



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**UNIVERSITE ABBES LAGHROUR –KHENCHELA-**

FACULTE SCIENCE ET TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE

**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de**

**MASTER 2**

OPTION: SCIENCE DE LA MATIERE

**Thème**

**Dégradation des colorants par  
méthodes d'oxydation  
avancée : fenton et photo-fenton**

**Réalisé par**

- Aissaoui Zineddine
- Hamzaoui Aymen

**Encadré par**

\* Hezil Naouel

**Jury de soutenance :**

**Présidente: Fellah Mamoun**

**Prof** Université Abbès Laghrouour Khenchela

**Rapporteur: Hezil Naouel**

**MCA** Université Abbès Laghrouour Khenchela

**Examineur: Allouche Fatima**

**MCB** Université Abbès Laghrouour Khenchela

**Année Universitaire 2020/2021**

# dédicace

A celles qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation et de leur dévouements

a nos mères

A ceux qui se sont changés la nuit en jour pour nous assurer les bonnes conditions.

A nos pères.

A nos petites familles qui nous ont soutenu

A tous nos collègues et amis

Nous dédions ce modeste travail.

# **Remerciement**

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude, et puis nos parents pour tous leurs efforts depuis notre naissance jusqu'à ces moments.

Nous tenons également à remercier tous ceux qui ont contribué à notre enseignement et à l'enseignement de toute information utile des professeurs, que ce soit à l'école ou à l'université.

Tout d'abord, Nous tenons à remercier profondément notre directrice de recherche « Hezil Naoual » de nous avoir fait profiter de ses grandes compétences et ses conseils judicieux durant l'année théorique pour nous fournir le sujet de ce Mémoire, Qui nous a encouragés et soutenus tout au long du travail, et nous a guidé avec efficacité et patience.

Nous remercions toute l'équipe des laboratoires pédagogiques qui nous ont fourni tout ce dont nous avons besoin et nous ont accueilli et aidé à accomplir nos manipulations.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté de consacrer une partie de leur précieux temps à juger cette œuvre. Enfin, nous n'oublions jamais de remercier tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à réaliser ce travail.

# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction générale.....  | 8  |
| Chapitre I : Les procédés d'oxydation avancée .....   | 11 |
| I-1 Généralités.....  | 12 |
| I-2 Réactivité du radical OH <sup>·</sup> .....   | 12 |
| I-2-1 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....                   | 13 |
| I-3 Classification de POA.....  | 13 |
| I-3-1 Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène.....                                 | 14 |
| I-3-1-2-1 Mécanisme réactionnel fenton.....   | 15 |
| I-4 Les POA de nature physique .....  | 17 |
| I-4-1 Irradiation avec les ultrasons .....  | 17 |
| I-4-2 La radiolyse.....   | 17 |
| I-5 Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques.....                                    | 17 |
| I-6 Les principaux POA photochimiques .....   | 17 |
| I-6-1 La photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ..... | 17 |
| I-6-2 La photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV) .....                                      | 18 |
| I-6-3 La photo-peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV).....        | 19 |
| I-6-4 La photolyse .....  | 19 |
| I-7 La photocatalyse hétérogène .....   | 19 |
| Chapitre II :Les colorants .....  | 21 |
| II-1 Généralités .....  | 22 |
| II-2 Histoire des colorants .....   | 22 |
| II-3 Définition des colorants .....   | 22 |
| II-4 Classification des colorants.....  | 23 |
| II-4-1 Classification technologique ou (appellation usuelle) .....                            | 23 |
| II-4-2 Classification technique.....  | 23 |
| II-4-3 Classification chimique.....   | 25 |
| II-4-3-3 Colorants indigoïdes .....   | 25 |
| II-4-4 Classification tinctoriale .....   | 26 |
| II-4-4-1 Colorants basiques ou cationiques.....   | 26 |
| II-4-4-2 Colorants acides ou anioniques .....   | 27 |
| II-4-4-3 Colorants à complexe métallique .....  | 27 |
| II-4-4-4 Colorants réactifs.....  | 28 |
| II-5 La toxicité des colorants .....  | 28 |
| II-6 L'utilisation des colorants .....  | 28 |
| II-7 Rôle des colorants.....  | 29 |
| Chapitre III : partie pratique .....  | 34 |

|  |    |
|--|----|
| III-1 Introduction et objectif de l'étude .....              | 35 |
| III-2 Oxydation de l'acide acétique par procédé fenton ..... | 35 |
| III-2-1 Conditions du travail .....                          | 35 |
| III-3 Les colorants utilisés .....                           | 35 |
| III-4 Préparation des solutions .....                        | 38 |
| III-4-1 Solutions d'acide et de base .....                   | 38 |
| III-4-2Préparation de la solution des colorants .....        | 38 |
| III-4-3Milieux réactionnels .....                            | 39 |
| III-5 Réactifs de Fenton.....                                | 39 |
| III-6 Mode opératoire .....                                  | 40 |
| III-6-1 Procédé de fenton.....                               | 40 |
| III-7 Établissement des courbes d'étalonnage.....            | 41 |
| III-8 Application du procédé Fenton .....                    | 43 |
| III-9 Résultats.....   | 44 |
| III-9-1 Dégradation de Bromophénol Bleu .....                | 44 |
| III-9-2Dégradation de Toluidine Bleu .....                   | 44 |
| III-9-3 Dégradation d'Eurochrome Noir.....                   | 45 |
| III-9-4 Dégradation de l'Acridine Orange .....               | 46 |
| III-10 Application du système photo- Fenton : .....          | 46 |
| III-11 Discussion des résultats : .....                      | 47 |

### Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| Tableau I Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C) .....          | 14 |
| Tableau II Classification des POA.....  | 14 |
| Tableau III Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [12;24]..... | 23 |

### Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure I-1 Réactions de phto-fenton.....  | 16 |
| Figure I-2 effet de l'UV sur structure de l'ozone.....                            | 18 |
| Figure II-1 Formule chimique d'azoïque.....                                       | 25 |
| Figure II-2 Formule chimique de l'anthraquinone .....                             | 25 |
| Figure II-3 Formule chimique d'indigoïdes.....                                    | 26 |
| Figure II-4 formule développée du rouge Congo .....                               | 27 |
| Figure II-5 structures moléculaire de colorants a complexes métallifères 1:2..... | 28 |
| Figure III-1 Structure chimique de Eroichrome Noir T.....                         | 36 |
| Figure III-2 Structure chimique de Bromophénol bleu .....                         | 36 |
| Figure III-3 <b>Structure chimique de Toluidine bleu</b> .....                    | 37 |
| Figure III-4 <b>structure chimique de L'acridine Orange</b> .....                 | 38 |
| Figure III-5 Différentes solutions de colorants utilisés .....                    | 39 |
| Figure III-6 Solution Fenton avant et après ajout de peroxyde d'hydrogène .....   | 40 |
| Figure III-7 Ajustement de PH du milieu réactionnel .....                         | 40 |
| Figure III-9 courbe d'étalonnage de TB .....                                      | 42 |
| Figure III-8 séries des solutions filles de différents colorants .....            | 41 |
| Figure III-10 Courbe d'étalonnage de EN .....                                     | 42 |
| Figure III-11 Courbe d'étalonnage de BB .....                                     | 43 |

|  |    |
|--|----|
| Figure III-12 Courbe d'étalonnage de AO.....                                       | 43 |
| Figure III-13 Dégradation de BB avec un rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$ ..... | 44 |
| Figure III-14 Dégradation de TB avec un rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$ ..... | 45 |
| Figure III-15 Dégradation de EN avec un rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$ ..... | 45 |
| Figure III-16 Dégradation de AO avec un rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$ ..... | 46 |
| Figure III-17 chambre UV .....   | 46 |

# **Introduction générale**

Les processus d'oxydation avancés, au sens large, sont un ensemble de procédures de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (et parfois inorganiques), par oxydation réactions hydroxyle des OH•.

Cependant, cette expression désigne généralement plus spécifiquement un sous-ensemble de ces processus chimiques basés sur quatre catégories :

- 1\_ Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>);
- 2\_ Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/UV);
- 3\_ Procédés d'oxydation sono chimique,
- 4\_ Procédés d'oxydation électrochimique.

Le processus d'oxydation dit avancé permet une dégradation complète (Minéralisation) dans les polluants organiques persistants et/ou les milieux aqueux toxiques Les gens et l'environnement.

Cette recherche porte sur l'application de deux POA activité principale : Fenton et photo Fenton , utilisé pour traiter les eaux contaminées par les teintures textiles. Ces procédés se caractérisent par la production d'entités oxydantes très actives dans le milieu.

Les radicaux hydroxyles (• OH) peuvent oxyder tout polluant organique ou organométallique jusqu'au stade final d'oxydation, c'est-à-dire de minéralisation.

Correctement appliqué dans le domaine de l'épuration de l'eau les POA peuvent réduire la teneur en polluants de plusieurs centaines de ppm à moins de 5 ppb; ce qui lui a valu le titre de «processus de traitement de l'eau du XXI<sup>e</sup> siècle»<sup>17</sup> et de susciter beaucoup d'espoirs

Ces matériaux travaillent sur la décomposition complète de la matière organique après une série d'expériences en laboratoire utilisant la méthode du Fenton et du photofenton. Ces expériences ont donné les résultats suivants que l'utilisation du Fenton et du photofenton conduit à une décomposition complète jusqu'à la minéralisation de la matière organique contaminée et donc son élimination définitive

L'objectif de ce travail est de faire une synthèse sur l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) dans le traitement des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants réfractaires dans un contexte où les normes. De manière plus spécifique, les objectifs sont:

- 1) Comprendre les mécanismes réactionnels des POA,

- 2) fournir une base de données sur le potentiel d'oxydation de ces technologies tout en indiquant les avantages, les inconvénients et leurs limites dans le traitement des eaux et
- 3) suggérer de nouvelles directions pour la recherche afin de développer davantage les POA à l'échelle industrielle et commerciale.

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

**I-1 Généralités**

Les **processus d'oxydation avancée** (abréviation **POA**), au sens large, sont un ensemble de procédures de traitement physicochimique conçues pour éliminer des matières organiques (et parfois inorganiques) en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents domestiques, urbains ou industriels, par oxydation via des réactions avec des radicaux hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ )

Un processus d'oxydation avancée est définie par Glaze.[14] En tant que "processus de traitement de l'eau dans des conditions de pression et de température ambiantes, un nombre suffisant de radicaux libres hautement réactifs (en particulier les radicaux hydroxyles) sont générés pour réaliser la purification de l'eau .La grande réactivité et la grande instabilité des radicaux hydroxyles signifient qu'ils peuvent être produits en continu in situ par divers procédés chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

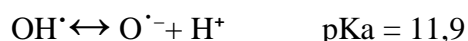
Par rapport aux procédés traditionnels, la POA présente plusieurs avantages, tels que :

- a) Produisent des substances hautement réactives et hautement oxydantes dans l'environnement, telles que le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ . L'avantage de ces radicaux libres est une mauvaise sélectivité et une réaction rapide avec la plupart des composés organiques ;
- b) Différent de la technologie conventionnelle, dans le cas des effluents à forte teneur en DCO ( $\text{DCO} > 10 \text{ g/L}$ ), la minéralisation totale des polluants organiques en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques ;
- c) Ils ne produiront pas de boues nécessitant un traitement supplémentaire ;
- d) Ils sont faciles à mettre en œuvre et à faible coût ;
- e) Ils permettent de Transformer des Polluants réfractaires en produits biodégradables, pouvant ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques;
- f) Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants toxiques comme le chlore.[1.2]

**I-2 Réactivité du radical  $\text{OH}^\bullet$** 

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant. Il représente l'espèce réactive ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor . Son potentiel d'oxydation est évalué à 2,80 V. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au Radical hydroxyle la possibilité d'oxyder quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux . Dans la chimie atmosphérique, il joue un rôle essentiel. Il est par exemple considéré

comme le détergent de l'atmosphère vue sa réactivité avec la plupart des polluants. Le Radical OH $\cdot$  présente un équilibre avec la forme O $\cdot^-$  avec un pKa estimé à 11,9



Dans la majorité des situations, c'est la forme acide qui prédomine dans le milieu et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile. [3]

### I-2-1 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par trois mécanismes différents :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition électrophile sur une liaison non saturée
- Transfert électronique [5]

### I-3 Classification de POA

Ils peuvent être classés en quatre types: les procédés basés sur l'ozonation (ie O $_3$ /H $_2$ O $_2$ , O $_3$ / UV, O $_3$ / H $_2$ O $_2$ /UV), les procédés basés sur le réactif de Fenton (ie Fe $_2$ O $_2$ +/Fe $_2$  les+ /UV), procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photocatalyse (ex. TiO $_2$ /UV) et les procédés basés sur l'électro-oxydation. [2]

| Réaction redox   | E°(V/ENH)(pH=0) |
|--|-----------------|
| XeF + e $^-$ $\rightarrow$ Xe + F $^-$                             | 3,4             |
| 2 OF $_2$ (g) + 4 H $^+$ +4 e $^-$ $\rightarrow$ O $_2$ (g) +4 HF  | 3,29            |
| HO $\cdot$ +H $^+$ + e $^-$ $\rightarrow$ H $_2$ O                 | 2,7             |
| HO $\cdot$ +e $^-$ $\rightarrow$ HO $^-$                           | 2,33            |
| O $_3$ + 2 H $^+$ +2e $^-$ $\rightarrow$ O $_2$ + H $_2$ O         | 2,07            |
| HClO $_2$ + 3H $^+$ + 4e $^-$ $\rightarrow$ Cl $^-$ + H $_2$ O     | 1,57            |
| MnO $_4^-$ + 8H $^+$ + 5e $^-$ $\rightarrow$ Mn $^{2+}$ + H $_2$ O | 1,51            |
| HO $_2\cdot$ + H $^+$ + 2e $^-$ $\rightarrow$ H $_2$ O $_2$        | 1,44            |
| Cl $_2$ + 2e $^-$ $\rightarrow$ 2 Cl $^-$                          | 1,36            |
| O $_2$ + 4H $^+$ +4e $^-$ $\rightarrow$ 2H $_2$ O                  | 1,23            |

**Tableau I-1 Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C)**

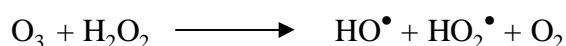
D'autres oxydants tels que XeF et OF<sub>2</sub> ne sont pas explorables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur propension à front des trihalométhanes cancérigènes. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques (HO•, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le tableau (02) présente une classification possible des POA. [2]

| Procédés non photochimiques                                       | Procédés photochimiques                          |
|---|--|
| Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )     | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 |
| Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> |
| Sonochimie  | Photo-Fenton                                     |
| Radiolyse   | Photocatalyse hétérogène                         |
| Electro-Fenton  | Sonophotocatalyse                                |
| Oxydation électrochimique   | Photolyse de l'eau (UV-V/H <sub>2</sub> O)       |

**Tableau I-2 Classification des POA****I-3-1 Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène**

**I-3-1-1 la peroxonation (O<sub>3</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)** Dans ce système, les radicaux hydroxyle, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O<sub>3</sub> et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO• et le type de polluant. [4]

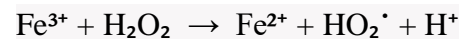
**I-3-1-2 Procédés basés sur le réactif de Fenton**

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin de 19<sup>ème</sup> siècle, son application en POA pour dégrader les polluants organiques n'a été expérimentée qu'à la fin des années 1960. Le système de Fenton classique est un mélange de deux réactifs, le fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et le peroxyde d'hydrogène.

La réaction principale du procédé Fenton est basée sur la décomposition de l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en présence de sels métalliques (en particulier du fer) pour générer des espèces radicalaires très réactives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis des polluants organiques :



Les ions ferriques ainsi formés peuvent ensuite réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour régénérer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  selon la réaction suivante



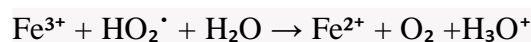
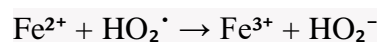
D'autres métaux possédant deux états d'oxydation ou plus (généralement les métaux de transition) sont susceptibles d'initier la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tels que Cr, Ti, Al, Cu, Co et Mn



Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse. [2]

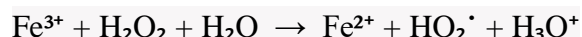
### I-3-1-2-1 Mécanisme réactionnel fenton

Le traitement chimique par le réactif de Fenton est une technologie qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer etc.),  $\text{HO}_2^\bullet$  vis-à-vis des polluants organiques [15]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS [16]. La réaction de type radicalaire :

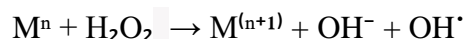


Pour un faible rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  et un environnement suffisamment acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ), les réactions d'initiation et de terminaison dominent. Par contre, l'augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  est propice à la réaction de croissance et à la formation du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet$ , qui peut réduire  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et favoriser le cycle de

décomposition[17]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut également être réalisée par des ions ferriques, selon la réaction :



Plusieurs métaux peuvent initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène [18-19]

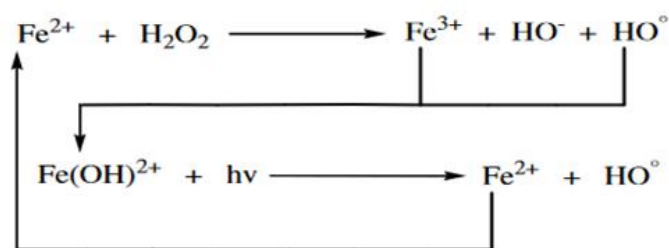


(n) représente le degré métal (M) oxydation.

Les métaux qui peuvent favoriser la décomposition des radicaux de peroxyde d'hydrogène comprennent Fe, Cr(VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al et ainsi de suite. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [20].[6]

### I-3-1-3 Procédé photo-Fenton

D'une part, l'oxydation induite par photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène nécessite un coût d'énergie élevé si le polluant absorbe fortement les radiations UV. D'autre part l'utilisation des sels de Fer (II) (réactif de Fenton) produit la boue inorganique qui peut causer des dommages aux installations de traitement. Dans ce contexte, un couplage de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le Fer (II) ou Fer (III) (procédé photo-Fenton) est prometteur. Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> d'agent oxydant, le procédé photo-Fenton est efficace et faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des HO<sup>•</sup> comparé aux systèmes Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La formation des radicaux par photo-Fenton se fait suivant la réaction de Fenton, résumée à la figure suivante :



**Figure I-1 Réactions de photo-fenton**

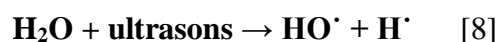
Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO<sup>•</sup> mais aussi au recyclage du catalyseur Fe (II) par réduction de Fe (III), ce qui entraîne l'augmentation des Fe (II) par conséquent l'accélération de la réaction[7]

### I-4 Les POA de nature physique

#### I-4-1 Irradiation avec les ultrasons

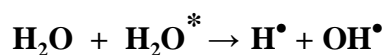
L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques :

- des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière.
- des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ . La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :
  - pyrolyse dans les bulles de cavitation
  - oxydation par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  formés lors de la sonolyse de l'eau :



#### I-4-2 La radiolyse

-Exposition à l'énergie (rayon-) de la solution à traiter. La rupture est provoquée par l'excitation électronique ou l'ionisation des molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).  $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  la matière est produite par un fort rayonnement [4]



### I-5 Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie

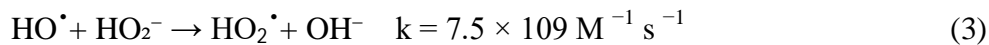
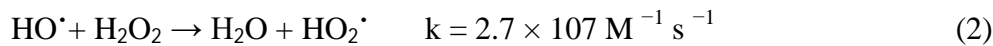
### I-6 Les principaux POA photochimiques

Les processus d'oxydation photochimique avancés produisent généralement des radicaux hydroxyles de manière continue et efficace par photolyse de solvants ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et/ou d'additifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou par excitation par des semi-conducteurs.

#### I-6-1 La photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )

La photolyse combinée au peroxyde d'hydrogène (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est une méthode alternative pour dégrader les matières organiques toxiques car le processus peut se produire naturellement. Les radicaux HO produits par le système UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (comme indiqué dans l'équation (1) activent les composés organiques pour l'oxydation en soustrayant des atomes d'hydrogène ou en ajoutant des doubles liaisons. Augmentation de la concentration initiale

Dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le processus d'oxydation augmente au point où  $\text{H}_2\text{O}_2$  commence à empêcher la photodégradation des composés organiques. A des concentrations plus élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il agit comme un extracteur de radicaux libres, les réactions (2) et (3) dans le mécanisme de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deviennent plus importantes, et la formation de radicaux libres réactifs  $\text{HO}_2^\bullet$  moins



L'addition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  au processus UV/ $\text{O}_3$  accélèrent la dégradation des polluants due au plus grand taux de génération de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  [9]

### I-6-2 La photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )

L'ozone ( $\text{O}_3$ ) est un gaz utilisé depuis plus d'un siècle en désinfection de l'eau potable et depuis plus d'une vingtaine d'année pour oxyder les composés organiques et minéraux dans le domaine du traitement de l'eau. Pour ces applications et pour des applications concernant l'oxydation chimique, l'ozone est souvent utilisé seul. Dans ce cas, l'ozone réagit soit directement sous sa forme moléculaire soit par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles libérés par sa décomposition. A partir des années 80, des procédés d'oxydation avancée mettant en jeu l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène ou sous excitation UV ont été étudiés et même utilisés. Les caractéristiques de sa structure lui permettent de réagir comme un dipôle, électrophile ou un nucléophile, ce qui lui confère une relative stabilité dans l'eau.

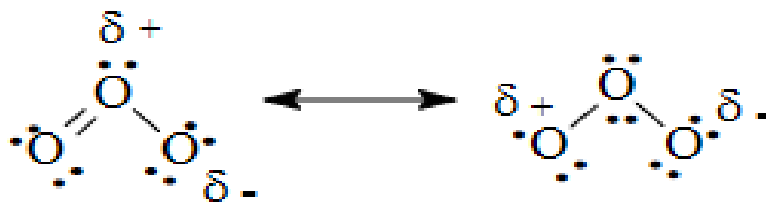
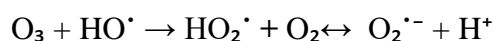
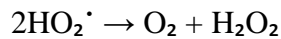


Figure I-2 effet de l'UV sur structure de l'ozone

La réaction de décomposition de l'ozone peut être décrite selon les réactions suivantes :



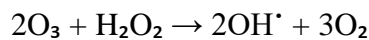
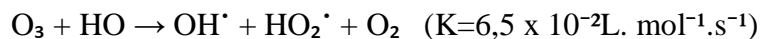
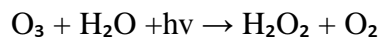


Son application est caractérisée par deux aspects :

- Son efficacité pour éliminer certains polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.
- Sa simplicité par rapport aux autres procédés [3]

### I-6-3 La photo-peroxonation ( $\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV)

Le système  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , s'apparente au procédé  $\text{O}_3/\text{UV}$ , ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur  $\text{H}_2\text{O}_2$ , [Lide, 1999]. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux  $\text{HO}^\cdot$ . Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est grande,



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle  $\text{HO}^\cdot$  [12]

### I-6-4 La photolyse

La photolyse de l'eau, employant une énergie élevée associée au rayonnement UV d'une longueur d'onde plus courte que 190 nm, produit les espèces d'oxydation puissantes et les espèces réduites qui peuvent dégrader le contaminant dans l'eau.

La réaction qui ont lieu au cours de ce procédé est :



### I-7 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré.[13] Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes :

- **La photo-excitation.**

# Chapitre 1 : les procédés d'oxydation avancée

---

- **Le transfert de charges**
- **La production d'espèces radicalaires**
- **Le processus de photo-dégradation**

# **Chapitre II : Les colorants**

### II-1 Généralités

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [21].

### II-2 Histoire des colorants

Au XIX<sup>e</sup> siècle, les progrès de la chimie étaient liés à celui de l'industrie textile. Avant 1840, les seuls colorants étaient d'origine naturelle : "minérale, végétale et animale". En France, on cultivait la garance (colorant rouge) en Alsace et dans le Vaucluse. L'indigo pour le bleu, le bois de campeche pour le noir, le rocou pour l'orangé-rouge et les cochenilles pour le rouge. La fabrication du gaz d'éclairage par distillation de la houille laissait un résidu: LE GOUDRON, dont on ne savait que faire (de faibles quantités étaient utilisées dans l'industrie). Dès 1840, les chimistes valorisèrent le goudron en tirant par distillation du benzène:  $C_6H_6$ , naphthalène:  $C_{10}H_8$ , anthracène:  $C_{14}H_{10}$  ... composés peu connus jusque-là qui deviendront, très vite, les matières premières de l'industrie des colorants. L'aniline, préparée à partir du benzène sera le produit de base pour la synthèse des colorants.

Deux chimistes (Hofmann et Perkin) jouèrent un rôle important dans l'émergence des colorants synthétiques en synthétisant la quinine et la mauvéine (1856) [22].

### II-3 Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ... etc.). Ces colorants présentés dans le tableau (II.1).

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 [23].

- ✓ **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- ✓ **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  et l'intensité du maximum d'absorption

| Groupes chromophores                 | Groupes 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)                     | Groupes donneurs d'électrons                       |

**Tableau II-1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [12;24]**

#### II-4 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [25].

##### II-4-1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

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

Cette classification comprend trois éléments :

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

##### II-4-2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [26].

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

- ✓ Colorants naturels
- ✓ Colorants synthétiques

##### II-4-2-1 Les colorants naturels

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

#### **II-4-2-2 Les colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [27]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [28].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs

Et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de

Base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y= yellow ou G= green; B= blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [29].

### II-4-3 Classification chimique

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

#### II-4-3-1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques (figure II.1) [30].

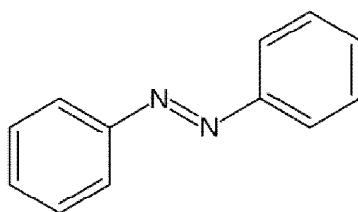


Figure II-1 Formule chimique d'azoïque

#### II-4-3-2 Colorants 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 II.2) [31].

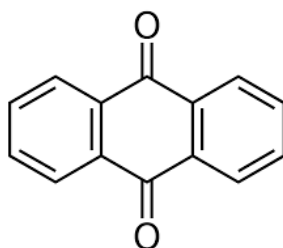
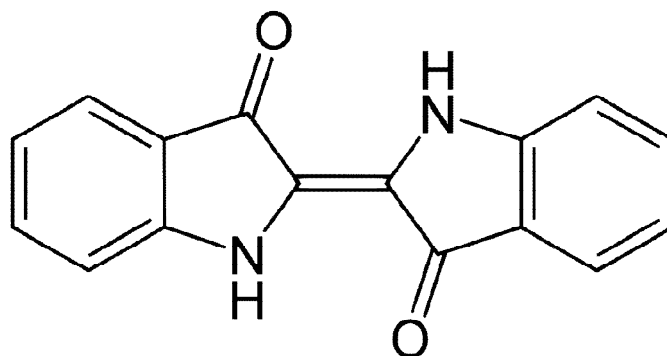


Figure II-2 Formule chimique de l'anthraquinone

#### II-4-3-3 Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes 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 II.3) [32].



**Figure II-3** Formule chimique d'indigoïdes

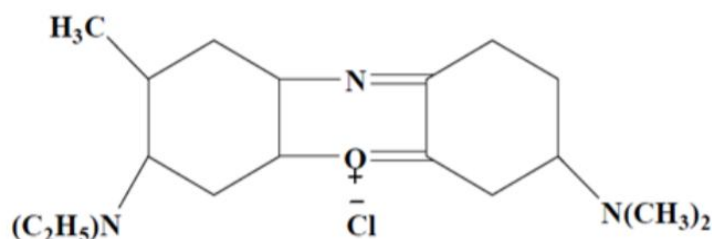
#### II-4-4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (figure II.4) [33].

##### II-4-4-1 Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. 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. [34]

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure II.4) [35]



**Figure II.4:** Formule développée du Bleu Capri.

#### II-4-4-2 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 fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [36] et sa formulation représente dans la figure (II.5)

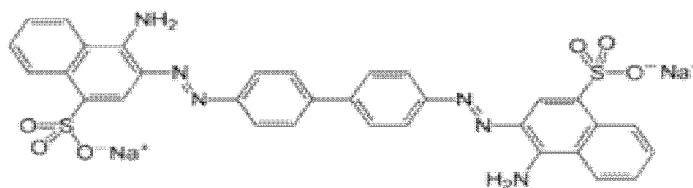
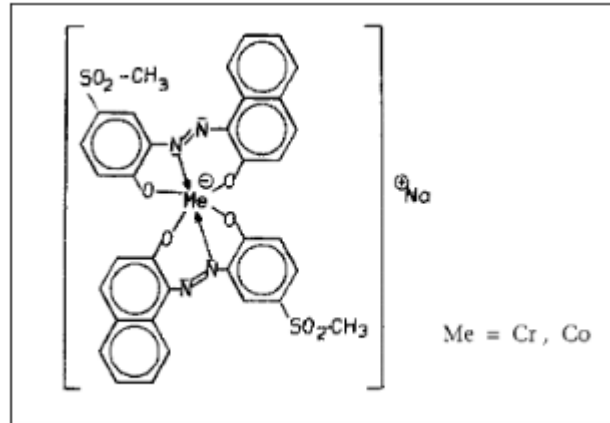


Figure II-5 formule développée du rouge Congo

#### II-4-4-3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [35].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [38] et sa formulation représente dans la figure (II.6).



**Figure II-6 structures moléculaire de colorants a complexes métallifères 1:2.**

**Figure II.6:** Structures moléculaires

#### II-4-4-4 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 [38]

#### II-5 La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [39].

#### II-6 L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [35].

**II-7 Rôle des colorants**

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- ✓ pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- ✓ pour assurer l'uniformité de la couleur.
- ✓ pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [40].

**Références bibliographiques**

- [1] William Glaze, Kang, Joon-Wun et Chapin, Douglas H., « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, n° 4, 1987
- [2] ISSA HAMOUD H, Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton ; thèse de Doctorat , de l'Université de Lorraine , 15/12/2015
- [3] Chahboune R, Transformation photochimique des sulfonylurées et des organophosphorés sous excitation de complexes aqueux de fer(III): Rôle du fer(II) et du peroxyde d'hydrogène , mémoire de master 2 professionnel, 19/2/2015
- [4] Haddou M, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse ; DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 05/02/2010
- [5] Kesraoui-Abdessalem A, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée THÈSE pour obtenir le grade de Docteur des universités Paris-Est et Tunis El Manar, 12/12/2008
- [6] [www.erudit.org/fr/revues/rseau/2009-v22-n4-rseau3478/038330ar/](http://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2009-v22-n4-rseau3478/038330ar/)
- [7] Dalhatou S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries THÈSE Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'Université de Grenoble, 17/4/2014.
- [8] Edelahi M C. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. THÈSE pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'Université de Marne la Vallée, 17/9/2004.
- [9] SAIDI F Z, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée ; mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid-TLEMEN- /11/2013
- [10] -H. Huang, D.Y.C. Leung, P.C.W. Kwong, J.Xiong, L.Zhang: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catalysis Today* 201 (2013) 189–194.

- [11]-K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.T. Maurette, F. Benoit-Marquie, Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. Photochem. Photobiol. Sci. 4(2005)
- [12] Chebli D, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique Thèse pour l'obtention du titre de Doctorat en Science ; Université Ferhat Abbas ,18/02/2012
- [13] Hamour F, Ramdani N, Elimination d'un polluant organique « 4-nitrophenol » par la photocatalyse hétérogène en présence de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mémoire de master ; Université A. MIRA – Béjaïa, 12/10/2020
- [14] Glaze W, Chapin D, Ozone Science Engineering, 9 (1987) 335-342.
- [15] Fenton process for treatment of desizing wastewater, Sheng-Herng Lin, C. Lo Published 1997
- [16] The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts  
Fritz Haber and Joseph Weiss  
Published: 15 November 1934 <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
- [17] Deng, Y. and Englehardt, J.D. (2006) Treatment of Landfill Leachate by the Fenton Process. Water Research, 40, 3683-3694.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>
- [18] COLOBERT L., B. MONTAGNON. et C. NOFRE (1962). Effet microbicide sur Escherichia coli de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. Ann. Inst. Pasteur, 102, 278-291.
- [19] Maestre P (1991), Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones, thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 237 p.
- [20] Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George and K. R. Hargrave <https://doi.org/10.1039/TF9514700462>
- [21] Zawlotzki G E ; Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation - avancée, électro fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, 24/9/2004.
- [22] [www.google.dz/search?rlz=1C1CHBD\\_frDZ778DZ779&ei=1njTWqawLIPzUPXIm-gC&q=historique+des+colorants&oq=historique+des+c&gs\\_l=psy](http://www.google.dz/search?rlz=1C1CHBD_frDZ778DZ779&ei=1njTWqawLIPzUPXIm-gC&q=historique+des+colorants&oq=historique+des+c&gs_l=psy)

- ab.1.0.0110.3287.28182.0.33467.14.8.5.1.1.0.151.1079.0j8.8.0...0...1c.1.64.psy-ab..0.14.1118...0i67k1j0i22i30k1j0i22i10i30k1.0.iGT560Ara-k
- [23] Chouat M. laboubi F ; Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider- Biskra, Juin 2013.
- [24] Emna E ; Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [25] L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnesences mechanisme. 15 th word conference on non- destructive testing 15-21 october 2000.
- [26] M. Dore; Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris.
- [27] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [28] J.Griffiths ; Developments in the light absorption properties of dyes– color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30 ; (1984).
- [29] H. Zollinger; Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments; VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [30] Guettari S. Benkhatou K ; Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [31] Hammami S ; Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris- Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [32] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Universite Abou Bekr Belkaid– Tlemcen, 2011.
- [33] Djebbari Hanane ; ÉTUDE CINÉTIQUE DE L' ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE M É THYL È NE, RHODAMINE B) SUR DES GYPSES LOCAUX ; MÉMOIRE de master en chimie ; 06/2011.
- [34] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir- Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.

[35] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri- Constantine-,5/12/2010.

[36] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.

[37] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF.

[38] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de Co- précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouzou-, 31/10/2012.

[39] BENDOU S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Universite M'hamed Bougara- Boumer des-,12/2009.

[40] Chloé B ; Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux Enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.

# **Chapitre III : partie pratique**

### III-1 Introduction et objectif de l'étude

L'oxydation d'une série de colorants par le réactif de Fenton en solutions aqueuses a été étudiée, Nous avons recherché dans un premier temps des conditions permettant l'oxydation de ces contaminants dans une solution aqueuse, en essayant d'appréhender les réactions se produisant dans le milieu.

### III-2 Oxydation de l'acide acétique par procédé fenton

#### III-2-1 Conditions du travail

Contenu des mécanismes susceptibles de se produire dans le milieu, nous avons choisi de mettre en œuvre le système Fenton dans les conditions suivantes :

1. acidification du milieu à pH initial égal à 3, les conditions optimales de pH étant entre 2,5 et 3,5.
2. présence de sulfates (i.e. acidification à l'aide d'acide sulfurique et ajout de sulfate de fer), ces anions étant susceptibles d'accélérer la cinétique de la réaction entre le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène en raison d'une plus grande réactivité de  $\text{FeSO}_4$ .
3. expériences menées à l'obscurité (pour éviter les réactions de photolyse) et à température ambiante.
4. ajout de peroxyde d'hydrogène en une seule fois au temps zéro pour la majorité des expériences.

Le système a été étudié, avec un rapport  $([\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe(II)}]_0) = 1$ , pour le procédé Fenton et photo-Fenton.

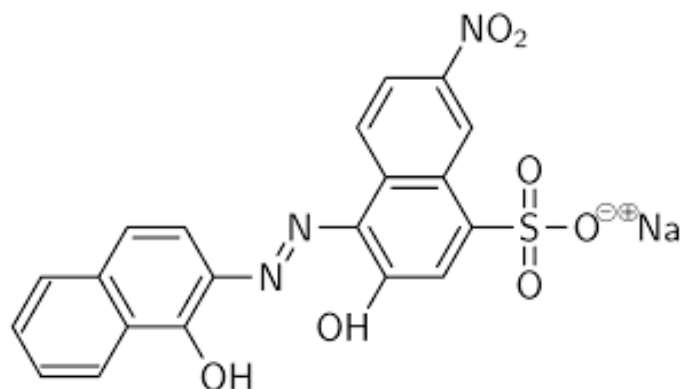
### III-3 Les colorants utilisés

#### Eriochrome Noir T

Eriochrome Noir T est un colorant azoïque mis en évidence par la présence d'un groupement azoïque (avec le groupe fonctionnel  $\text{N}=\text{N}$ ).

Sa formule chimique partiellement développée peut s'écrire :





**Figure III-1** Structure chimique de Eriochrome Noir T

### Propriétés physico-chimique

Formule  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$

Masse molaire  $461,38 \pm 0,025$  g/mol

C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %

PKA  $pK_{a1}=6,2$ ,  $pK_{a2}=11,6$  à 25 °C

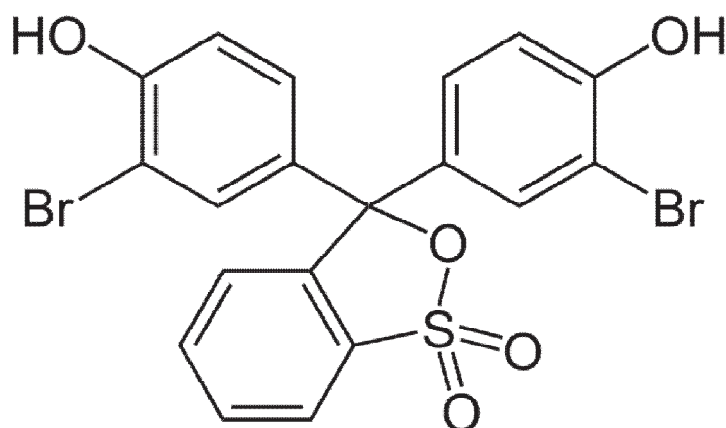
Solubilité 50 g·L<sup>-1</sup> (dans l'eau, à 20 °C)

2 g·L<sup>-1</sup> (dans l'éthanol, à 20 °C)

### Propriétés optiques

Spectre d'absorption 612 - 616 nm

### Bromophénol bleu



**Figure III-2** Structure chimique de Bromophénol bleu

### Propriétés physico-chimique

Formule :  $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$

Masse molaire :  $669,961 \pm 0,026$  g/mol

**T° fusion** : 546 K (273 °C) (décomposition)

Solubilité : 3 g·l<sup>-1</sup> dans l'eau à 19,85 °C, très soluble dans l'éthanol

### Propriétés optiques

Spectre d'absorption : 439 nm

### Toluidine bleu

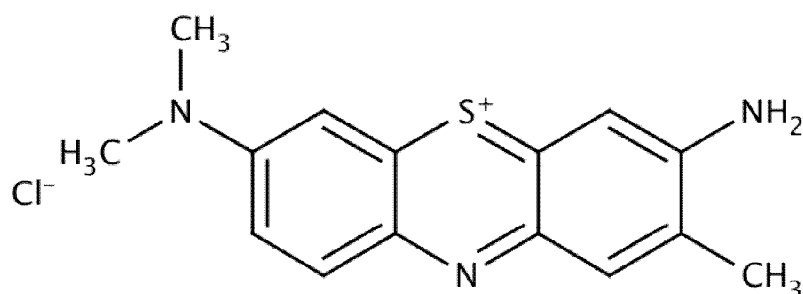


Figure III-3 Structure chimique de Toluidine bleu

### Propriété chimique

**Formule** : C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S

**Masse molaire** : 305,826 ± 0,021 g /mol

Solubilité Eau: 1 mg/ml

### Propriétés optiques

Spectre d'absorption 634 nm

### Acridine Orange

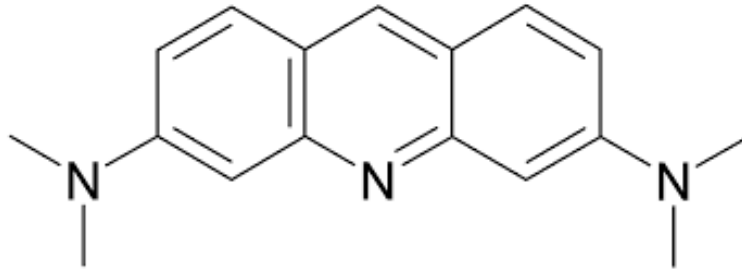


Figure 3 III-4 structure chimique de L'acridine Orange

### Propriétés chimiques

**Formule :** C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>9</sub>

**Masse molaire :** 179,2173±0,0112 g/mol

**pKa :** 5,45(15)

### Propriétés physiques

**Fusion :** 106 à 109

**Ébullition :** 346 nm

**Solubilité :** légèrement soluble dans l'eau chaude ; très soluble dans l'éthanol, l'éther, le benzène et le disulfure de carbone

**Masse volumique :** 1,005 g·cm<sup>-3</sup>

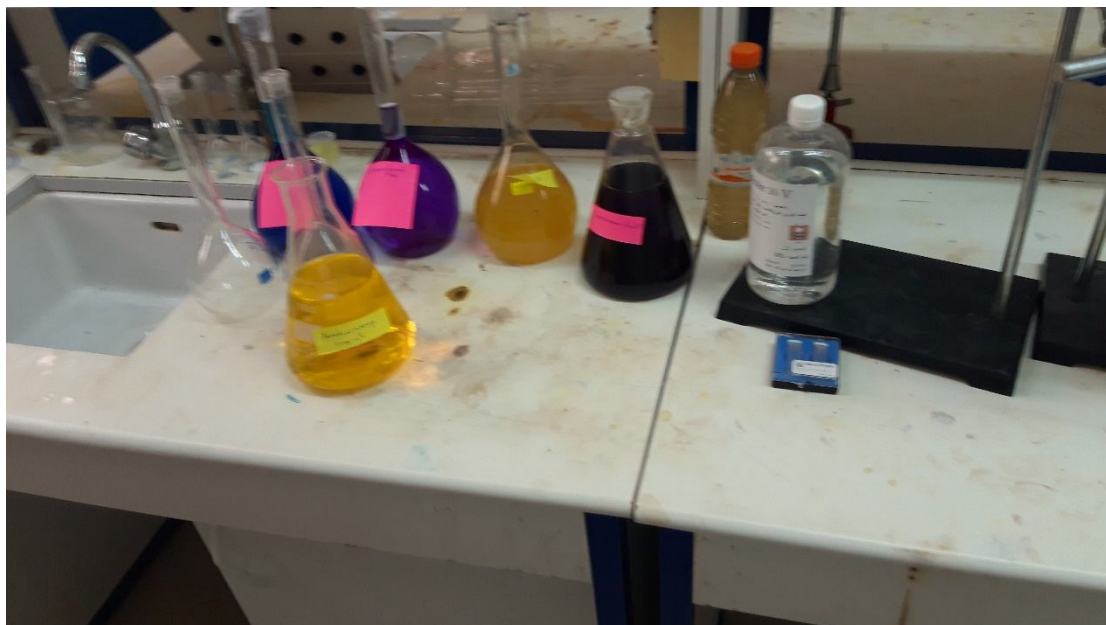
## III-4 Préparation des solutions

### III-4-1 Solutions d'acide et de base

La solution utilisée pour acidifier les milieux réactionnels est une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 95%, produit par AnalaR NORMAPUR, d'une concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> préparée par dilution. Une solution d'hydroxyde de soude à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> est réalisée par dissolution de pastilles de NaOH dans de l'eau distillée.

### III-4-2 Préparation de la solution des colorants

Les solutions de colorants utilisés sont : le Bromophénol Bleu (BB), le Toluidine Bleu (TB) le Eriochrome Noir T (ENT) et l'Acridine Orange (AO) produit par FLUKA , ces solutions sont préparées par dissolution de 10 mg de ces colorants dans un litre d'eau distillée.



**Figure III-5 Différentes solutions de colorants utilisés**

### III-4-3 Milieux réactionnels

L'eau utilisée pour préparer les différents milieux réactionnels et les solutions mères de fer(II) (à l'exception des solutions mères de peroxyde d'hydrogène) est de l'eau distillée acidifiée par ajout d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  sous agitation jusqu'à pH entre 2.5 et 3 (le pH étant déterminé avec un pH-mètre).

### III-5 Réactifs de Fenton

- Les solutions mères de fer ferreux sont préparées dans une fiole jaugée (100 mL) par dissolution d'une masse appropriée de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4$ ) avec de l'eau distillée à pH 3 pour éviter l'hydrolyse des ions ferreux ou ferriques (ces derniers pouvant être présents sous forme de traces) qui se produit au-dessus de pH 7 et 3,5 respectivement. Puis elles sont transvasées dans un flacon (100 mL) et stockées à température ambiante. Cependant, ces solutions n'étant pas stables, elles ne sont pas conservées au-delà d'une heure. En effet, au bout de quelques heures, la couleur de la solution, initialement bleutée, vire au jaune-vert ce qui est caractéristique de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques. Par conséquent, les solutions mères de fer ferreux sont préparées juste avant le début de chaque expérience.
- Les solutions mères de peroxyde d'hydrogène sont préparées dans une fiole jaugée ambrée (100 mL) par dilution d'un volume approprié de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% (m/m) avec de l'eau distillée non acidifiée, puis transvasées dans un flacon

ambré (100 mL). Il est nécessaire d'utiliser des récipients ambrés car le peroxyde d'hydrogène se décompose rapidement sous l'action de la lumière. D'autre part, les solutions diluées de peroxyde d'hydrogène étant instables, les solutions sont préparées juste avant leur utilisation pour la réaction de Fenton (durée de stockage inférieure à 10 min).

### III-6 Mode opératoire

#### III-6-1 Procédé de fenton

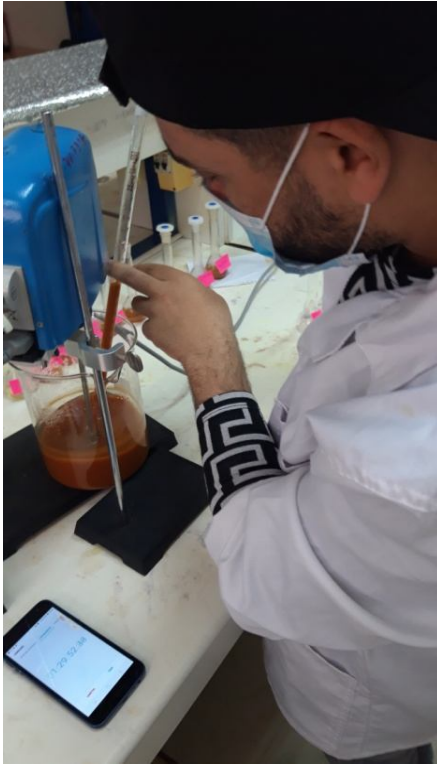
Toutes les expériences ont été menées à température ambiante dans un bicher de 500 mL en verre. L'erenmeyer contient la solution de colorant, le réactif de fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), le mélange est agité avec un agitateur mécanique, 10 ml de cette solution est prélevé après chaque 10 minutes est dosé par spectrophotomètre UV-VIS pour déterminer la concentration de chaque colorant à l'équilibre après oxydation par le réactif de fenton.



Figure III-6 Solution Fenton avant et après ajout de peroxyde d'hydrogène



Figure 4 III-7 Ajustement de PH du milieu réactionnel



### III-7 Établissement des courbes d'étalonnage

A partir de la solution mère des colorants à 10 mg/L, nous avons préparé les solutions filles (Figure III-8) standards de concentrations de  $1 \cdot 10^{-6}$  à  $9 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS, et nous avons déterminé l'absorbance de ces étalons.



Figure III-8 séries des solutions filles de différents colorants

A partir de ces valeurs, nous avons tracé les courbes d'étalonnages (Les figures III-9, III-10, III-11, III-12)

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient  $R^2$  est très proche de l'unité ( 0.999) ce qui indique une bonne corrélation.

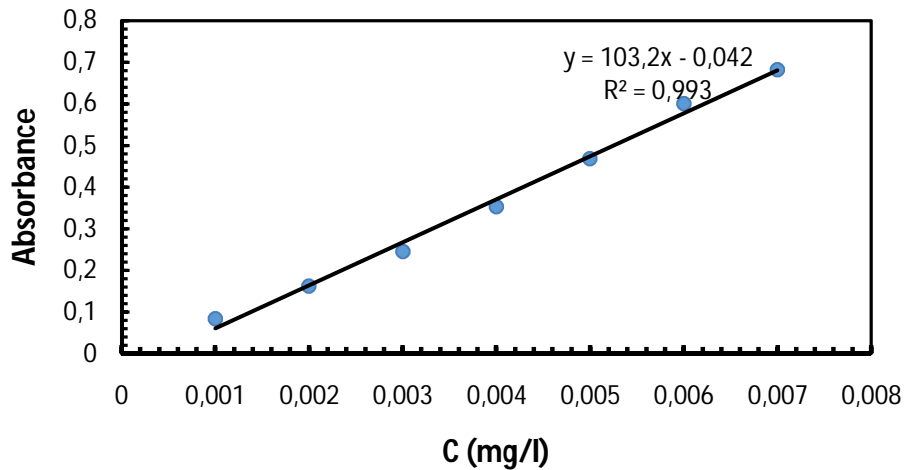


Figure III-9 courbe d'étalonnage de TB

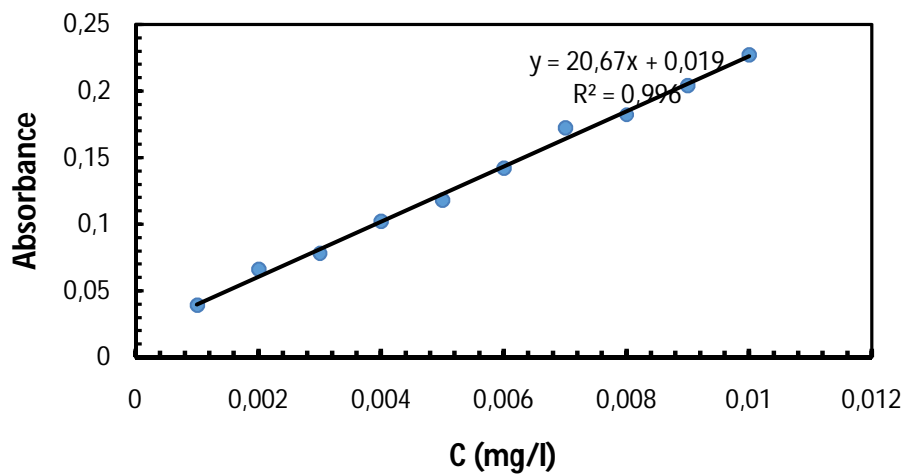


Figure III-10 Courbe d'étalonnage de EN

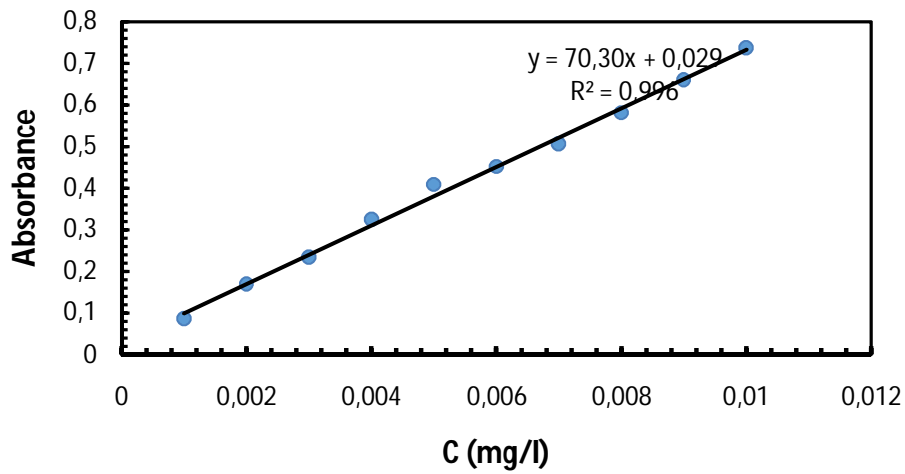


Figure III-11 Courbe d'étalonnage de BB

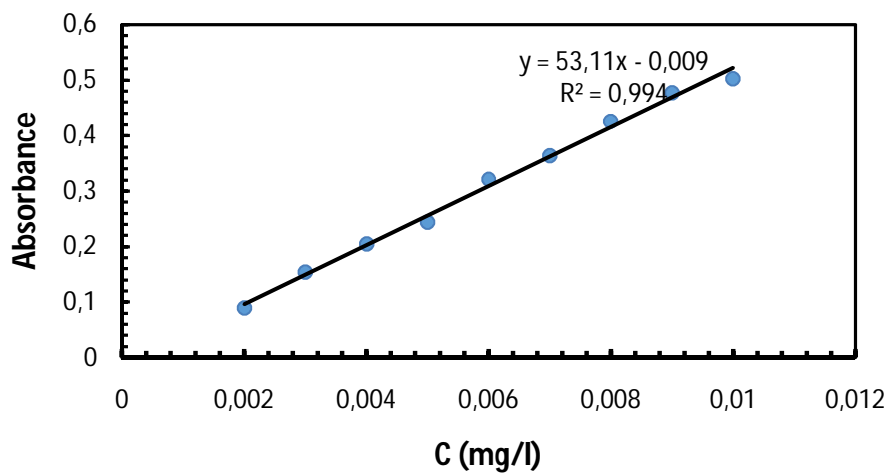


Figure III-12 Courbe d'étalonnage de AO

### III-8 Application du procédé Fenton

De nombreux paramètres pouvaient influencer sur la vitesse et le rendement de dégradation des colorants, dont le pH, la température, et les concentrations initiales en substrat organique, en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène. Cependant, en raison de la complexité des réactions mises en jeu lors de l'application du réactif de

Fenton, nous avons en premier temps étudié que la dégradation des colorants dans les conditions normales.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet des concentrations initiales en réactif de Fenton sur le devenir de l'acide acétique dans une solution aqueuse à pH 3, après 2 heures de réaction.

La solution d'ions ferreux à pH 3 est ajoutée avant celle de peroxyde d'hydrogène. En effet, en présence de l'ion ferreux seul, aucune oxydation des substrats ne peut avoir lieu alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène seul, une faible mais non négligeable dégradation est possible. Les deux réactifs sont directement ajoutés au milieu réactionnel en un seul ajout chacun.

### III-9 Résultats

#### III-9-1 Dégradation de Bromophénol Bleu

Dans cette expérience, les résultats obtenus montrent une dégradation considérable de BB (figure III-13) dès les premières dix minutes pour passer à un taux de 70% au bout de 120 minutes.

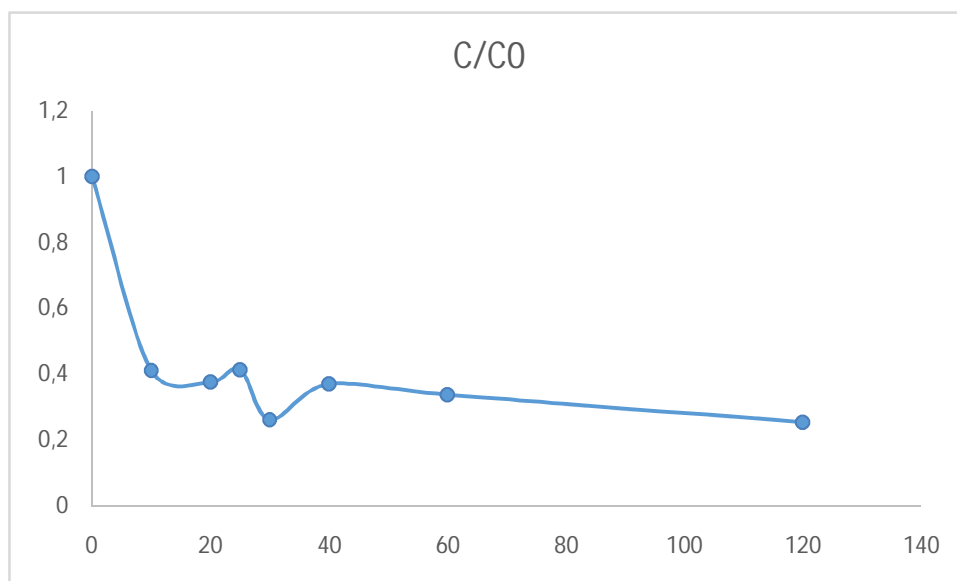
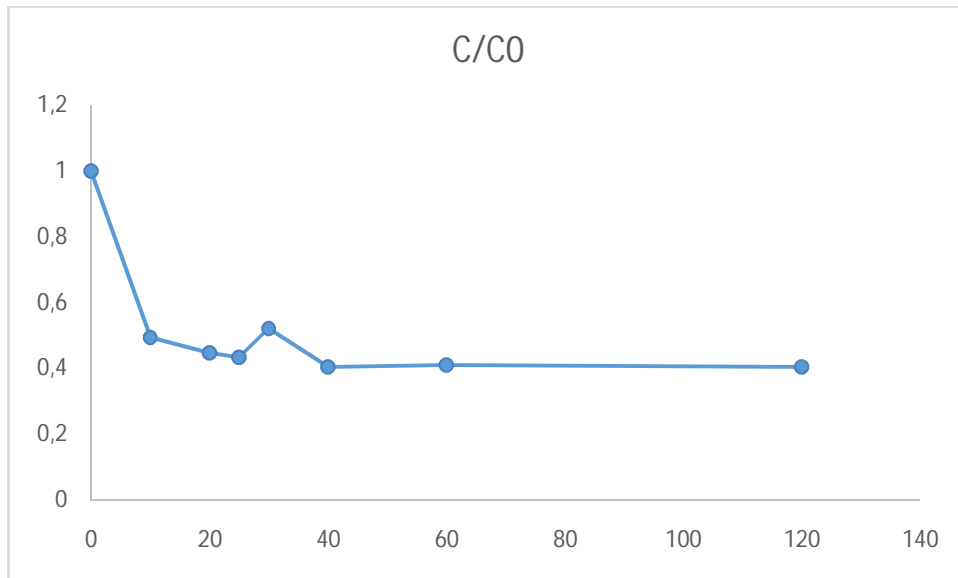


Figure III-13 Dégradation de BB avec un rapport  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$

#### III-9-2 Dégradation de Toluidine Bleu

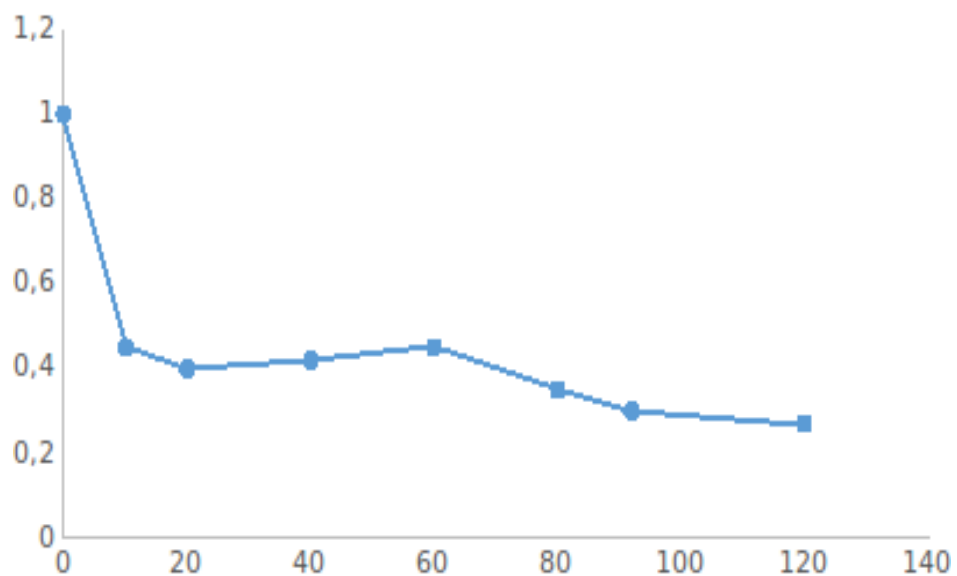
Dans l'expérience N°:2, les résultats de la dégradation de TB obtenus présentés dans la figure (III-14) montrent une dégradation considérable de l'ordre de 50% , et qui est resté la même pendant tout le temps de la réaction.



**Figure III-14** Dégradation de TB avec un rapport  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$

### III-9-3 Dégradation d'Eurochrome Noir

Dans la troisième expérience, les résultats obtenus ont été satisfaisants, nous avons constaté une diminution de la concentration de EN de 55% dans les premières 10 minutes et qui a continué de diminuer jusqu'à 72,5% comme le montre la figure (III-15)



**Figure III-15** Dégradation de EN avec un rapport  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$

### III-9-4 Dégradation de l'Acridine Orange

Dans cette dernière expérience, Les résultats obtenus (figure III-16) ont montré une bonne dégradation de AO , le taux de dégradation est 60%

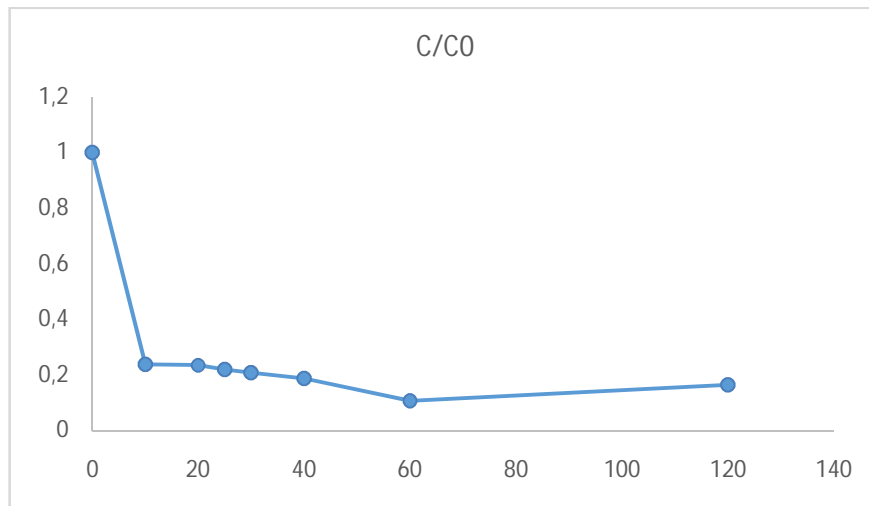


Figure III-16 Dégradation de AO avec un rapport  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 1$

### III-10 Application du système photo- Fenton :

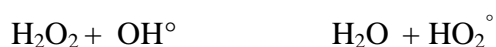
Le protocole suivi est le même que pour le procédé de photo-Fenton, cependant les solutions decolorant à dégrader sont mises en contact avec le réactif de Fenton dans une chambre UV à 365nm, après chaque 10 minutes un volume de 10ml est prélevé pour être dosé par spectrophotomètre UV-VIS.



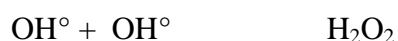
Figure III-17 chambre UV

**III-11 Discussion des résultats :**

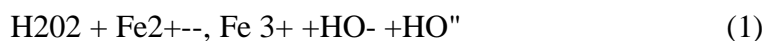
Dans la plupart des études, le réactif de Fenton est ajouté en une seule fois. Si une concentration assez élevée en réactifs est ajoutée ( $[H_2O_2]_0 > [Fe^{2+}]_0$ ), il y aura formation d'une grande quantité de radicaux hydroxyles en tout début de réaction. Par conséquent, les colorants en concentrations beaucoup plus faibles, seront plus rapidement dégradés mais une partie des radicaux hydroxyles générés sera consommée par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction :



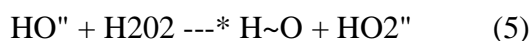
Et par la réaction de terminaison entre radicaux hydroxyles selon la réaction :



Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont généralement plus stable dans un acide fort. Mais si le peroxyde d'hydrogène est ajouté à un système aqueux contenant une substance organique substrat et ions ferreux en excès dans un acide fort, une réaction redox complexe comme dans les équations



Le radical hydroxyle généré attaquerait le substrat organique RH comme le colorant insaturé molécule utilisée dans ce travail. Ainsi, le chromophore ou le chromogène de la molécule de colorant serait détruit et décoloré. En outre, les réactions secondaires les plus probables sont comme suit :



L'ajout de  $H_2O_2$  en excès en tout début de réaction. Ce qui génère la consommation en radicaux hydroxyles qui pourrait en découler et minimiser la dégradation des différents colorants.

Ceci pourrait être attribué également à une diminution de ces mêmes entités actives suite à l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  et donc à la naissance d'un système peu réactif,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

La présence des rayons UV dans le système photo-Fenton favorise la formation des radicaux, ce qui conduit à une augmentation du taux de dégradation des colorants utilisés

