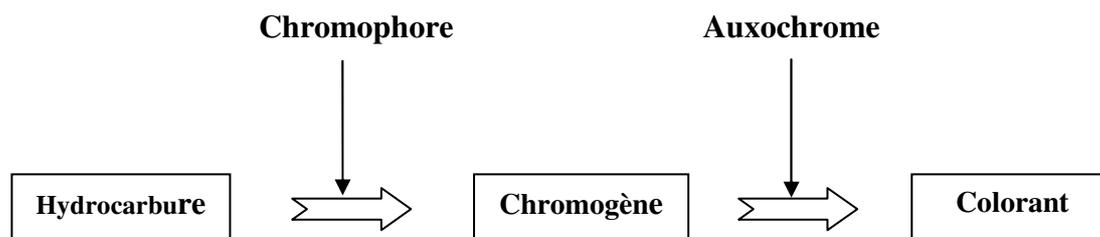


Figure 1. 1 : les étapes de transformation du hydrocarbure a un colorant

La couleur des colorants est due à l'absorption de la lumière de certaines parties du spectre visible par un système étendu d'électrons π délocalisés dans la molécule de colorant. L'excitation des électrons des molécules est responsable de l'absorption d'énergie dans les régions ultraviolettes et visibles du spectre. En général, l'absorption dans cette région exige la présence d'un système de liaisons multiples conjuguées dans les molécules; elle se produit à des plus grandes longueurs d'onde lorsque le nombre de liaisons multiples conjuguées est élevé.

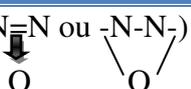
Les substances nous apparaissent colorées quand elles absorbent ou émettent de la lumière dans le domaine de longueur d'onde entre 400 et 800nm. L'homme perçoit la couleur qui est complémentaire au domaine de longueur d'onde que la substance colorée absorbe. Par exemple, si l'objet absorbe de la lumière entre 600 et 610 nm (orange), nous percevons alors la couleur complémentaire bleue(Bessaha,2011).

1.3 Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente la conjugaison des doubles liaisons s'accroissent et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un

groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang et al,2000). Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante(Hammami,2012).

Groupes Chromophores	Groupes Auxchromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Methylamini-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine Tertiaire (Dimethylamino-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneur d'électrons
Methine (-CH= ou -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Azomethine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azomethine N substituée (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N- ou )	Chloro (Cl-)

Les colorants peuvent être classés selon deux critères :

1.3.1 Structure chimique

a) Colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles 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 (figure 2.1).

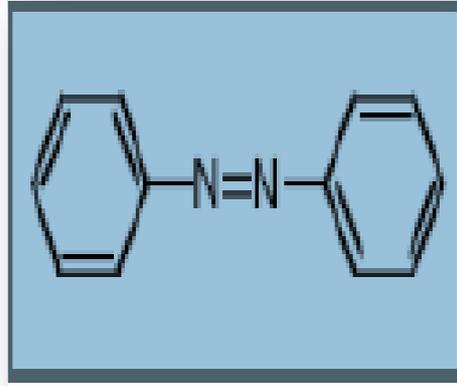


Figure 2.1: Colorant Azoïque

b) Les Colorant anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines (figure 3.1).

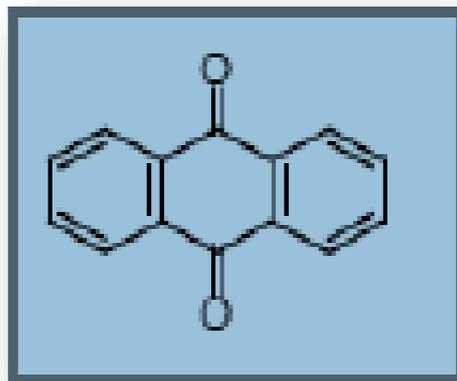


Figure 3.1: Colorant Anthraquinonique

c) Les Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure 4.1).

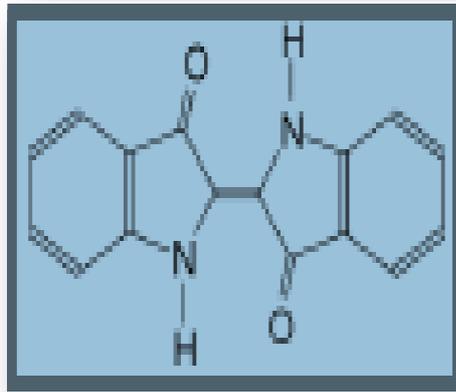


Figure 4.1:Colorant Indigoïde

d) Les Colorants xanthines

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé 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 (figure 5.1).

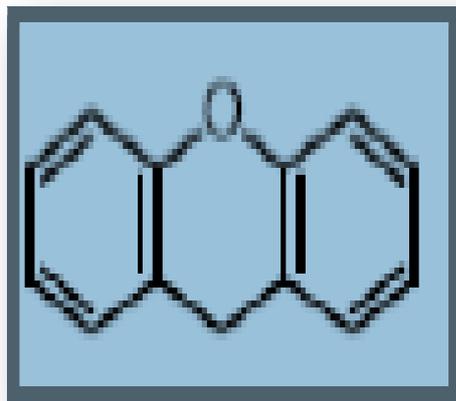


Figure 5.1:Colorant Xanthine

e) Les Phtalocyanines

Ils 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.) (Figure 6.1).

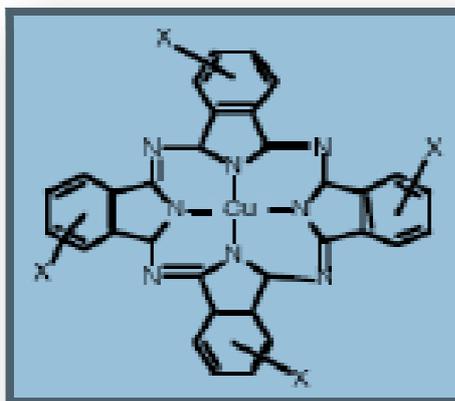


Figure 6.1: Phtalocyanine

f) Les Colorants Nitrés et Nitrosés

Ces colorants forment une classe 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 électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (figure 7.1).

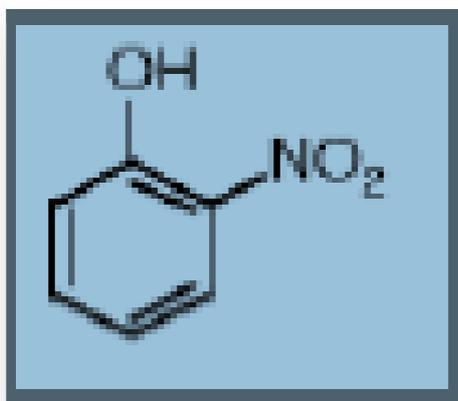


Figure 7.1: Colorant Nitré et Nitrosé

g)-Les Colorants Triphénylméthanes

Les triphénylméthane 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 d'où dérivent toute une série de matières colorantes (figure 8.1).

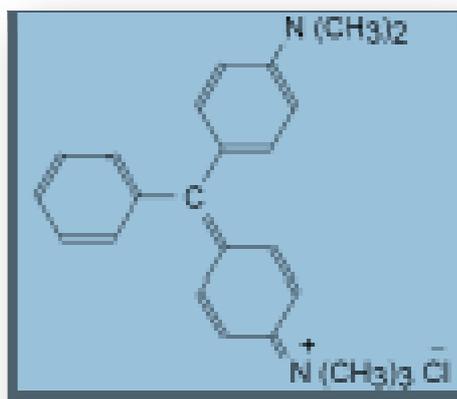


Figure 8.1: colorant Triphénylméthane

1.3.2 Fonction tinctoriale

a) Colorants réactifs

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

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine (**Mehdjoubi et Belmimouni, 2010**). La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose (**Alliouch, 2007**). Ces colorants ont les structures suivantes (figure 9.1) :

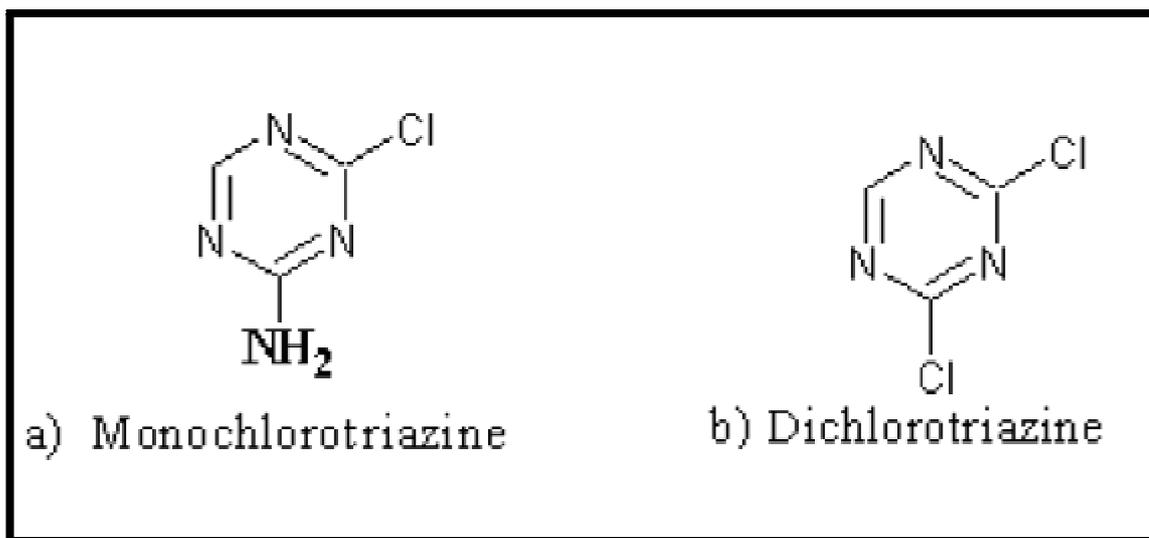


Figure 9.1: structure d'un colorant réactif

b) Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché (Kumar et Barkat, 2009).

c) Colorants dispersés

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

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-SO_3Na$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses : Arti sil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY),

Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. (**Mehdjoubi et Belmimouni, 2010**).

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

Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waal ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (**Baghriche, 2005**).

d) Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibrées le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (**Zakaria.Radouan.Salah, 2010**).

e) 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 (**Ben Soumann, 2011**).

f) 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 10.1) (Alounia.N,2009).

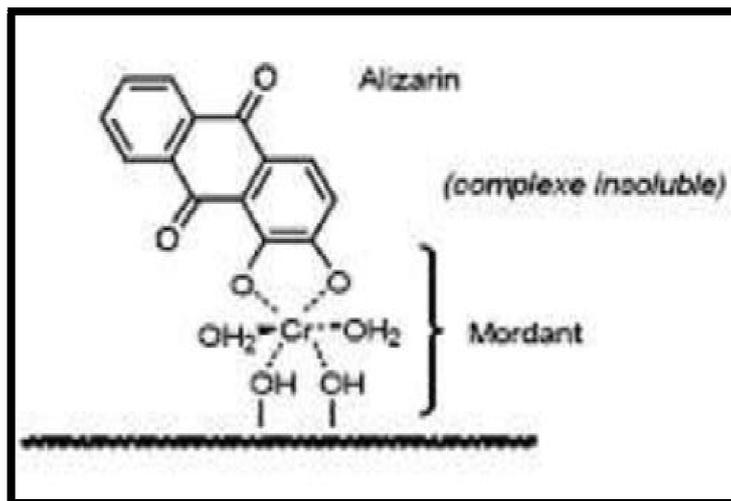


Figure 10.1: structure des colorants à mordant

g) 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 (Na₂S₂O₈), 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 (Alounia,2009)

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 (Ben Soumann,2011).

1.4 Présence des colorants dans l'environnement

L'industrie de textile consomme chaque année plus de 10.000 tonnes de colorants dont environ 100 tonnes sont rejetées dans les cours d'eau (**Ben Soumamm,2011**). D'après les données fournies par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants (publiées par le CAR/PP (**CAR/PP, 2002**)). 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% évacuent leur rejet sans épuration préalable.

Ces quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues au cours des différentes étapes de teintures, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.4), en plus les colorants sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement colorées. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % et des fois jusqu'à 50% (quand on utilise les colorants réactifs) des colorants peuvent être perdus directement dans les voies d'eau(**Guivarch,2004 ; Mullan et al, 2001**).

1.5 Effets des colorants

1.5.1 Effet sur l'environnement

Les rejets colorés peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...)(**Alliouch, 2007**).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation.Selon les données bibliographiques (**Alliouch, 2007**) :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejet de textiles.
 - Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
 - La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
 - Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
 - Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.
 - Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation.

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement (**Alliouch, 2007**).

1.5.2 Effets sur la santé humaine

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle.

Cette activité a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait (**Alliouch, 2007**).

LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.

- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- L'Orange de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Nous citons quelques exemples (**Alliouch, 2007**) :

- Les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc....
- Les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. ...
- Les dérivées du diphenylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc

1.6 Définition de Méthyle Orange

Appelée aussi l'Hélianthine, orangé III, l'orangé de méthyle est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ (figure 11.1) avec une masse molaire de 327,33 g mol⁻¹. Le couple acide-base correspondant est : $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39. Les principales caractéristiques physicochimiques du méthyle orange sont présentées dans le tableau 2.1 (**Bouanimba, 2014**).

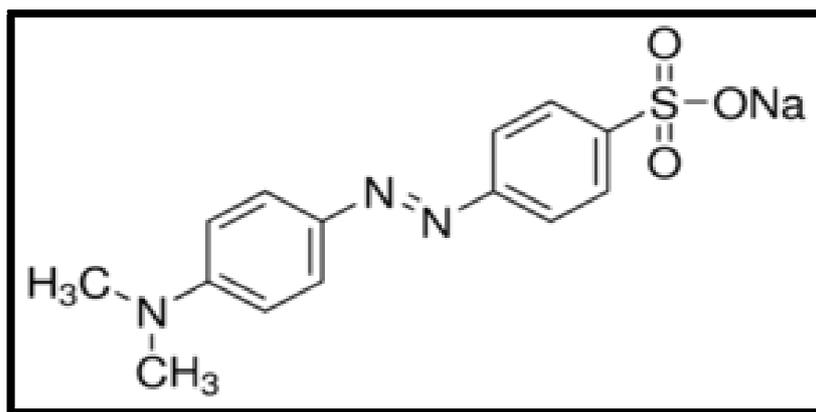


Figure 11.1: La Forme chimique du Méthyle Orange

Tableau 2.1 : Caractéristiques de Méthyle Orange

Nom	L'Orange de Méthyle
Symbole	M _e O
Masse molaire (g/mol)	327,34 g/mol
Point de fusion	> 300 ° C
Solubilité	5,20 g/l dans l'eau à 19,85 °C
Absorption max ph=3,1	$\lambda = (501 - 504) \text{ nm}$
Absorption max ph=4,4	$\lambda = (467 - 471) \text{ nm}$
Synonyme	Hélianthine
Coefficient d'extinction spécifique sur sec	≥ 1320

1.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons essayé d'élaborer une synthèse bibliographique sur les colorants et leur impact sur la santé humaine et l'environnement d'ordre général. Nous avons présenté une définition détaillée des colorants, leur classification selon leur forme chimique, leur présence dans le milieu naturel ainsi que leurs effets nocifs sur la santé publique, les êtres vivants et l'environnement. Afin de préserver l'homme et son entourage, le traitement des effluents colorés est indispensable et c'est l'objectif majeur de deuxième chapitre.

2.1 Introduction

Les rejets industriels en particulier les effluents colorés constituent le polluant majeur qui menace les ressources en eau et le milieu naturel. Afin de délimiter leur nuisance, un traitement curatif s'avère indispensable. Diverses techniques de traitement ont été élaborées et/ou optimisées pour permettre la réduction ou l'élimination finale des colorants. Ces techniques peuvent être de nature physicochimique, biologique ou membranaire. Toutefois, les procédés d'oxydation avancée représentent la solution magique pour ce genre de pollution car ils sont efficaces, non sélectifs et ne produisent pas des sous produits mutagènes.

Le présent chapitre sera orienté vers la description des procédés de traitement des colorants. Les techniques de l'oxydation avancée seront bien détaillée en particulier celle de fenton.

2.2 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés physico chimique, membranaire ou échange d'ion :

2.2.1 Les Procédés Physico-chimique

a) Procédés D'oxydation Classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (**Water, 1995**).

a)-1 L'hypochlorite de Sodium :

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants(O'Mahony et al, 2002).

a)-2 L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation par l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables (Robinson et al,2003).

a)-3 Le Peroxyde D'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux(O'Mahony et al, 2002).

b) Coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe⁺³ ou Al⁺³. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine(Baughman et Perenich, 1988).

c) L'Adsorption

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique (**Venkat et Mane,2011**), même en faisant appel au charbon actif, considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Pour décrire les mécanismes de ce phénomène, plusieurs modèles théoriques ont été élaborés.

Comme nous l'avons brièvement souligné auparavant, l'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (**De Laat et al, 2004**). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât (**Lopez-Cueto et al,2004**). Il est aussi spontané et provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: chimisorption et physisorption.

2.2.2 Les Technique Membranaires

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évolué dans le sens de la mise au point des procédés permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier des temps les plus anciens aux cartouches en céramique poreuse stérilisantes mises au point par Pasteur et Chamberland au siècle dernier puis réapparues sur le marché, après la seconde guerre mondiale, sous la forme de cartouches bobinées. La mise au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse (OI). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration (UF), puis très récemment de nano-filtration (NF).

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants (**Hao et al, 2000**).

2.2.3 Les Procédés D'oxydation Avancée

Les procédés oxydation avancé (POA) sont commencés à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le Traitement des eaux contaminées, ils sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles (OH●). Ils 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 les colorants textiles et les boues activées. On peut distinguer différents types d'oxydation avancé tels que **(Pagga et Brown, 1986) :**

a) Procédé D'oxydation Avancée chimique (réaction de Fenton)

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques **(O'Mahony et al, 2002).**

b) Procédé D'oxydation Avancée Electrochimique

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques **(Hao et al, 2000).**

c) Procédé D'oxydation Avancée Photochimique

La photo dégradation des colorants exige d'irradiations ultraviolet qui joue le rôle de l'oxydant. Elle peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'un autre agent oxydant, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles **(Robinson.T, Chandran.B, Nigam.P,2003).**

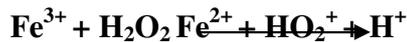
2.3 Procédé De Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

2.3.1 Définition

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 par Fenton en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton (Gallard et al, 1998 ; De Laat et al, 2004):



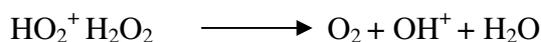
Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})_2$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à se précipiter.

2.3.2 Mécanismes mis en jeu

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (M. Ghaedi et al, 2011), ont observé qu'en présence d'un excès de l'eau oxygénée par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le **Tableau 1.2**.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués (Oturan et al, 2004).

Tableau 1.2: Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturan et al, 2004).

Réaction	K ($\text{mol}^{-1} \text{L S}^{-1}$)
Initiation	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	55
Catalyse : Régénération du Fer (II)	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^* \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	2×10^4
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	5×10^7
Propagation	
$\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$	$3,3 \times 10^7$
$\text{HO}_2^* \longrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,6 \times 10^5$
$\text{RH} + \text{OH}^* \longrightarrow \text{R}^* + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$
$\text{ArH} + \text{OH}^* \longrightarrow \text{ArHOH}^*$	$10^8 - 10^{10}$
Inhibition	
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$4,3 \times 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$
$\text{HO}_2^* + \text{HO}_2^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$
$\text{HO}_2^* + \text{HO}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$

$O_2^{*-} + HO^* \longrightarrow OH^- + O_2$	$1,0 \times 10^{10}$
$O_2^{*-} + HO^* + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9,7 \times 10^7$
$HO^* + HO^* \longrightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9$

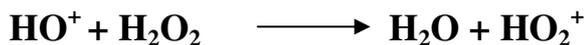
2.3.3 Facteurs influençant le procédé fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers chercheurs, dont les principaux sont : le pH (Sun et al, 2007 ; Scott et al, 1995) la concentration en Fe^{2+} (Behnajady et al, 1999), la concentration en H_2O_2 , la concentration initiale des polluants (Rupert et al, 1993) et la température (Gulkaya et al, 2006 ; Rodriguez et al, 2002).

a) Effet du pH

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour des valeurs du pH autour de 3. Pour des valeurs du pH supérieures à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes (Tang et Huang, 1996) :

- Formation de complexes ferreux
- Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\bullet OH$ par H_2O_2 :

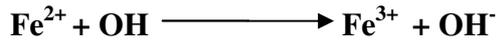


- Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux : (Safarzadeh-Amiri et al, 1996).



b) Influence de la concentration en catalyseur

Il a été démontré dans de nombreuses études (Brillas et al, 2004 ; Diagne et al, 2004), qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , 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 $\bullet OH$ et Fe^{2+} (Edelahi, 2004).

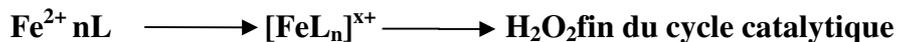


Guivarch **et al** en **2013**, ont montré qu'une faible concentration de fer favorisait la dégradation de l'azobenzène, de l'acide salicylique et de la malachite green, lors de leur minéralisation par le procédé électro-Fenton.

c) Influence 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 qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Edelahi en 2004, 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 en catalyseur. 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 dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

Le procédé Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie:



2.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques et procédés d'élimination des colorants. Nous avons également décrit le procédé Fenton en évoquant les mécanismes mis en jeu ainsi que les facteurs influençant cette technique car c'est l'objectif principal de notre étude.

3.1 Introduction

La réalisation des essais expérimentaux exige un protocole expérimental bien déterminé dépendant du polluant à éliminer, de la technique de traitement choisie et des conditions opératoires à respecter afin d'aboutir aux résultats voulus. L'oxydation d'un colorant qui est le méthyle orange par le procédé fenton nécessite un oxydant, un catalyseur et des paramètres réactionnels spécifiques.

Le présent chapitre va contenir une présentation détaillée de la méthodologie expérimentale suivie pour l'abattement du méthyle orange par l'oxydation avancé fenton.

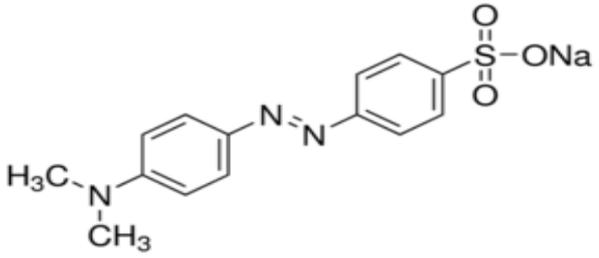
3.2 Solutions et Réactifs

3.2.1 Solution du Méthyle Orange

Le colorant choisi pour notre étude est l'orange de méthyle sous forme de poudre commercialisé par la société (**BIOCHEM CHEMOPHARMA**).

Les solutions mères de l'orange de méthyle utilisées au cours de nos expériences sont préparées à une concentration de 1g/l par la dissolution de la quantité précédente dans un litre d'eau distillée. Ces solutions sont maintenues sous agitation pour permettre leur dissolution. Des solutions filles ont été périodiquement préparées pour les différents essais de notre étude ainsi que pour le tracé de la courbe d'étalonnage. Les principales caractéristiques physicochimiques de l'orange de méthyle sont présentées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 :Caractéristiques de L'Orange de Méthyle

Nom	L'Orange de Méthyle
Structure chimique	
Symbole	MO
Masse molaire (g/mol)	327,34 g/mol
Point de fusion	> 300 ° C
Solubilité	5,20 g/l dans l'eau à 19,85 °C
Absorption max ph=3,1	$\lambda = (501 - 504) \text{ nm}$
Absorption max ph=4,4	$\lambda = (467 - 471) \text{ nm}$
Synonyme	Hélianthine
Coefficient d'extinction spécifique sur sec	≥ 1320

3.2.2 L'oxydant

L'oxydant utilisé au cours des essais de l'élimination de l'orange de méthyle par le procédé fenton est le peroxyde d'hydrogène ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sous forme liquide concentré à 30% de V commercialisé par la société IKLILAB. Les principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 :Caractéristiques de L'Eaux Oxygéné (H₂ O₂)

Caractéristiques	l'eau oxygénée
Symbole	H ₂ O ₂
Masse molaire (g/mol)	34,0147 ± 0,0007 g/mol
T° de fusion	-33 °C (35 %m)
Solubilité	sol. dans l'oxyde de diéthyle, insol. dans l'éther de pétrole, décomposé par de nombreux solvants organiques ⁴
Synonyme	peroxyde d'hydrogène

3.2.3 Le Catalyseur

Le catalyseur choisi pour accélérer l'élimination de l'Orange de Méthyle est le fer ferreux (Fe⁺²) employé sous forme de sulfate de fer hydraté (FeSO₄, 7H₂O). La solution mère du fer est préparée à une concentration de 1g/l. Cette dernière est chauffée jusqu'à 30°C et maintenue sous agitation pour permettre sa dissolution. Les principales caractéristiques physicochimiques du fer utilisé sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Caractéristiques de Sulfate Fer hydraté

Nom	sulfate de fer hydraté
La société qui le commercialise	Panreac Applichem
Pureté	sous la forme pure de cristaux blancs orthorhombiques
Masse molaire	278,02 g/mol

3.2.4 Solution de L'acide Chlorhydrique et de la soude

Afin d'ajuster le pH à une valeur bien déterminé, des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH) ont été préparées à des concentrations de 1N et 0,1 N.

3.3 Milieu de Dilution

Le milieu de dilution utilisé au cours de nos expériences est l'eau distillée caractérisé par un pH compris entre (4,5 et 6,5) et une conductivité varie entre (20 et 25) $\mu\text{s/cm}$ ainsi qu'une eau minéralisée commercialisée (EL-GHDIR) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3:Caractéristique de l'eau minérale EL GHDIR

Nom	Valeur (mg/l)
Calcium	111 mg/l
Magnésium	28 mg/l
Sodium	25 mg/l
Potassium	3 mg/l
Chlorures	37 mg/l
Bicarbonates	317 mg/l
Sulfate	106 mg/l
Nitrates	25 mg/l
Nitrites	Absence
Résidu Sec à 180°	700 mg/l
pH	7,5

3.4 Dosage du Méthyle Orange

Les teneurs résiduelles en colorant étudiée après les essais de l'oxydation fenton sont dosées par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance en U.V grâce à un spectrophotomètre JENWAY 6305 UV/Vis (figure 1.3). Les concentrations en méthyle orange sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage qui sont établies avant chaque série d'essais (figure 2.3). La longueur d'onde d'absorbance du colorant est de 509 nm.



Figure 1.3: Spectrophotomètre

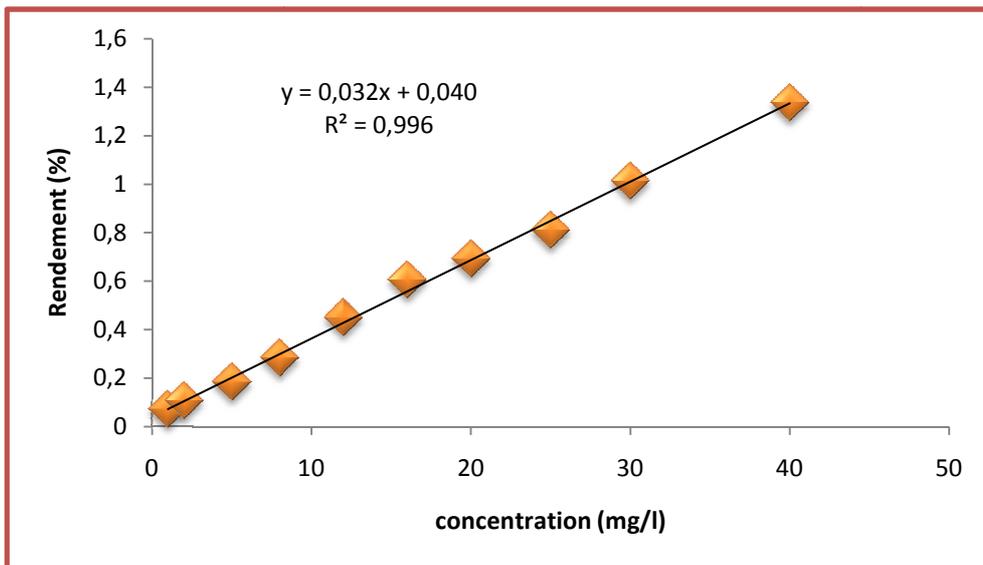


Figure 2.3: Courbe d'étalonnage du méthyle orange

3.5 Description des essais d'oxydation de l'orange du méthyle

Les essais d'oxydation du colorant ont été réalisés en discontinu sur des agitateurs magnétiques. Les solutions synthétiques d'eau distillée contenant une dose du méthyle d'orange, une dose du Fer et une dose de l'eau oxygénée sont agitées pendant des fractions de temps bien déterminées (**Figure 3.3**). Les échantillons prélevés sont filtrés sous vide (**figure**

4.3) puis ils sont dosés par spectrophotométrie afin de déterminer les concentrations résiduelles en méthyle orange.



Figure 3. 3: Agitation magnétiques



Figure 4.3 :Filtration sous vide

Dans le but de déceler les conditions expérimentales les plus influençant, différents paramètres opératoires ont été testés tels que le temps d'agitation, le pH, la dose du catalyseur (Fer ferreux), la teneur initiale en colorant ainsi que la minéralisation totale (tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Variation des paramètres réactionnels

Paramètres	Valeur
[Méthyle Orange]	10 mg/l à 50 mg/l
[Fer]	1 mg/l à 5 mg/l
pH	2 à 4,5
Temps d'agitation	5min à 5h

3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la procédure expérimentale suivie pour l'oxydation du méthyle orange par le procédé d'oxydation avancée fenton. Il apparaît que le colorant étudié est dosé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 509 nm. L'oxydant utilisé est le peroxyde d'hydrogène alors que le catalyseur qui accélère la réaction de l'oxydation est le fer ferreux. Afin d'apercevoir l'influence des paramètres opératoires, le pH du milieu, la dose du colorant, la teneur initiale en fer ainsi que la minéralisation totale ont été variés.

4.1 Introduction

Les résultats acquis au cours des essais expérimentaux pour l'élimination du méthyle orange par l'oxydation fenton sont représentés sous forme des courbes, histogrammes ou tableaux afin de bien apparaître l'efficacité du procédé choisi. Les discussions et les interprétations relatives à ces résultats sont indispensables pour mettre le point sur les mécanismes mis en jeu et expliquer ce qui s'est exactement passé au cours des essais expérimentaux.

4.2 Elimination de l'orange de méthyle par l'oxydation avancée fenton :

4.2.1 Effet du temps de contact :

Dans le but de tester l'effet du temps de contact sur l'élimination de l'orange de méthyle par la réaction fenton, des solutions synthétiques d'eau distillée ont été dopées par 20 mg/l de l'orange de méthyle après avoir ajusté le pH à 3. Puis, nous avons ajouté 200 mg/l de l'eau oxygénée et 10 mg/l du fer ferreux. Les solutions sont agitées pendant 5 heures, ensuite des échantillons ont été prélevés et filtrés sous vide pour être dosées par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.4.

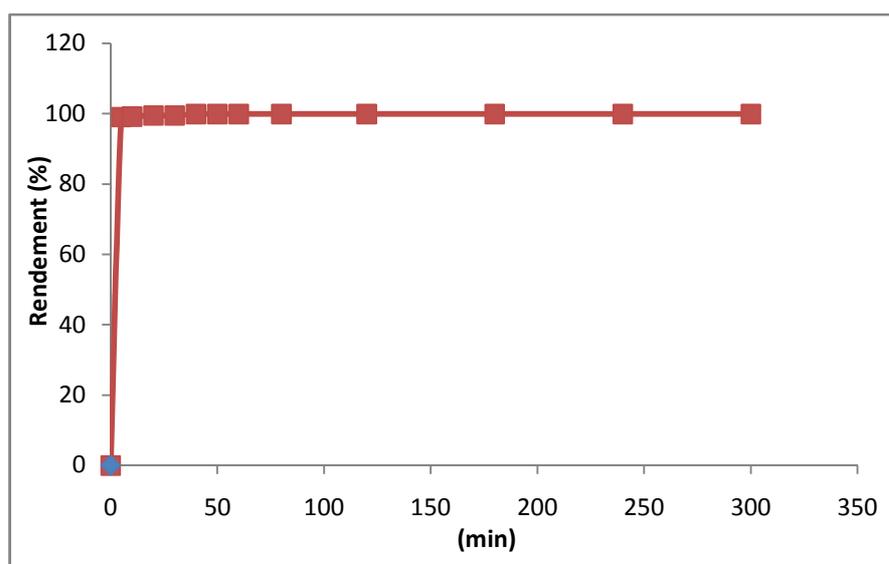


Figure 1.4 : Effet du temps de contact sur l'élimination du méthyle orange en eau distillée, [M.O]=20 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l, [Fe⁺]= 10 mg/l, pH=3.

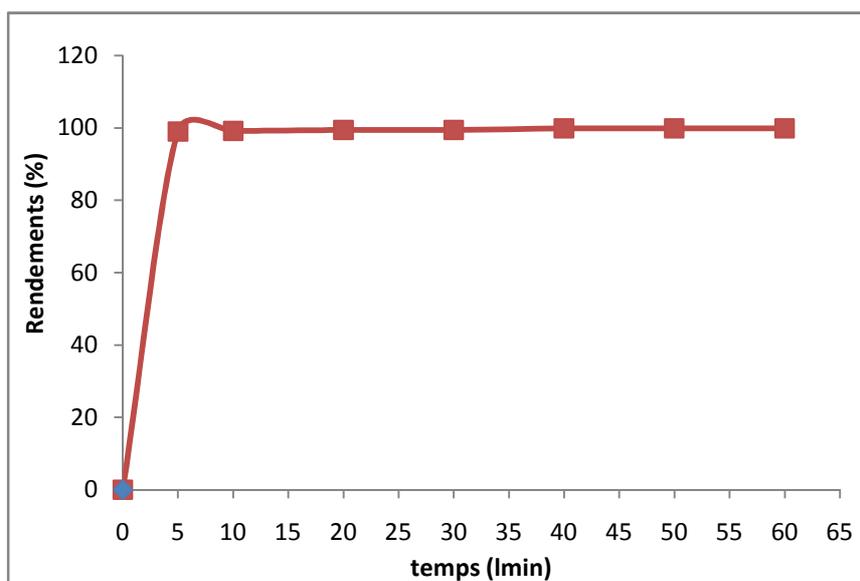


Figure 1.4 : Effet du temps de contact sur l'élimination du méthyle orange en eau distillée, [M.O]=20 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l, [Fe⁺]= 10 mg/l, pH=3.

En examinant la figure 1.4, nous remarquons que l'élimination du méthyle orange passe par deux étapes :

- ✚ Une étape très rapide (rendements d'élimination de 99,05 %) dès les 5 premières minutes avec la disparition totale de la couleur du méthyle orange.
- ✚ Une étape très lente (jusqu'à 5 h de contact) avec un rendement d'élimination de 99,9%.

Nos résultats sont conformes avec ceux de Poncet (2013) qui a étudié la dégradation de méthyle orange en eau distillée par la réaction fenton. Il a aussi abouti que la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2 par rapport à la concentration en composé organique.

$$- d[C]/dt = k_{OH\cdot}[OH^*][C] \Rightarrow \ln(C_0/C) = - k_{app}\cdot t$$

k_{app} coefficient de vitesse de réaction $\Rightarrow k_{app} = k_{OH\cdot}[OH^*] \approx k_{exp}$

Le suivi de la disparition de la couleur en fonction du temps de contact permet d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo premier ordre (k_{exp} = estimation de k_{app}). Les cinétiques obtenues durant une heure sont montrées sur la figure 2.4

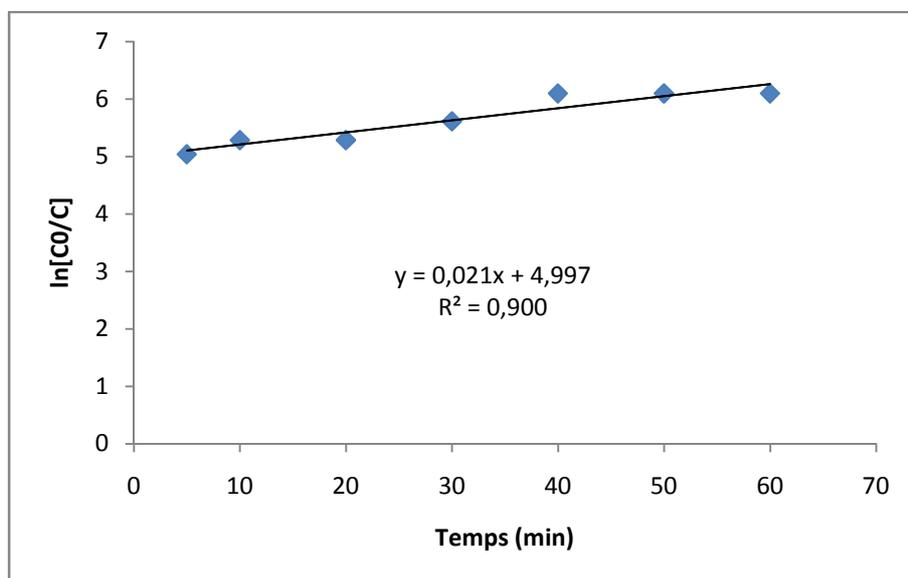


Figure 2.4 : Cinétique de décoloration du méthyle orange traité par la réaction fenton

D'après la droite de la cinétique, le coefficient expérimental de vitesse de la cinétique $k_{app} = 0,021 \text{ min}^{-1}$.

4.2.2 L'influence du pH sur l'oxydation fenton du méthyle orange

Nous avons suivi les rendements d'abattement du méthyle orange par l'oxydation fenton dans une solution synthétique d'eau distillée à pH varié dans le but d'apercevoir l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du procédé utilisé. Les essais expérimentaux ont été effectués dans des béchers de 250ml d'eau distillée pour une concentration en colorant de 20 mg/l, une dose du peroxyde d'hydrogène de 200 mg/l et une teneur en fer de 5 mg/l. Les valeurs du pH sont comprises entre 2 et 4. La figure 3.4 présente les résultats acquis au cours de ces essais.

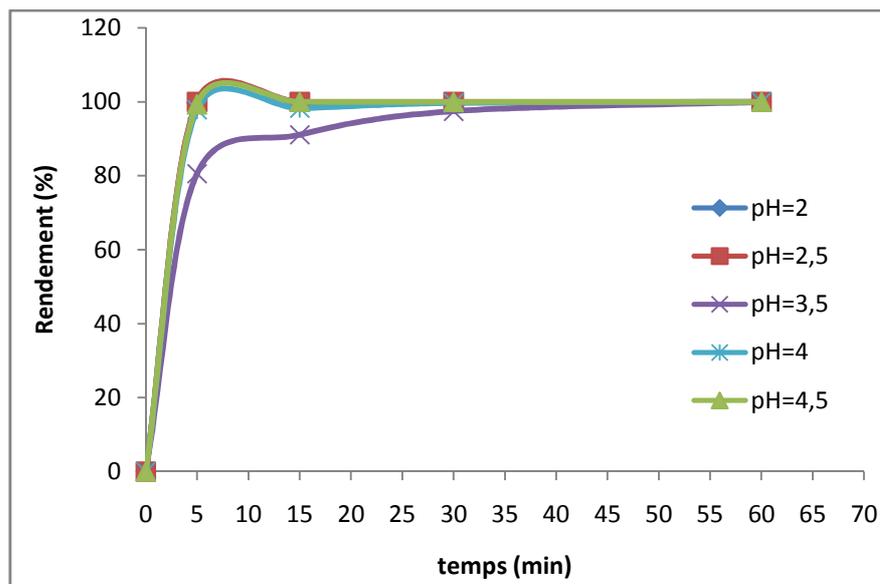


Figure 3.4 : Evolution des rendements d'élimination du méthyle orange en fonction du pH du milieu [M.O]=20 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l, [Fe⁺]= 5 mg/l.

A partir de la figure 3.4, nous remarquons pratiquement que toutes les valeurs du pH testées donnent des rendements qui dépassent 90%. Toutefois, des observations pertinentes ont été examinées :

- Lorsque le pH varie de 2 à 3, les rendements peuvent atteindre 99% dès les 5 premières minutes de la réaction.
- Cependant, dans l'intervalle où le pH varie entre 3 et 4, les meilleurs rendements d'élimination (99%) ne sont atteints qu'après 30 minutes de contact.

On peut conclure que le pH =2,5 représente la valeur qui a donné l'élimination maximale (100%) dès les cinq premières minutes.

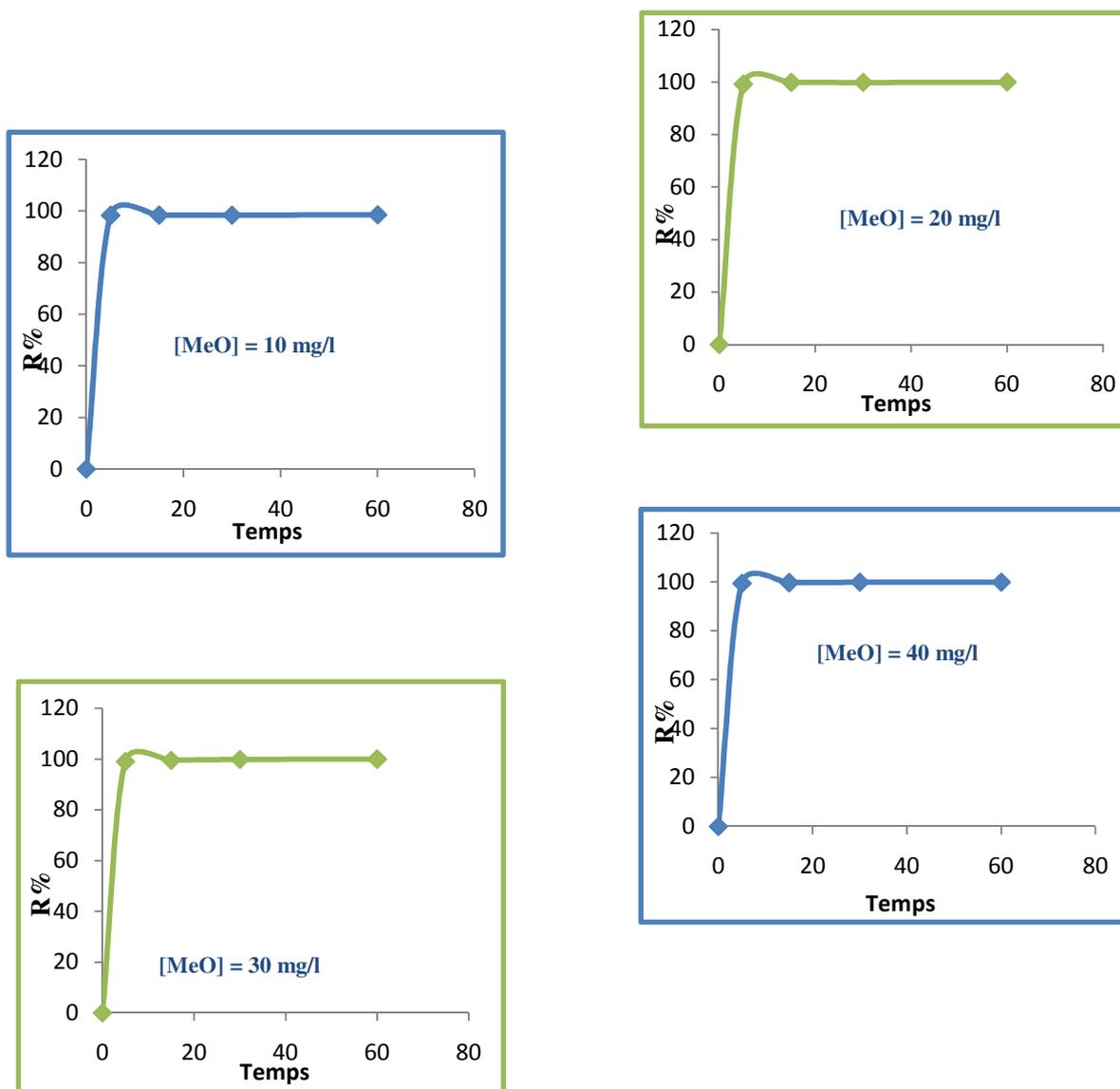
Les résultats acquis s'adaptent bien avec la littérature qui a confirmés que le pH du milieu est l'un des paramètres les plus importants qui influe sur la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée. Il influe sur la disponibilité des ions Fe²⁺ libres. De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré que le pH doit être compris entre 2 et 4 pour une dégradation optimale des polluants organiques (**Tang et Huang,1996**).

Lorsque le pH du milieu est inférieur à 2, les ions ferreux sont très rapidement oxydés par H₂O₂ (Edelahi, 2005). Alors que pour des pH autour de 3, l'augmentation des vitesses de dégradation peut-être expliquée par la production de radicaux hydroxyles par le système Fe²⁺/H₂O₂. D'autre part au-delà de pH = 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique, Fe(OH)₃ et la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ devient très lente et la

régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\cdot OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé (Tang et Huang,1996).

4.2.3 Effet de méthyle orange

Le suivi de l'évolution des rendements d'élimination du méthyle orange par la réaction fenton a été effectué en eau distillée à pH ajusté à 3 pour une teneur en H_2O_2 de 200 mg/l et une concentration en fer ferreux égale à 5 mg/l dans le but de déterminer l'effet de la dose en colorant. Les résultats enregistrés sont présentés sur la figure 4.4



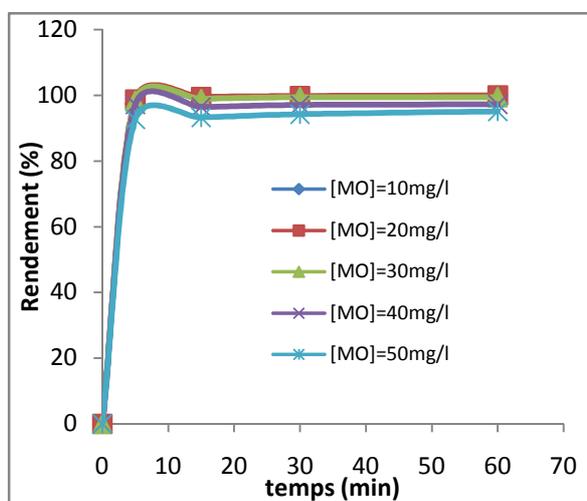
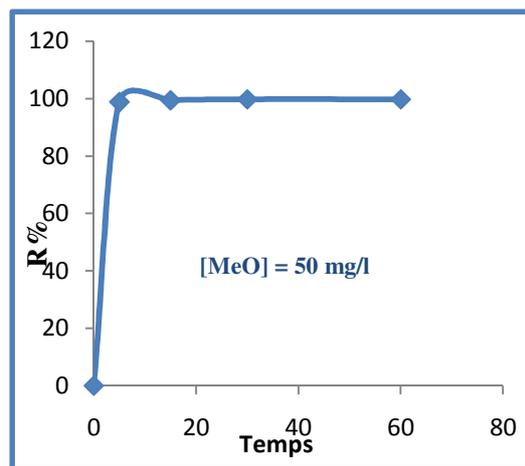


Figure 4.4 : Evolution des rendements d'élimination du méthyle orange en fonction de la teneur initiale en colorant en milieu. $[H_2O_2] = 200 \text{ mg/l}$, $[Fe^+] = 5 \text{ mg/l}$, $pH=3$

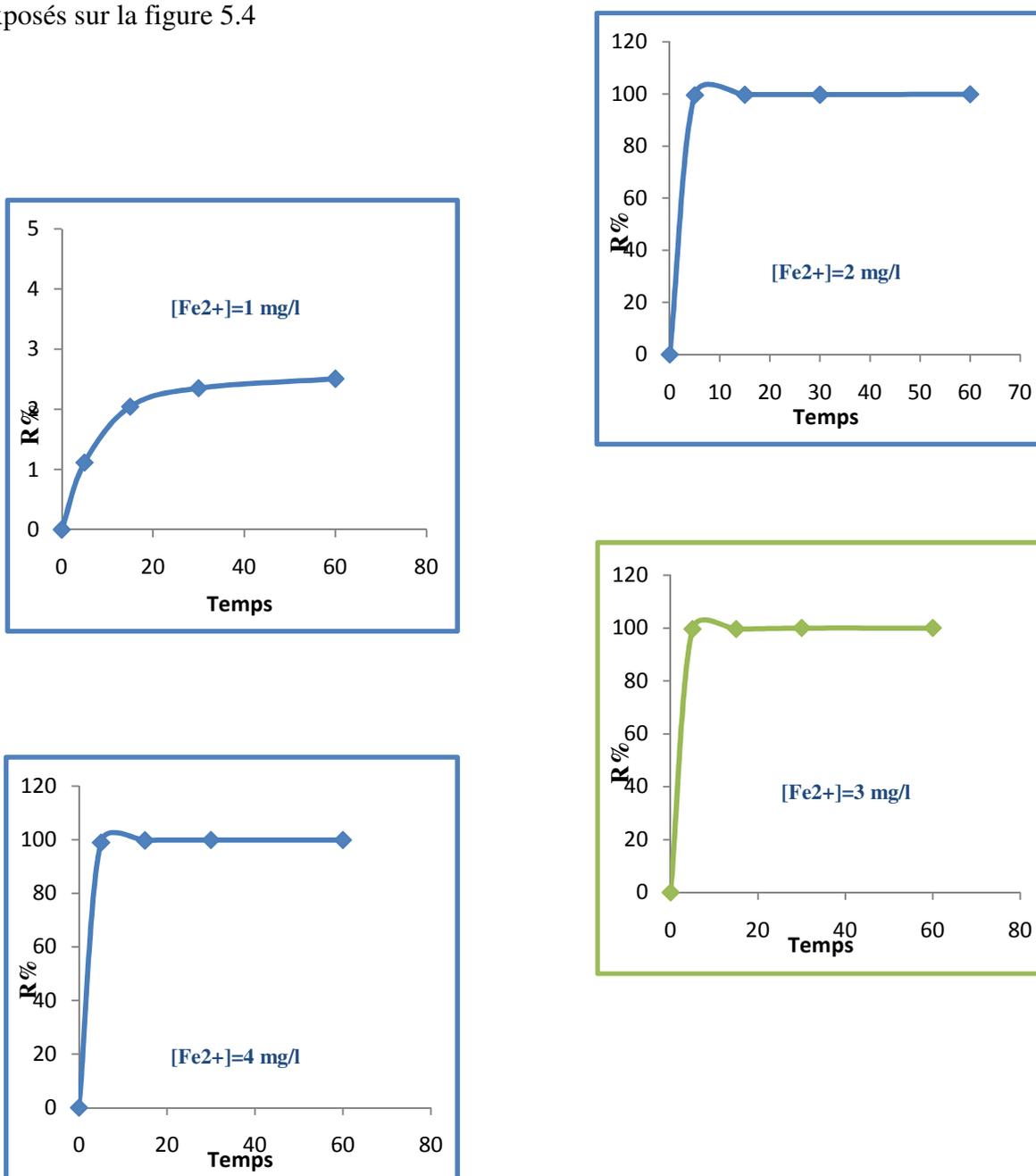
D'après les courbes obtenues de la figure 4.4, nous avons pu remarquer que pour toutes les concentrations en méthyle orange étudiées, les rendements d'élimination sont très appréciables (dépassant 98%) après les cinq premières. Cela veut dire que le pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles reste important et il a pu dégrader presque la totalité du colorant.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Marouni (2011) qui ont prouvé l'efficacité de ce traitement pour l'élimination des colorants. En plus, la forte élimination du méthyle orange peut s'expliquer par la présence de liaison azoïque susceptible à l'attaque par les radicaux hydroxyles (Merouani, 2011)

4.2.4 Effet du catalyseur [Fe²⁺]

D'après les données bibliographiques, la concentration en catalyseur joue un rôle important sur l'efficacité du procédé fenton pour l'élimination des colorants en milieu aqueux.

Afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre, nos essais ont été portés sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en méthyle orange à une concentration de 20 mg/l et enrichies par une concentration en H₂O₂ de 200 mg/l et par une teneur en fer croissante de 1 à 5 mg/l. Le pH du milieu est ajusté à 3. L'ensemble des résultats obtenus sont exposés sur la figure 5.4



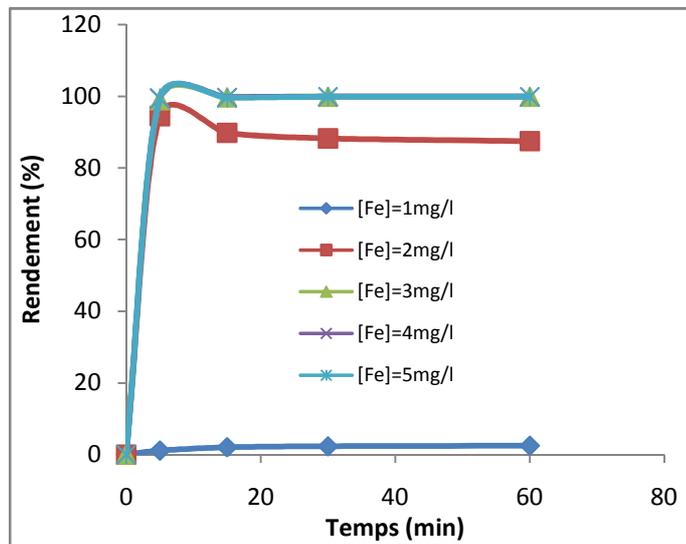
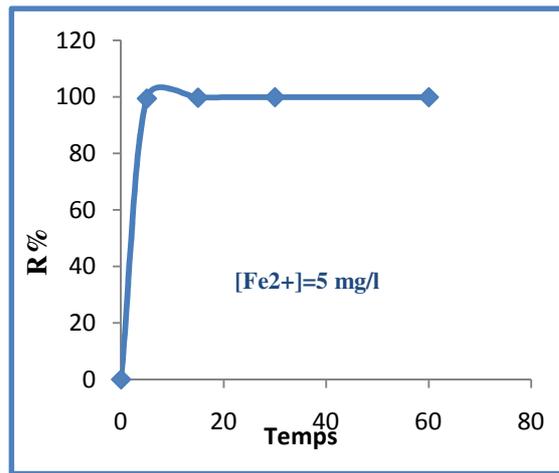


Figure 5.4 : Effet de la teneur en fer sur les rendements d'élimination du colorant par la réaction fenton. $[H_2O_2] = 200 \text{ mg/l}$, $[MO] = 20 \text{ mg/l}$, $pH=3$

En examinant les courbes schématisées sur la figure 5.4, nous décelons les remarques suivantes :

- Lorsque la dose en fer est égale à 1 mg/l, les rendements d'élimination étaient nettement faible ($< 3\%$) ;
- L'accroissement de la teneur en fer jusqu'à 2 mg/l a pu augmenter les rendements d'abattement entre 87% et 94 ;
- Des concentrations en fer supérieures (entre 3 et 5) ont amélioré l'élimination du méthyle orange jusqu'à 99%. Les teneurs 3, 4 et 5 mg/l ont donné presque les mêmes valeurs d'élimination (les courbes de ces teneurs sont confondues)

Nos résultats s'adaptent parfaitement avec les données bibliographiques (Edelahi , 2004 ; Brillas et al, 2004 ; Diagne et al, 2004 ; Ménana, 2010 ; Merouani, 2011) qui ont confirmé que l'efficacité de l'oxydation fenton est conditionnée par la présence d'un catalyseur qui est le fer ferreux dont le rôle est la production des radicaux hydroxyles qui agissent sur les composés organiques. Ils ont démontré que l'augmentation de la concentration en fer conduit toujours à une augmentation de la vitesse de réaction. Cependant, cette augmentation n'est pas toujours appréciable car un excès en fer ferreux durant la réaction fenton a pour conséquence une diminution de l'efficacité du procédé due à la réaction parasite entre les radicaux hydroxyles et les ions du fer ferreux (Oturán et al, 1999).

4.2.5 Effet de la minéralisation totale

L'effet de la minéralisation totale a été testé en effectuant des essais expérimentaux dans une eau commercialisée (eau leghdir) dopée en méthyle orange à 20 mg/l et enrichie en eau oxygénée (200 mg/l) et en fer ferreux à une dose de 5 mg/l à un pH ajusté à 3. La figure 6.4 présente l'ensemble des résultats établis.

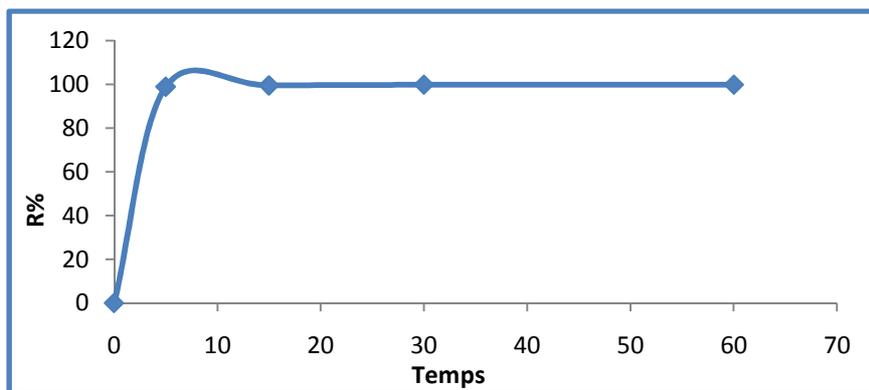


Figure 6.4 : Influence de la minéralisation sur l'élimination du méthyle orange, [M.O]=20 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l, [Fe⁺]= 5 mg/l, pH=3.

En examinant la figure 6.4, nous remarquons que le méthyle orange est très bien éliminé par l'oxydation fenton en milieu minéralisé. En variant la teneur initiale en colorant, les rendements sont excellents quelle que soit la teneur en méthyle orange introduite.

4.2.6 Remarques

Selon les données bibliographiques, après l'expérimentation, les échantillons prélevés doivent être neutralisés (ajuster le pH à 7) avant la filtration sous vide. Effectivement, nous avons subdivisé nos échantillons en deux catégories, l'une sans neutralisation et l'autre avec neutralisation. Après le dosage spectrophotométrique, nous avons constaté qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux catégories et quelques fois, les échantillons non ajustés présentent les meilleurs rendements d'élimination. Pour cette raison, nous avons opté pour que l'ensemble de nos résultats soit obtenu sans neutralisation.

4.3 Conclusion

Les résultats obtenus au cours des essais expérimentaux ont mis en évidence l'efficacité du procédé fenton pour l'abattement du méthyle orange considéré comme récalcitrant en raison de son cycle aromatique. Le colorant semble être attaqué rapidement par les radicaux hydroxyles avec un pourcentage d'élimination très appréciable.

Le procédé fenton est conditionné par un milieu acide avec un pH de 2,5. Les ions de fer ferreux jouent un rôle important pour l'accélération du procédé. Une forte dose en colorant semble ne pas affecter l'efficacité du procédé.

Conclusion générale

La préservation de la santé publique et la protection de l'environnement exigent une maîtrise de la réduction de la pollution engendrée par les activités urbaines, industrielles ou agricoles. A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable des effluents chargés en colorants très toxiques et non biodégradables. La solution réside dans un traitement préalable des eaux résiduaires industrielles avant de les rejeter dans le milieu naturel.

Malgré que nous avons noté une nette progression dans les techniques de traitement des eaux usées, nous dénombrons pas mal de molécules récalcitrantes telles que les colorants en raison de la complexité de leur structure chimique et des cycles aromatiques qu'elles contiennent dont un traitement adéquat s'avère indispensable. Dotée par un caractère non polluant, les procédés d'oxydation avancée constituent la solution magique car ils ne sont pas sélectifs, ils ne produisent pas des sous produits mutagènes et ils sont applicables à la plupart des polluants organiques. La dégradation des polluants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de l'orange de méthyle (M_eO), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par des procédés d'oxydation avancée (POA) précisément le réactif de fenton. Pour ce faire, notre étude a débuté par une partie théorique qui a regroupé des données de bases sur les colorants à savoir leur historique, définition, caractéristiques, présence dans l'écosystème et leur effets néfaste ainsi que sur les procédés d'oxydation avancée tels que leurs types, leur principe de fonctionnement et les mécanismes mis en jeu. La partie expérimentale a contenu la méthodologie expérimentale suivie pour la réalisation des essais d'élimination du méthyle orange par la réaction fenton ainsi que les résultats et les discussions correspondantes.

Les résultats obtenus ont montré que la dégradation de l'orange de méthylène par le procédé Fenton est très rapide, 90% de l'élimination est obtenue dès les cinq premières minutes. Ceci est expliqué par le pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles pour minéraliser le méthyle orange. L'élimination est favorisée en milieu acide notamment à pH égale à 2,5 qui a donnée une élimination totale de colorant (100%). L'accroissement de la teneur en fer (entre 1

et 5 mg/l) semble augmenter les rendements d'élimination car il est responsable de la régénération des radicaux hydroxyles. L'augmentation de la concentration initiale en orange de méthyle et la minéralisation totale n'ont pas réduit le pouvoir oxydant des radiaux hydroxyles et les rendements demeurent très satisfaisants.

Liste des références

ALLIOUCH, S. (2007): Etude de l'élimination d'un colorant par différentes Méthodes photochimiques en milieux aqueux, thèse de Magister, 2007, Université Mentouri Constantine.

ALOUNIA, N. (2009) : dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister. Université de badji mokhtari annaba.

BAGHRICHE, O. (2005) : Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri Constantine.

BAUGHMAN.G.L, PERENICH.T.A, (1988) : Fate of dyes in aquatic systems: I Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds. Environ. Toxicol. Chem., 7, 183-199.

BEN SOUMAMN. (2011) : dépollution des eaux usées sur un support naturel. Thèse magister. Université Abou Bakr Belkaid Telemcen.

BESSAHA,H. (2011) : Dégradation de polluant organique par procédés d'oxydation avancée combiné au rayonnement solaire : investigations sur les systèmes couplés. En 2011.

BOUAFIA.(2010) : Soutenue le 18-10-2010 à Paris Est en cotutelle avec l'Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), dans le cadre de l'école doctorale sciences, ingénierie et environnement.

BOUANIMBA.N, (2014) :Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, these de doctorat UNIVERSITE - CONSTANTINE 1 FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE CHIMIE.

BRILLAS E., BOYE B., SIRES I., GARRIDO J.A., RODRIGEUZ R.M., ARIAS C., CABOT P-L., COMINELLIS, C. (2004) : Electrochemical destruction of chlorophenoxy

herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4487-4496.

CAR/PP, (2002) : Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, pp. 97-102.

De LaAAT.J, Le G.T, LEGUBE.B, (2004) : comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.

DIAGNE M., OTURAN N., OTURAN M.A., (2007) :Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.

DJERALFIA.R et FAKIR .A. (2015) : Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée « Fenton »,Thèse de Doctorat, L'Université Akli Mohand Oulhadj.

EDELAHI M.C., (2004) : Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne la Vallée,

GALLARD H., De LAAT J., LEGUBE B., (1998) : Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22 (1998) 263-268.

GUIVARCH.E.Z. (2004) : Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Valée.

GULKAY I., SURUCU G.A., DILEK, F.B.(2006) : Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater. B.* 136 763-769.

HAMMAMI, S. (2012) : Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application a la dépollution des rejets industriels, Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées.

HAO, O.J., KIM, H., Chang, P.C. (2000) :Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 30, 449-505.

K. MEHDJOUBI, M. BELMIMOUNI, (2010) : Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités» , Thèse Doctorat en 2010.

KRUTZLER T., BAUER K., (1999) : Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere* 38 2517-2532.

KUMAR. (2009) «Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 314 , 2009, 88– 94

KUMAR.R, M.BARKAT,A. (2013) : Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226 377–383.

LOPEZ-CUETO.G, OSTRAM.M, UBIDEC, ZURIRRAIN.J. (2004) : Fenton's reagent for kinetic determinations, *Anal. Chim. Acta* 515 109–116.

M. GHAEDI, H. HOSSAINIAN, M. MONTAZEROZOHORI, (2011) : A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 226-233.

MAROUANI, D.R. (2011), Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation avancé (POA),Thèse de Doctorat, université abdel hamid iben badis moustaganem

MULLAN.G, MEEHAN.C, CONNEELY.A, KIRBY.N, ROBINSSON.T, NIGAM.P, BANAT.I.M, MARCHANT.R, SMYTH, W.F., (2001) : Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl.Microbiol. Biotechnol.*, 56, 81-87.

O'MAHONY.T, GUIBALE.E, TOBIN.J.M.(2002) : Reactive dye biosorption by rhizopus arrhizus biomass. *Enzyme Microb Technol.*, 314, 56-63.

OTURAN M.A., OTURAN N., AARON J.J, (2004) : Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *Actual. Chimique* 277-278 57-63.

PAGGA.U, BRAWN.D, (1986) : The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15 (4), 479-491.

PEUCHOT, VIGNESSWARAN, AI-MALAK (2000) : Volume 131, Issues 1–3, 20, Pages 307-314 Coagulation adsorption ultrafiltration for wastewater treatment and reuse ELSEVIER.

ROBINSSON.T, CHANDRON.B, NIGAM.P. (2003) : Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, 28, 29-33.

RODRIGEZ.M, ABDERRAZIK.N, CONTRERAS.S, CHAMARRO.E, JIMENEZ.J, ESPLUGAS.S, (2002): Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 131-137.

RUPERT G., BAUER R., HEISLER G., (1993) : The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobio. A* 73 75-78.

S.R. SHIRSATH , A.P. PATIL , R. PATIL , J. B. NAIK , P.R. GOGATE. S.H. (2013) : Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 914–923.

SAFARZEDA-AMIRI A., BOLTON J., CATER S.,(1996) : Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, *Solar Energy* 56 439-443.

TANG W.Z., HUANG C.P. (1996) : 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 1371-1378.

VENKAT S. MANE, P.V. (2011) : Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273 321–329.

WATER.B.D. (1995) : The dye regulator's view. In: Cooper P, editor. *Colour in dyehouse effluent*. Bradford, UK: Society of Dyers and Colourists, pp. 23-26.

WELHAM, (2000) : *Revue des sciences de l'eau*, journal24, Numéro 3, 2011, p. 209–238.

ZAKARIA.RADOUAN.SALAH. (2010) : Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère Université mentouri Constantine.

ZHENWANG L., ZHENLU C., JIANYANL. (2000) : The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conférence on Non Destructive Testing, 15-21 Octobre, Rome.