

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

**Université M'hamed Bouguara Boumerdes**  
**Faculté des sciences de l'ingénieur**  
**Département Génie des Procédés**



Filière : Sciences et génie de l'environnement

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de master  
Option : Génie de l'Environnement

**THEME :**

*Etude de l'élimination de bleu méthylène par oxydation de Fenton et par l'hypochlorite de sodium*

Présenté par :  
**REZKI BAYA**  
**RAHAB HADJILA**

Dirigé par :  
**M<sup>r</sup>. H. BALOUL** Promoteur  
**M<sup>m</sup>. I. KANDEL** Co-promotrice  
**M<sup>f</sup>. S . HADDADOU** Co-promoteur

Soutenu le 03.07.2018

Devant le jury composé de :

**Mme. F. BOUMECHHOUR**  
**Mr. M. AMITOUCHE**  
**Mr. H. BALOUL**

Maitre de conférences à l'UMBB  
Maitre de conférences à l'UMBB  
Maitre de conférences à l'UMBB

Présidente  
Examineur  
Promoteur

**Année universitaire : 2017/2018**

## *Remerciements*

*Je remercie Dieu le Tout Puissant qui m'a donné la force, la patience ainsi que le courage afin de parvenir à terminer ce travail. Je remercie mes parents pour leur sacrifice, ces honorables personnes qui m'ont été d'une grande aide*

*Je tiens à remercier Mr. le professeur Hakim BALOUL pour son soutien, sa générosité et ses conseils considérables*

*Mes vifs remerciements vont aussi à M<sup>m</sup>. Kandel imane , pour aide fructueuse et leur encouragement.*

*Je remercie sincèrement les membres de jury d'avoir bien voulu accepter de faire partie de la commission d'examineur.*

*Que toute personne qui ait participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail accepte nos grands et sincères remerciements.*

**RAHAB HADJILA**

**REZKI BAYA**

*Je dédie ce travail*

*A mes parents : papa mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que dieu vous garde dans son vaste paradis,*

*A mes chers frères : Amer Redouane et Merzak et mes beau-frère : Fatah, Merzak et Mohammed pour leur appui et leur encouragement, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien moral.*

*A ma chère sœur : Yasmina Fatiha Fatma, Hamida, Rachida Fouzia et Naima et mes belles sœurs : Razika et Baya*

*Naima pour leur encouragement permanent, et leur soutien.*

*Mes chers nouveau : Mohammed-Kamel, Chawki, Meriam, Ritadj, Samer et Rabah*

*A toute ma famille « Rezkî » et « Hanine » pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amies, collègues d'étude.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin  
le jour  
Je le dédie d'abord ce travail pour les deux prunelles de mes yeux mes adorables  
Aa mon père  
Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de votre  
Sacrifices,  
Vos encouragements constants ont toujours été pour moi  
Des plus précieux,  
A ma mère  
Affable, aimable, honorable : tu représentes pour moi le symbole de la bonté par  
excellence, la source de tendresse et l'exemple dévouement qui n'a pas cessé de  
m'encourager et de prier pour moi.  
Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à  
tous mes frères et mes sœurs Azzedine, Malika et Ghania,  
A mes nièces, Nada et Yasmine  
A mon fiancé Fahm  
Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour  
leurs conseils, aides, et encouragements.  
A tous la famille Rahab et Tinaïch  
A ma très chère binôme Baya  
Et à tous mes amies surtout  
Nadia, Imane, Ibtissem, Malika, Ahlam, Djamila, Fatma, Sabrina, Ouerdia,  
Ouiza, Nouara, Fatiha, faroudja et Zahra  
Pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai trouvé  
Après de vous.  
Je vous aime tous et j'espère que la vie vous préservera  
Plein de bonheur,  
De réussite, de prospérité*

*RAHAB.H*

# sommaire

**Remerciement**

**Dédicace**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction.....1**

## **Chapitre I : généralités sur la pollution**

**I-1 -la pollution.....3**

I-1-1 Définition de la pollution ..... 3

I-2 Classification des termes concernant la polluant.....3

I-2-1 Classification selon le type de polluant.....3

I-2-1-2 Polluant physique.....3

I-2-1-3 Polluant chimique.....4

I-2-1-4 Polluant biologique.....4

I-2-2 Classification selon l'origine de la pollution.....4

I-2-2-1 Pollution domestique.....4

I-2-2-2 Pollution urbaine.....4

I-2-2-3 Pollution agricole.....4

I-2-2-4 Pollution industrielle.....4

## **Chapitre II : généralités sur les colorants et leurs impacts environnementaux**

II-1-Historique des colorants.....7

II-2Classification des colorants .....7

II-2-1Classification selon la constitution chimique.....8

II-2-1-1Les colorants azoïques.....8

II-2-1-2- Les colorants anthraquinoniques.....8

II-2-1-3- Les colorants indigoïd.....9

II-2-1-4- Les colorants xanthène.....	9
II-2-1-5- Les phtalocyanines.....	10
II-2-1-6- Les colorants nitrés et nitrosé.....	10
II-2-1-7- Les colorants triphénylméthanes.....	10
II-3-Utilisation des colorants.....	11
II-4-Toxicité des colorants.....	11
II-4-1-Toxicité des colorants Aazoïques.....	11
II-4-2- Toxicité des colorants indigoides.....	12
II-4-3- Toxicité des colorants xanthènes.....	12
II-5-Le danger des rejets textiles.....	12
II-5-1-Les dangers évidents.....	12
II-5-2-Les dangers à long terme.....	12
II-7-Législation sur l'environnement.....	13
II-8-Actions curatives : traitement des colorants.....	14

## **Chapitre III : les procédés de traitement des rejets textiles**

<b>Introduction.....</b>	<b>15</b>
III-1-Procédés de traitement des effluents textiles.....	15
III-1-1Méthode biologique.....	15
III-1-1-1-Traitement aérobie.....	15
III-1-1-2-Traitement anaérobie.....	15
III-1-2Méthode physique.....	16
III-1-2-1-Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	16
III-1-2-2-Filtration sur membrane.....	17
III-1-2-3-Coagulation-Floculation.....	17
III-1-3-Méthode chimique.....	17
III-1-3-1-Traitement par le Peroxyde d'hydrogène.....	18
III-1-3-1-1-Formes chimiques et utilisations.....	18
III-1-3-1-2-Traitement de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène.....	18

III-1-3-1-3-Le mécanisme de la Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	19
III-1-3-2-Traitement par l'hypochlorite de sodium.....	22
III-1-3-2-1-Action du chlore sur les molécules organiques.....	22

## **Chapitre IV : Matériel et méthode**

IV-1- introduction .....	25
IV-2-matériel et méthode .....	25
IV-3- représentation de l'organisme d'accueil CRD.....	25
IV-4-colorant étudié .....	26
IV-5-le produit utilisé .....	26
IV-6- matériel et les principes .....	29

## **Chapitre V : Résultats et discussion**

V-1-Introduction.....	34
V-2-Courbe d'étalonnage du BB3.....	34
V-3-Prélèvements et analyses.....	37
V-4-Oxydation par le peroxyde d'hydrogène.....	37
V-4-1-Etude de l'influence de la concentration du catalyseur ( $\text{FeSO}_4$ ) .....	37
V-4-1-1Interprétation.....	43
V-4-2-Etude de l'Influence du pH.....	44
V-4-2-1-Interprétation.....	48
V-4-3-Etude de l'influence de la concentration du $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	49
V-4-3-1-Interprétation.....	53
V-4-4-Efficacité d'oxydation du BB3 en présence des ions $\text{Fe}^{3+}$ .....	54
V-4-4-1-Interprétation .....	55
V-5-Oxydation par l'eau de JAVEL ( $\text{NaOCl}$ ) .....	56
V-5-1-Etude de l'influence de la concentration du catalyseur ( $\text{FeSO}_4$ ) .....	60
V-5-1-1Interprétation.....	61
V-5-2-Etude de l'Influence du pH.....	61

V-5-2-1-Interprétation.....	64
V-5-3-Etude de l'influence de la concentration du NaOCl.....	64
V-5-3-1-Interprétation.....	67
V-6-conclusion .....	67

**Conclusion général**

**Références bibliographiques**

**Annexe**

# Les Des Abréviation

---

## *Liste des abréviations*

**Abs** : Absorbance de la lumière.

**BM** : Bleu de méthylène.

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

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

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

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

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**SPC** : Sous-produits de chloration.

**THM** :Trihalométhanes .

**DCO** : demande chimique en oxygène.

**OH<sup>•</sup>** : Radicaux hydroxyles.

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

**NaOCl** : Hypochlorite de sodium.

**FeSO<sub>4</sub>** : Sulfate de fer.

**k** : Constante de vitesse d'oxydation..

**λ** : Longueur d'onde de la radiation (nm).

**R** : rendement d'élimination.

## Liste des figures

<b>Liste des figures</b>		
<b>Fig. II-1</b>	Structure du colorant azoïque	8
<b>Fig. II-2</b>	Structure du anthraquinonique	9
<b>Fig. II-3</b>	Structure du colorant indigoïde	9
<b>Fig. II-4</b>	Structure du colorant xanthène	9
<b>Fig. II-5</b>	Structure du colorant phtalocyanine	10
<b>Fig. II-6</b>	Structure colorants nitrés et nitrosés	10
<b>Fig. II-7</b>	Structure du colorant triphénylméthane	10
<b>Fig. III-1</b>	Spéciation des espèces de $Fe^{3+}$ en fonction du pH à T=25 °C, $[Fe^{3+}] = 10^{-3}$ mol /L	
<b>Fig. IV-1</b>	Structure chimique de BM	26
<b>Fig. IV-2</b>	Spectrophotomètre DR 1900	30
<b>Fig. IV-3</b>	pH mètre WTW	31
<b>Fig. IV-4</b>	agitateur magnétique Kika werke RT10 power	31
<b>Fig. IV-5</b>	Balance, Mettler Toledo	32
<b>Fig. IV-6</b>	Appareil de DCO HACH	33
<b>Fig. V-1</b>	Courbe d'étalonnage du BM	35
<b>Étude de l'influence de la concentration du catalyseur (<math>FeSO_4</math>)</b>		
<b>Fig. V-2</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (sans catalyseur)	38
<b>Fig. V-3</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (sans catalyseur)	38
<b>Fig. V-4</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (12.5mg/l de catalyseur)	39
<b>Fig. V-5</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (12.5mg/l de catalyseur)	39
<b>Fig. V-6</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (25mg/l de catalyseur)	40
<b>Fig. V-7</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (25 mg/l de catalyseur)	40
<b>Fig. V-8</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l de catalyseur)	41
<b>Fig. V-9</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (50mg/l de catalyseur)	41

## Liste des figures

<b>Fig.V-10</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (75mg/l de catalyseur)	42
<b>Fig.V-11</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (75mg/l de catalyseur)	42
<b>Fig.V-12</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour différentes $[Fe^{2+}]$	43
<b>Étude de l'Influence du pH</b>		
<b>Fig.V-13</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps à pH= 2	45
<b>Fig.V-14</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps à pH =2	45
<b>Fig.V-15</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps à pH= 5	46
<b>Fig.V-16</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps à pH =5	46
<b>Fig.V-17</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps à pH =7	47
<b>Fig.V-18</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps à pH =7	47
<b>Fig.V-19</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différents pH	48
<b>Étude de l'influence de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		
<b>Fig. V-20</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (15,13g/l)	50
<b>Fig. V-21</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (15,13g/l)	50
<b>Fig. V-22</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (45,38g/l)	51
<b>Fig. V-23</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (45,38g/l)	51
<b>Fig. V-24</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (60,52g/l)	52
<b>Fig. V-25</b>	L'évolution de la DCO en fonction du temps (60,52g/l)	52
<b>Fig. V-26</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53
<b>Efficacité d'oxydation du BM en présence des ions Fe<sup>3+</sup></b>		
<b>Fig. V-27</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l)	55
<b>Étude de l'influence de la concentration du catalyseur (FeSO<sub>4</sub>)</b>		
<b>Fig. V-28</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (Sans catalyseur)	57

## Liste des figures

<b>Fig. V-29</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (12.5 mg/l)	58
<b>Fig. V-30</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (25 mg/l)	58
<b>Fig. V-31</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l)	59
<b>Fig. V-32</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (75 mg/l)	59
<b>Fig. V-33</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes concentration de catalyseur Fe <sup>2+</sup>	60
<b>Étude de l'Influence du pH</b>		
<b>Fig. V-34</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps pH=9	62
<b>Fig. V-35</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps pH=7,5	62
<b>Fig. V-36</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps pH=5	63
<b>Fig. V-38</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes pH	63
<b>Étude de l'influence de la concentration du NaOCl</b>		
<b>Fig. V-39</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (19,02g/l)	65
<b>Fig. V-40</b>	L'évolution de la [BM] en fonction du temps (76,08g/l)	66
<b>Fig. V-41</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour la différente concentration de NaOCl	66

<b>Liste des tableaux</b>		
<b>Tableau II-1</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	8
<b>Tableau II-2</b>	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	14
<b>Tableau II-3</b>	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	14
<b>Tableau III-1</b>	Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes	20
<b>Tableau III-2</b>	Action du chlore sur les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides	23
<b>Tableau III-3</b>	le pourcentage d'acide hypochloreux	24
<b>Tableau IV-1</b>	Caractéristique du BM	26
<b>Tableau V-1</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de catalyseur $Fe^{2+}$	37
<b>Tableau V-2</b>	l'évolution du rendement (DCO) d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur $Fe^{2+}$	37
<b>Tableau V-3</b>	L'évolution du rendement en en fonction du temps pour les différents pH	44
<b>Tableau V-4</b>	l'évolution du rendement (DCO) en fonction du temps pour les différents pH	44
<b>Tableau V-5</b>	L'évolution de rendement d'élimination du BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de $H_2O_2$	49
<b>Tableau V-6</b>	l'évolution de rendement (DCO) d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différente concentrations de $H_2O_2$	49
<b>Tableau V-7</b>	Evolution de rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de catalyseur $Fe^{3+}$	54
<b>Tableau V-8</b>	L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de catalyseur $Fe^{2+}$	56
<b>Tableau V-9</b>	l'évolution du rendement (DCO) d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur $Fe^{2+}$	57
<b>Tableau V-10</b>	L'évolution du rendement en en fonction du temps pour les différents pH	61

<b>Tableau V-10</b>	l'évolution du rendement (DCO) en fonction du temps pour les différents pH	61
<b>Tableau V-10</b>	L'évolution de rendement d'élimination du BM en fonction du temps pour les différentes concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64
<b>Tableau V-10</b>	l'évolution de rendement (DCO) d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différentes concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65

# INTRODUCTION

# Introduction

---

## Introduction

Dans le domaine de l'environnement, il est très important de disposer d'outils capables de détecter la présence de polluants ou de substances toxiques au sein des milieux aqueux, tels que les écosystèmes aquatiques, l'eau des stations d'épuration, les effluents industriels.

L'eau est l'un des éléments les plus répandus sur la terre: 70% du globe est recouvert d'eau et elle est indispensable à toute vie, En même temps les eaux sont excessivement touchées par la pollution, En effet, le problème de la pollution de l'eau, par exemple, par les matières organiques, les pesticides et les ions de métaux lourds devient de plus en plus critique

On distingue plusieurs types de pollution des eaux (physique, chimique, organique et microbiologique) qui peuvent avoir des origines différentes.

En effet, les rejets intensifs dans les cours d'eau de différentes substances toxiques et surtout non biodégradables, réduisent graduellement la faune et la flore aquatique. Chaque année, on assiste à la disparition totale de plusieurs espèces animales et végétales. Ce qui conduit à un véritable déséquilibre du milieu naturel.

Dans notre travail, on s'intéressera à une substance qui contribue à sa manière à cette altération du milieu : le Blue Méthylène

Ce colorant textile présente une toxicité vis-à-vis sur les organismes vivants et aussi toxique pour un large spectre d'insectes

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir le bleu méthylène afin d'éviter toute pollution du milieu.

Nous allons donc considérer 2 méthodes en traitement chimique distinctes d'élimination du bleu méthylène :

La première consiste à un traitement chimique par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur :  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$

La deuxième est un traitement chimique par l'hypochlorite de sodium en présence d'un catalyseur :  $Fe^{2+}$ .

Ce mémoire s'articule autour de Cinq chapitres:

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur la pollution des eaux avec une brève explication de l'industrie textile.

# Introduction

---

Nous présenterons dans le deuxième chapitre les notions et les définitions sur les colorants et leurs impacts environnementaux .

Dans le troisième chapitre nous donnerons une description des procédés de traitement des rejets textiles.

Les méthodes et moyens d'analyse et le mode de prélèvement ainsi les techniques d'analyse chimique de laboratoire seront présentés dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre sera consacré au suivi de l'oxydation du BM par le peroxyde d'hydrogène et par l'hypochlorite de sodium (eau de javel) .

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion et des perspectives.

CHAPITRE I  
GÉNÉRALITÉ  
SUR  
LA POLLUTION

## **I-1. La pollution**

On appelle pollution une dégradation ou une altération de l'environnement, en général liée à l'activité humaine par diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou qui perturbent de manière plus ou moins importante le fonctionnement naturel des écosystèmes. Outre ses effets sur la santé humaine et animale, elle peut avoir pour conséquences la migration ou l'extinction de certaines espèces qui sont incapables de s'adapter à l'évolution de leur milieu naturel [1].

### **I-1-1. Définition :**

Dégradation de l'environnement par des substances naturelles, chimiques, ou radioactives, des déchets ménagers ou industriels, ou des nuisances diverses lumineuse, thermique, biologique [2].

### **I-2 - Classification des termes concernant la pollution :**

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère.

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères

#### **I-2 -1. Classification selon le type de polluant**

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.[1]

##### **I-2-1-1. Pollution physique**

On parle de pollution physique lorsque le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs Il peut s'agir :

- d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu, d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une usine de regazéification de gaz liquide),
- d'un rejet de liquide ou solide de substance modifiant la turbidité du milieu (boue, limon, ...),
- d'une source de radioactivités

**I -2-1-2. Pollution chimique**

Ce sont des pollutions dues au déversement de substances chimiques telles que les hydrocarbures, les détergents, les biocides (pesticides), métaux lourds, ou présentes dans l'environnement dans des concentrations naturelles (beaucoup) plus faibles

**I-2 -1-3. Pollution biologique**

Il peut s'agir de pollution par micro-organisme : les germes (bactéries, virus, champignons, etc) provenant des égouts peuvent proliférer à leur arrivée dans le milieu pollué, même s'il est vrai qu'il s'agit d'un milieu qui ne favorise pas la vie de la plupart des agents pathogènes[3].

**I -2-2. Classification selon l'origine de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.[4]

**I-2 -2-1. Pollution domestique**

Impact négatif des matières polluantes d'origine domestique (activité des ménages).

**I-2 -2-2. Pollution urbaine**

La pollution urbaine est le résultat des émissions des diverses sources de polluants. Celles-ci sont principalement le trafic automobile et les activités industrielles intra-urbaines toute l'année, auxquels s'ajoute le chauffage urbain en hiver. Les concentrations des polluants dans l'atmosphère urbaine varient donc en fonction de la saison, des conditions météorologiques, et de l'activité humaine [5].

**I-2-2-3. Pollution agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [6].

**I-2-2-4. Pollution industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre (1g/l). [7]

**a) Description succincte de l'industrie textile :**

L'industrie textile rassemble l'ensemble des activités de conception, de fabrication et commercialisation des textiles et donc, entre autres, de l'habillement. Cette industrie compte de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de fabrication composée des fabricants de tissus, des fabricants de produits finis et de distributeurs, qui transforment des matières premières fibreuses en des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés. Les fabricants de fibres naturelles et de fibres synthétiques interviennent en amont, et donc en dehors, de cette chaîne. [8]

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement

**a-1) L'activité mécanique :**

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit :

- **Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.

- **Tissage** : le tissage est un procédé de production de tissu dans laquelle deux ensembles distincts de files ou fils sont entrelacés à angle droit pour former un tissu.

**a-2) La finition textile (ou ennoblissement) :**

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :

**Le Blanchiment** : Traitement chimique des textiles permettant d'éliminer ou d'éclaircir les teintes des fibres naturelles ou provenant de la fabrication des fibres synthétiques, avec des produits de blanchiment adaptés.

- **La Teinture** : La teinture est l'opération qui permet de donner ou de changer la couleur des matériaux au moyen d'un bain, liquide dans lequel les colorants sont dissous.

- **L'impression** : A pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.

- **Les apprêts** : C'est l'ensemble des différents traitements mécaniques ou chimiques qui servent à améliorer ou à modifier l'aspect final des étoffes après la teinture ou l'impression

**b) Utilisation de l'eau dans l'industrie textile :**

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants [9]:

- **Adoucissement** : ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).

- **Traitement** : des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.

- **Déminéralisation** : des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR

LES COLORANTS ET

LEURS IMPACTS

ENVIRONNEMENTAUX

### II.1. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais WILLIAM HENRY PERKIN, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [10].

### II.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements Chromophores : est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons ; et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées ; c'est à dire une alternance de doubles et de simples liaisons. Et auxochromes : de structures aromatiques conjuguées : cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux façons de classer les colorants [11].

- Soit en fonction de la nature de son groupe chromophore,
- Soit selon la nature de son groupe auxochrome.

**Tableau II.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
groupe azoïque (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Groupe nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
groupe cétonique ou carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
groupe vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

## II.2.1. Classification selon la constitution chimique

### II.2.1.1. Les colorants azoïques

Il s'agit de colorants dans lesquels les systèmes aromatiques sont liés l'intermédiaire d'un chromophore -N=N- appelé groupe **azoïque**. C'est la famille la plus importante tant sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. La méthode la plus courante de préparation des colorants **azoïques** comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [12].

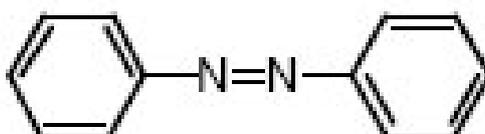


Figure II-1 : Structure du colorant azoïque

### II.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Cette famille est caractérisée par le chromophore >C=O conjugué avec des doubles liaisons =C=C=. Les auxochromes peuvent être les groupements OH ; NR<sub>2</sub> ; NH-Ar-Acyl ou des systèmes hétérocycliques complexes [12].

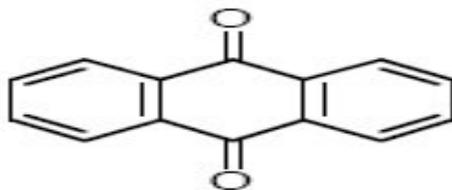


Figure II-2 : Structure du anthraquinonique

### II.2 .1.3. Les colorants indigoïdes

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve [12].

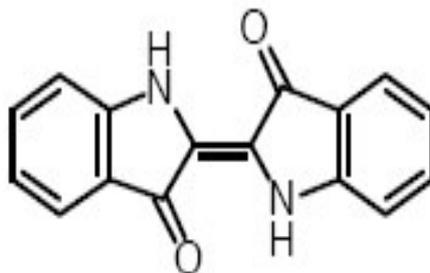


Figure II-3 : Structure du colorant indigoïde

### II.2.1.4. Les colorants xanthène

Composés hétérocycliques de formule  $C_{13}H_{10}O$ , dont le squelette se retrouve dans nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence [12].

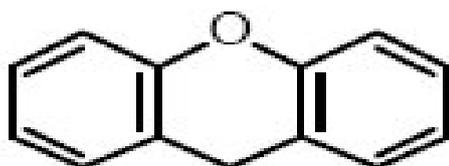


Figure II-4 : Structure du colorant xanthène

### II.2 .1.5. 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.)[12].

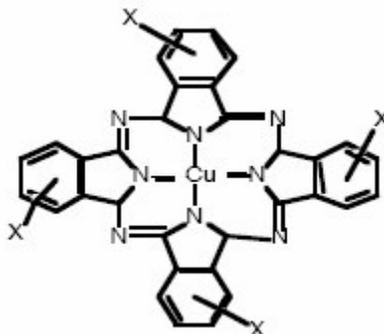


Figure II-5 : Structure du colorant phtalocyanine

### II.2 .1.6. Les colorants nitrés et nitrosé

Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)[12].

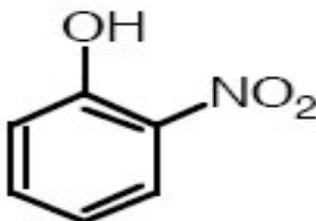


Figure II-6 : Structure colorants nitrés et nitrosés

### II.2 .1.7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [12].

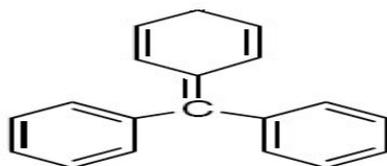


Figure II-7 : Structure du colorant triphénylméthane

### II.3 . Utilisation des colorants

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

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [13].

### II.4.Toxicité des colorants

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement toutes liposolubles [14].

#### II-4-1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthyle, nitro et halogène. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonâtes ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) diminue leur toxicité [14].

### II.4.2. Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes [14].

### II.4.3. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et al. Quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était photo toxique pour la troisième étage des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [14].

## II.5. Le danger des rejets textiles

### II.5.1. Les dangers évidents

**Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

**Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [15].

**Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5,10 et 6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants

ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [15].

### II.5.2. Les dangers à long terme

**La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [15].

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

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

**Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [15].

**Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [15].

### II.7.Législation sur l'environnement :

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européennes a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique [16].

**Tableau II-2: Valeurs limites des paramètres de rejets d’effluents textiles [16].**

Paramétrés	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites des anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/L	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non décantable	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

### II.8. Actions curatives: Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d’affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau II-3). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

**Tableau II-3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [17].**

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées	Pertes dans l’effluent (%)
Acide	80 – 93	Laine, nylon	5-20
Azoïque	90 – 95	Cellulose	10-5
Basique	97 – 98	Acrylique	0-5
De cuve	80 – 95	Cellulose	5-20
Direct	70 – 95	Cellulose	5-30
Dispersé	80 – 92	Synthétique	0-10
Réactif	50 – 80	Cellulose	10-50

CHAPITRE III

LES PROCÉDÉS DE

TRAITEMENT DES

REJETS TEXTILES

### **III-1. Introduction**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

#### **Biologique:**

- Traitement aérobie
- Traitement anaérobie

#### **Physique:**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

#### **Chimique:**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

#### **III-1-1. Méthodes biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des

microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DBO<sub>5</sub>/DCO > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieure à 0,2. Le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées [18].

### **III-1-1-1. Traitement aérobie**

Mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation [13].

### **III-1-1-2. Traitement anaérobie**

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité importante pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevée. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux [13].

## **III-1-2. Méthodes physiques**

### **III -1-2-1. Adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants.

Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [18].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

### **III-1 -2-2. Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" . l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [19].

### **III-1 -2-3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [20]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [21].

### **III-1 -3. Méthodes chimiques**

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement.

Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

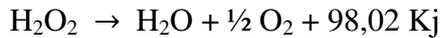
Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- $H_2O_2$ : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

### **III-1-3-1. traitement par le Peroxyde d'hydrogène**

#### **III-1-3-1-1. Formes chimiques et utilisations**

De formule  $H_2O_2$ , le peroxyde d'hydrogène (communément nommé eau oxygénée) est un composé métastable, qui en solution concentrée, se décompose facilement avec libération d'oxygène selon une réaction exothermique :



Le peroxyde d'hydrogène possède à la fois des propriétés oxydantes par exemple vis-à-vis d'ions iodure et des propriétés réductrices par exemple vis-à-vis des ions permanganate.

C'est un agent de blanchiment efficace. Il est utilisé comme antiseptique.

La concentration des solutions de peroxyde d'hydrogène est parfois indiquée en volumes ou en mol/l. Le peroxyde d'hydrogène possède un fort pouvoir oxydo-réducteur (caractère amphotère d'oxydo-réduction) et un caractère acide faible ( $pK_a = 11,6$ ).

Dans les eaux naturelles, ces caractéristiques lui confèrent la capacité à réagir sur la matrice minérale ou organique, selon un mécanisme d'action direct (par la molécule de peroxyde d'hydrogène) ou indirect (en faisant intervenir des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$  très réactifs et peu sélectifs, facilement initiés par différents procédés, dont la catalyse par des ions métalliques).

#### **III-1-3-1-2. Traitement de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène**

L'oxydation chimique est généralement réservée aux effluents contenant des composés qui sont toxiques, réfractaires ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes. Au cas contraire l'oxydation biologique serait la mieux adaptée et économiquement plus intéressante que l'oxydation.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant chimique qui a été utilisé pour traiter à la fois les eaux usées industrielles et urbaines.

Il a été utilisé pour oxyder les cyanures dans les rejets provenant des tanneries et des puits de gaz naturel.

Le peroxyde d'hydrogène a aussi été appliqué aux systèmes de traitement des rejets municipaux pour éliminer les composés organiques réfractaires.

Il est aussi efficace pour le contrôle de l'odeur et la corrosion des canalisations de collecte d'égouts et des systèmes de traitement.

Plusieurs études menées sur différents colorants ont montré l'efficacité de l'élimination de ces produits par le peroxyde d'hydrogène. La réaction du  $H_2O_2$  est catalysée par le sel ferreux

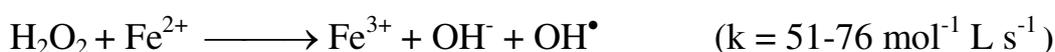
(Fe<sup>2+</sup>). Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en combinaison avec un sel ferreux est communément appelé le réactif de fenton.

Ce dernier qui a été décrit pour la première fois en 1894, joue le rôle d'un agent oxydant à travers la formation de radicaux hydroxyles libres.

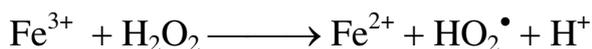
### III-1-3-1-3. Le mécanisme du Procédé Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. Il conduit donc à une source de radicaux hydroxyles. En 1894, Fenton est arrivé à décrire l'action du système fer-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme un oxydant puissant de l'acide tartrique [22].

Le mécanisme ainsi proposé par Haber et Weiss admet alors comme première étape de l'action du fer (II) sur le peroxyde d'hydrogène, la réaction suivante:

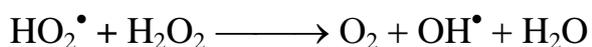


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de fenton réagissent très rapidement sur des colorants synthétiques pour conduire à leur minéralisation

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss ont observé qu'en présence d'un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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:



Une forte augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet négatif sur l'efficacité du procédé à cause du comportement consommateur des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup>.

Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO<sup>2+</sup>, formé d'après la réaction suivante : [18]



Une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le Tableau III-1. 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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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

**Tableau III-1 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [22].**

Réaction	k (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )
Initiation:	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	$k = 55 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
Catalyse : régénération du fer (II):	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^\bullet$	$2 \times 10^4$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \times 10^7$
Propagation:	
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	$5 \times 10^7$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^\bullet$	$1,6 \times 10^5$
$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{HO}_2$	$10^7 - 10^9$
$\text{ArH} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{ArHOH}^\bullet$	$10^8 - \times 10^{10}$
Inhibition:	
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$4,3 \times 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\bullet-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^7$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$

La réaction Fenton permet de générer des radicaux hydroxyles qui ont un potentiel d'oxydation ( $\text{OH}^\bullet / \text{H}_2\text{O}$ ) de 2,81V supérieure à la forme moléculaire du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ) qui est égale à 1,7 V.

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu acide utilisé (la concentration du catalyseur, le pH, la concentration initiale en polluant)

Le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement :

### **Effet du pH de milieu :**

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. 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. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxydes.

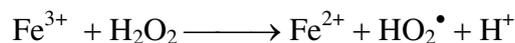
Pour comprendre mieux ces observations, il faut examiner les diagrammes de spéciation des espèces ferreuses et ferriques (Figure III-1)

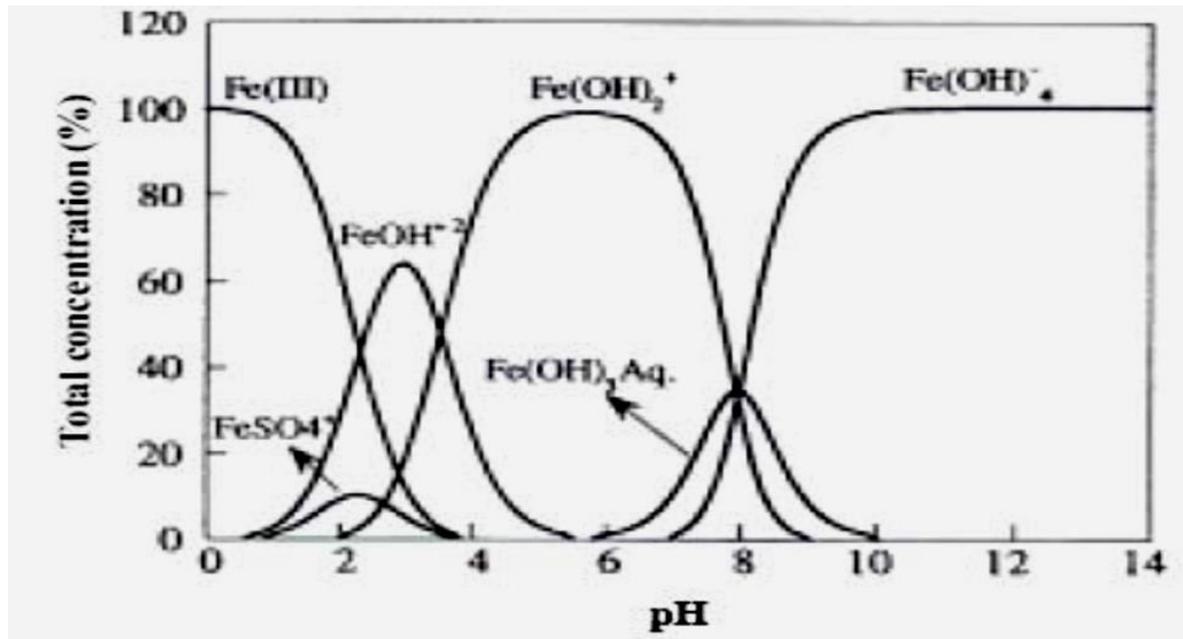
L'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes :

1. formation de complexes ferreux,
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des  $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :





**Figure III-1:** Spéciation des espèces de  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du pH à  $T=25\text{ °C}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=10^{-3}$  mol/L [23].

### B-Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  réagit avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  non seulement pour former les  $\text{OH}^\bullet$  mais aussi pour les consommer.

L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre  $\text{OH}^\bullet$



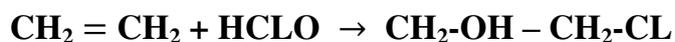
### C-Concentration initiale en polluant

Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une oxydation compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur.

#### III-1-3-2. traitement par l'hypochlorite de sodium

L'entité active résultant de la dissolution du chlore et de l'eau de javel dans l'eau à des valeurs du pH proches de 7 est essentiellement l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) et c'est sous cette forme que nous représentons cet oxydant dans les équations présentées dans cette partie.

Notons, qu'outre le pouvoir oxydant de l'acide hypochloreux, nous serons amenés à prendre en considération le caractère électrophile du chlore en particulier dans le cas de réaction sur des liaisons insaturée du type:



### III-1-3-2-1. Action du chlore sur les molécules organiques

Les alcools, aldéhydes, cétones et acides :

dans le tableau (III-2) nous avons présenté, pour différents composés, les demandes en chlore (C) exprimé en moles de chlore par mole de produit et le rendement de formation de chloroforme en pourcentage (R) en considérant qu' un rendement de 100% est obtenu quand une mole de produit conduit à la formation d'une mole de chloroforme. Ces résultats ont été obtenus en milieu tamponné (pH=7.0 ± 0.1) un rapport molaire chlore / produit =20 et un temps de contact de 15 heures. La concentration initiale en produit étant égale à 5.10<sup>-5</sup> ou 10<sup>-4</sup> mol /L

**Tableau III-2 : Action du chlore sur les alcools, les aldéhydes , les cétones et les acides[24].**

Composés	Formules	C (mol/l)	R %
Acide acétique	$CH_3 COOH$	0.1	0.1
Acide oxalique	$(COOH)_2$	0.3	0.1
Acide malonique	$HOOH-CH_2-COOH$	1.8	0.1
Acide succinique	$HOOH-CH_2-CH_2-COOH$	0.1	0.1
Acide malique	$HOOH-CHOH-CH_2-COOH$	0.75	0.1
Acide maléique	$HOOH-CH=CH-COOH$ ( <i>cis</i> )	0.1	0.1
Acide fumarique	$HOOH-CH=CH-COOH$ ( <i>trans</i> )	0.1	0.1
Acide citrique	$HOOH-CH_2-C(OH)-COOH-CH_2-COOH$	0.8	14.5
Acide glyoxalique	$HOOC-CHO$	1.1	0.1
Acide pyruvique	$CH_3-CO-COOH$	1	1.7
Ethanol	$CH_3-CH_2OH$	0.1	0.1
Acétone	$CH_3-CO-CH_3$	0.1	1.3
Acétylacétone	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	3	8.5
Propionaldéhyde	$CH_3-CH_2-CHO$	0.2	0.1
n Butyraldéhyde	$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	0.2	0.1

L'acide hypochloreux (HOCl) possède un potentiel oxydant plus élevé que l'ion hypochlorite (OCl<sup>-</sup>).

Le tableau III-3 nous donne la prédominance des deux composés en fonction du pH

**Tableau III-3 : le pourcentage d'acide hypochloreux [25].**

pH	HOCl %	OCl <sup>-</sup> %
5	99,8	0,2
6	97,8	2,2
7	81,3	18,7
7,5	50	50
8	30,3	69,7
9	4,2	95,8
10	0,4	99,6



CHPITRE IV

MATÉRIEL

ET

MÉTHODE

### IV-1-Introduction

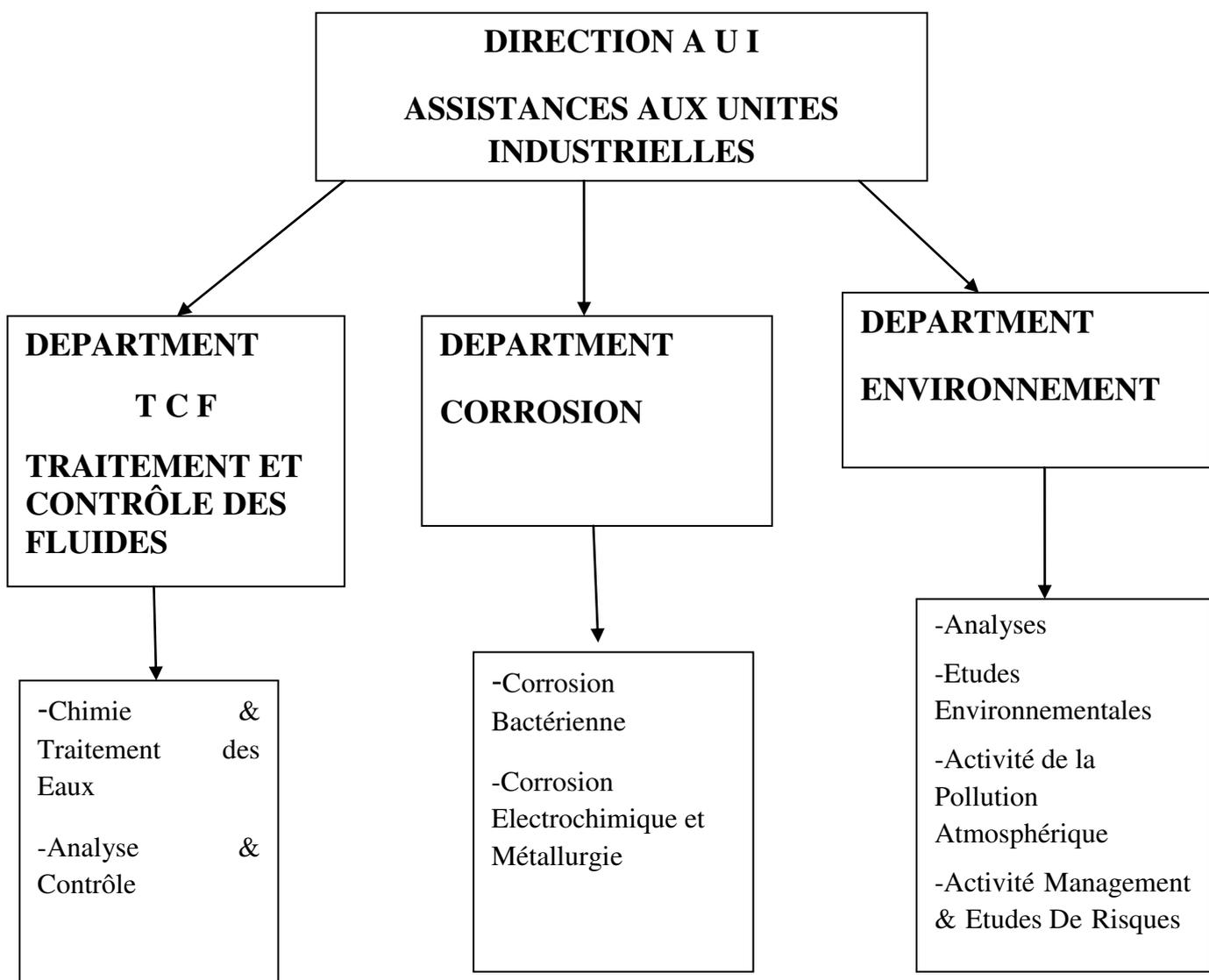
Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes Expérimentales et analytiques.

### IV-2-Matériel Et Méthodes

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

Nous présenterons en premier lieu, la technique du dosage du B.M, du peroxyde d'hydrogène et de l'hypochlorite de sodium et les réactifs utilisés pour l'oxydation du colorant.

### IV-3-Representation de l'organisme d'accueil CRD



#### IV-4-Colorant étudié

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

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

Caractéristique	Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium
Structure	
Formule moléculaire	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	7.22
Symbol	BM
Couleur	Bleu
$\lambda_{\max}$ (nm)	664

#### IV-5- Les produits utilisés

- ✓ L'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- ✓ Bleu du méthylène (BM)
- ✓ l'eau de javel 12°
- ✓ Sulfate de fer (ferreux) (FeSO<sub>4</sub>)

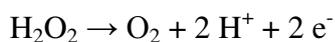
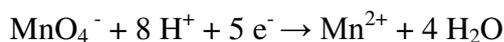
- ✓ Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.1N
- ✓ Hydroxyde de Sodium NaOH
- ✓ Sulfate de fer (ferrique) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

### IV-5-1-Dosage du peroxyde d'hydrogène

#### IV-5-1-1 Méthode manganométrique

##### *Principe*

Le permanganate de potassium est réduit par le peroxyde d'hydrogène :



Cette réaction peut faire l'objet d'un dosage volumétrique simple, le point d'équivalence correspondant à la disparition de la coloration violette du permanganate de potassium.

##### *Réactifs*

- acide sulfurique N,
- solution titrée de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) 0,1 N (soit 0,02 mol/L).

##### *Mode opératoire*

Dans une fiole conique de 250 ml, ajouter :

- environ 20 ml d'eau déionisée
- 1 ml d'acide sulfurique N,
- un volume VE (ml) d'échantillon à doser, généralement compris entre 1 ml et 200 ml.

Titrer avec la solution de permanganate de potassium 0,1 N jusqu'à décoloration.

Soit V KMnO<sub>4</sub> le volume de permanganate de potassium 0,1 N utilisé.

##### *Expression des résultats*

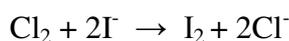
La concentration molaire en peroxyde d'hydrogène se calcule en utilisant la concentration molaire en permanganate de potassium (ici 0,02 mol/L), grâce à la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5[\text{KMnO}_4] \cdot \text{VKMnO}_4}{2 \text{VE}}$$

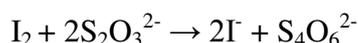
## IV-5-2-Dosage du chlore d'une eau de javel par méthode idométrique de Bunsen

### Principe

Le couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  possède un potentiel d'oxydoréduction supérieur au couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ , aussi le dichlore va agir, à un pH inférieur à 8. Sur l'iodure de potassium en excès, selon la réaction suivante :



Le diode formée est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium selon la réaction suivante :



L'indicateur de fin de réaction est l'emploi d'amidon ou un équivalent qui détecte des traces de diode dans le milieu réactionnel. Pour former du dichlore à partir de la solution d'hypochlorite de sodium, il faut au préalable de ces réactions, acidifier le milieu à un pH de 3-4. En effet, la réaction n'est pas stoechiométrique à pH neutre à cause de l'oxydation partielle du thiosulfate en sulfate, l'acide acétique est préféré a un acide fort pour ce dosage : en milieu fortement acide, d'autres ions oxydent les iodures (nitrites, iodates, calcium).

### Mode opératoire

Il est impératif pour éviter toute erreur de mesure, d'attacher un soin particulier à la propreté rigoureuse de la verrerie, de disposer d'eau sans demande en chlore. Pour le titrage d'une eau de javel diluée à environ 1 °chl., suivre le protocole suivant :

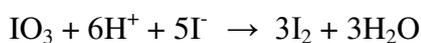
- dans un erlen, introduire :
- 10 ml de solution de  $\text{NaClO}$  à titrer ;
- 20 ml de solution de  $\text{KI}$  à  $100 \text{ g.L}^{-1}$  ;
- 15 goutte d'acide acétique glacial.
- doser par le thiosulfate de sodium à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à la coloration jaune pâle, puis ajouter de l'indicateur d'iode (empois d'amidon).
- verser le thiosulfate jusqu'à décoloration totale.

Pour des concentrations plus fortes en chlore, il faudra utiliser un thiosulfate de sodium de concentration plus élevée.

On peut réaliser un étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium par posée d'iodate de potassium. Pour cela :

- poser exactement environ 0.4 g d'iodate de potassium que l'on place dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter à 100 ml avec de l'eau désionisée ;
- dans un erlen, introduire 10 ml de la solution préparée +10 ml de KI à 10% +10 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- doser par le thiosulfate à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à décoloration en utilisant, en fin un indicateur d'iode.

L'équation de réaction est la suivante :



Le diode formé est dosé par le thiosulfate selon la réaction vue en 1.

#### IV-6-Matériel utilisé

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du B.M

- ✓ **La spectrophotométrie (UV-Visible)** de marque DR 1900

#### Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible)

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

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

$$A = \log (I_0/I)$$

Avec :

$I_0$  : intensité initiale de la lumière traversée ;

$I$  : intensité de la lumière transmise ;

$A$  : absorbance ;

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps du traitement



**Figure IV-2** : Spectrophotomètre DR 1900

### **pH –mètre**

Le matériel de mesure du pH se compose de :

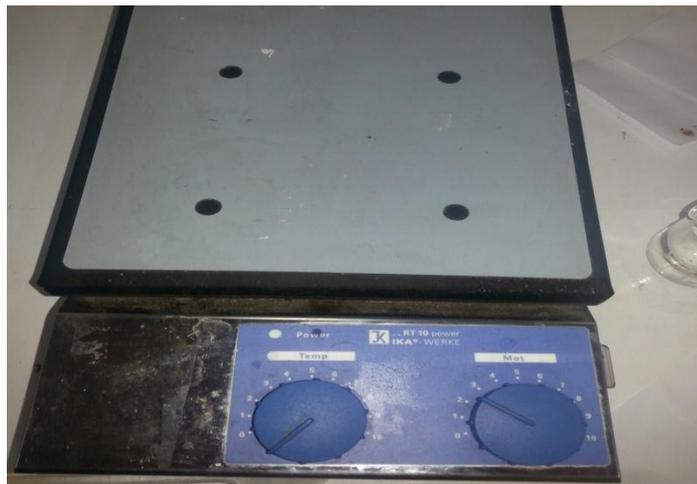
- Un pH mètre WTW 521 équipé d'une électrode combinée ;
- Un thermomètre intégré ;
- Un agitateur magnétique.



**Figure IV-3** :pH mètre WTW

✓ **Agitateur magnétique**

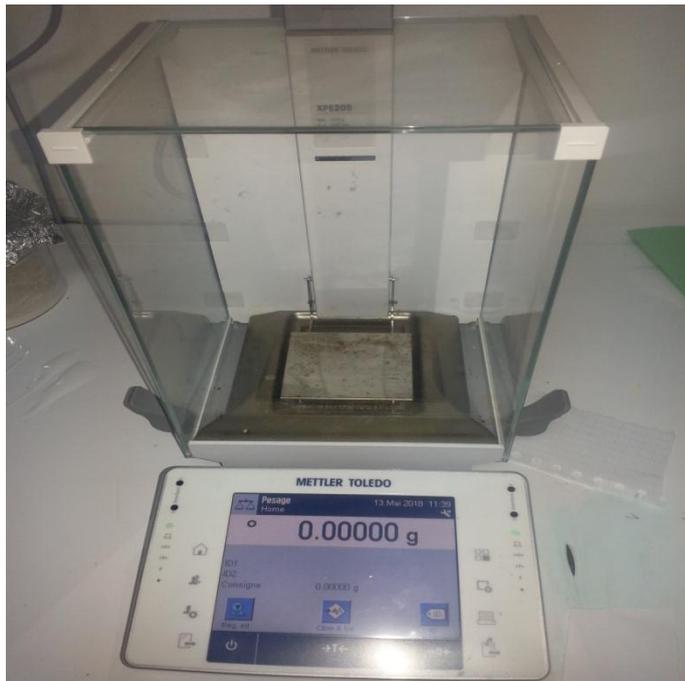
Agitateur magnétique de marque Kika werke RT10 power



**Figure IV-4** : agitateur magnétique Kika werke RT10 power

✓ **La balance**

Balance de haute précision (0.00000g) de marque Mettler Toledo.



**Figure IV-5** : Balance, Mettler Toledo

## ✓ DCO

### Principe de DCO

#### Définition

La dégradation des matières organiques (d'hydrates de carbone, de matières protéiques, d'acides aminés, de lipides et autres substances de réserves) déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. Cela se fait au détriment des organismes vivants et peut entraîner ainsi l'asphyxie du milieu. La pollution par les matières organiques est provoquée par les rejets industriels (industries chimiques, pétrolières, agro-alimentaires, ...) et les rejets des populations urbaines. L'importance de cette pollution dans un effluent peut être évaluée par la demande chimique en oxygène (DCO).

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée, afin de contrôler le fonctionnement d'une STEP et l'activité des microorganismes.



**Figure IV-6** : Appareil de DCO HACH

CHAPITRE V

RÉSULTATS

ET

DISCUSSION

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre on a étudié l'oxydation de bleu méthylène par le réactif de fanton (couple peroxyde dihydrogène – ions ferreux).

Pour que la réaction soit totale, le rapport stœchiométrique de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et en bleu méthylène doit être d'environ 51,5.

La réaction d'oxydation du BM par  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut s'écrire :



Nous avons réalisé cette étude en réaction discontinu à température ambiante,

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- Concentration du catalyseur ( $\text{FeSO}_4$ )
- pH
- Concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$

Nous avons également testé l'efficacité d'un autre catalyseur, l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  introduit sous forme  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Enfin on a étudié l'efficacité d'un autre oxydant (hypochlorite de sodium) avec l'utilisation du catalyseur  $\text{FeSO}_4$ .

### Courbe d'étalonnage du BM

La détermination de la concentration du bleu méthylène est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre de type HACH DR 1900. Le spectre d'absorption de BM présente un pic à longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ , c'est donc cette longueur d'onde qui sera utilisée pour faire les mesures par la suite.

La courbe d'étalonnage présentée sur la figure montre une bonne linéarité pour des concentrations en BM comprise entre 0 et 10 mg/l préparées à partir des dilutions d'une solution mère de 10 mg/l.

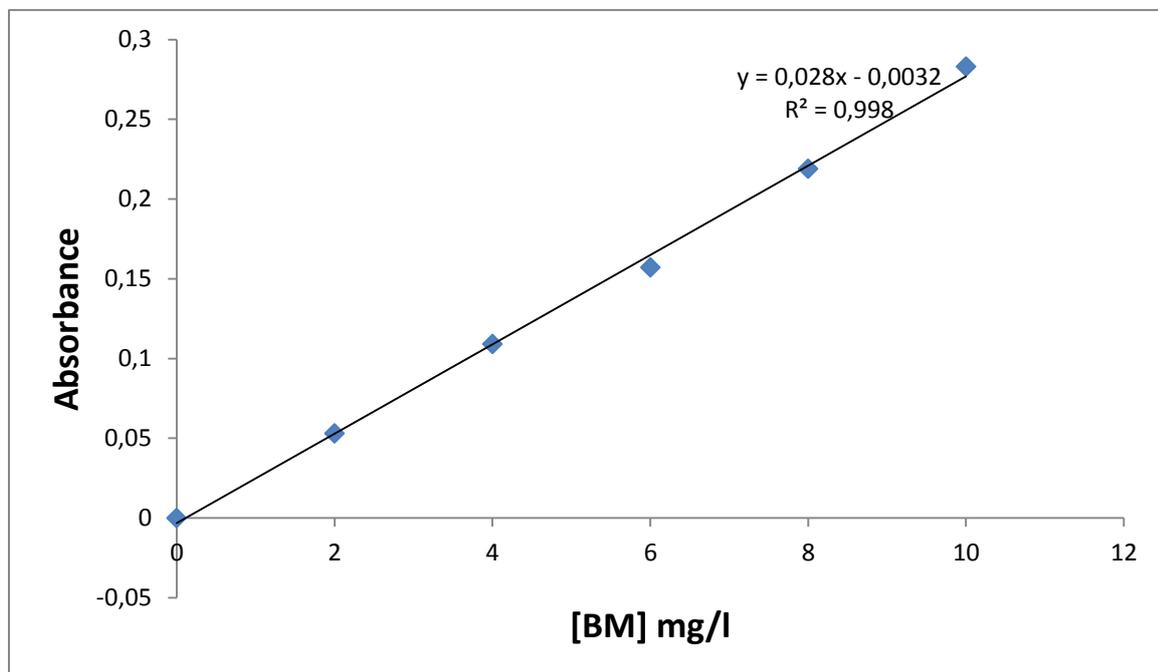


Fig. IV-2 : courbe d'étalonnage du BM.

## Prélèvements et analyses

Pour suivre l'évolution dans le temps de la réaction d'oxydation, nous procédons au prélèvement et à l'analyse d'échantillon, à des intervalles de temps bien définis.

Les analyses portent sur les paramètres suivants :

- La concentration du peroxyde d'hydrogène par la méthode manganométrique.
- La concentration de l'hypochlorite de sodium par la méthode Iodométrique de benzène
- Le contrôle du pH, avec sa correction à l'aide de l'acide sulfurique ou la soude.

## IV-1 : OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE

### IV-1-1 étude de l'influence de la concentration du catalyseur ( $\text{FeSO}_4$ )

Nous avons étudié l'influence de la concentration du catalyseur, dans les conditions opératoires suivantes :

- $[\text{BM}] = 100 \text{ mg/l}$
- $V_{\text{BM}} = 100 \text{ ml}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30,29 \text{ g/l}$
- $\text{pH} = 7.22$

Pour les concentrations en catalyseur, variant de 12,5 à 75 mg/l, les figures IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10, IV-11, IV-12 montrent l'évolution de la concentration de BM et de la concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du temps.

La figure IV-13, donne l'évolution du rendement d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$ .

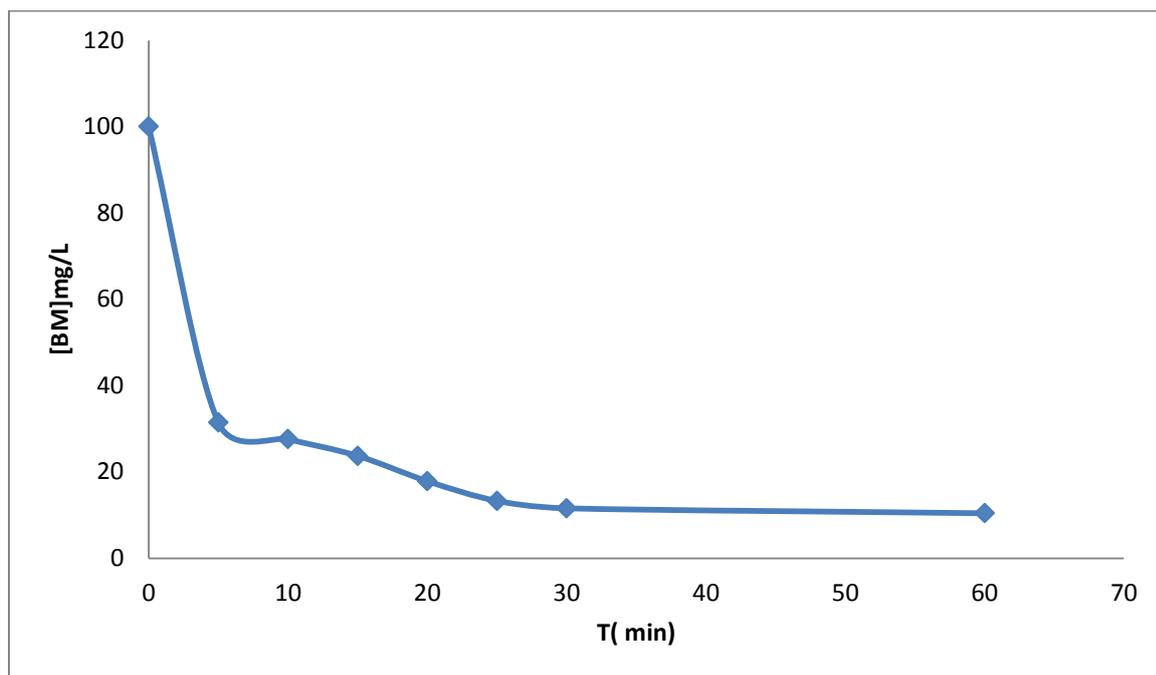
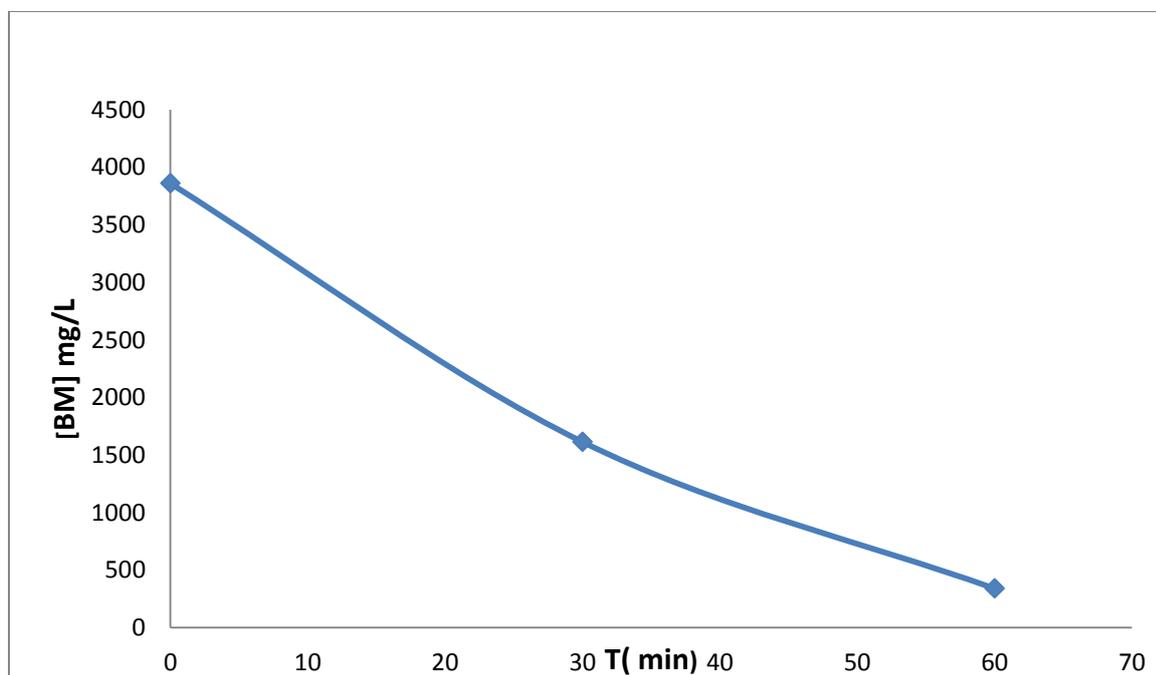
Ainsi pour ce dernier nous avons obtenu les résultats suivants :

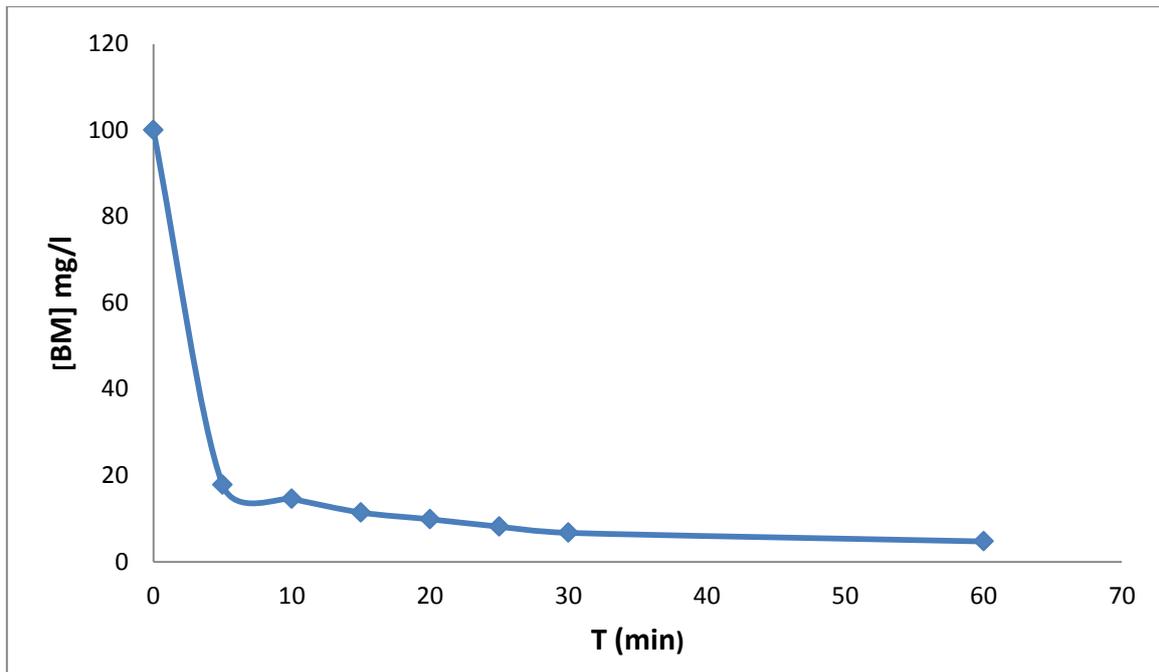
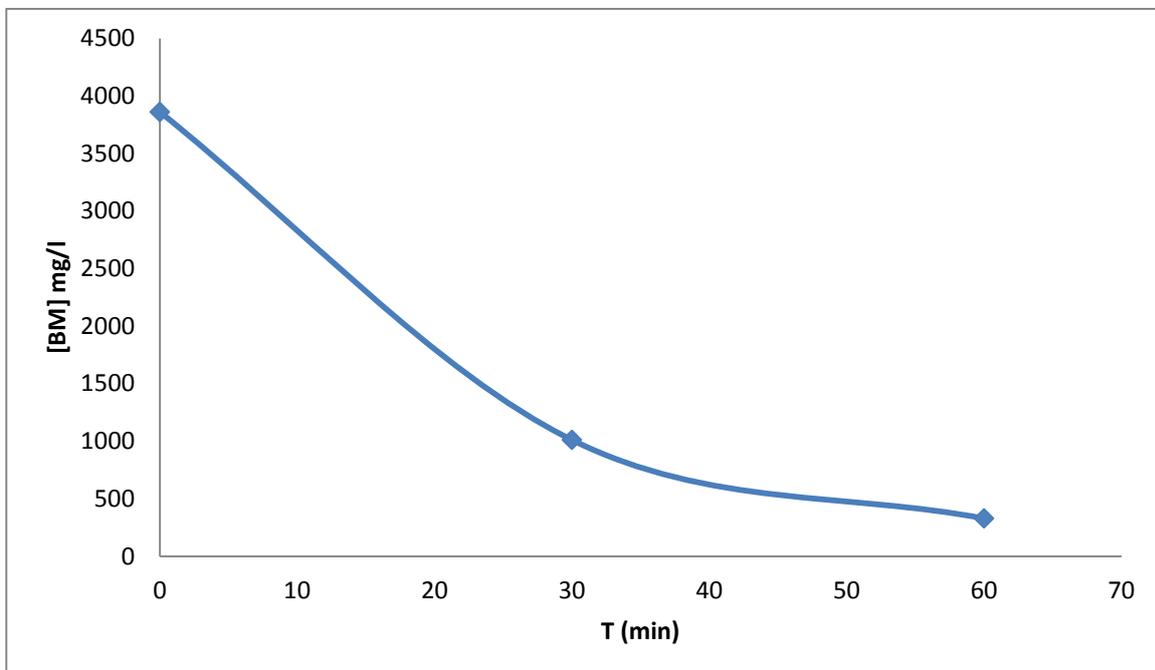
**Tableau IV-2 : L'évolution du rendement d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $Fe^{2+}$**

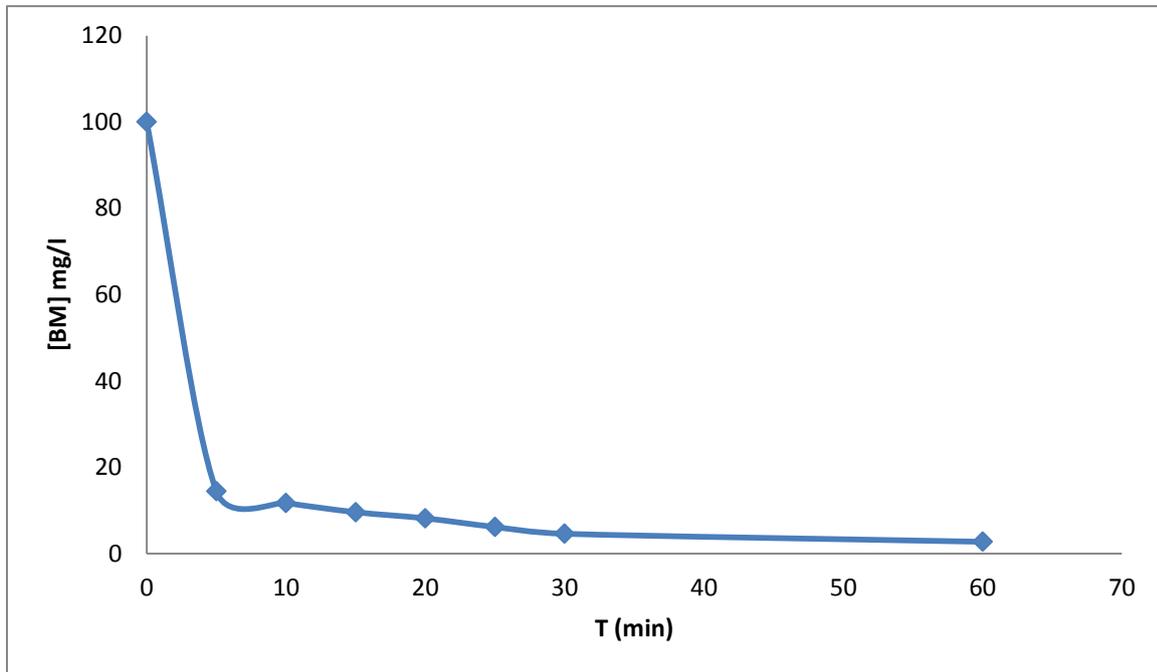
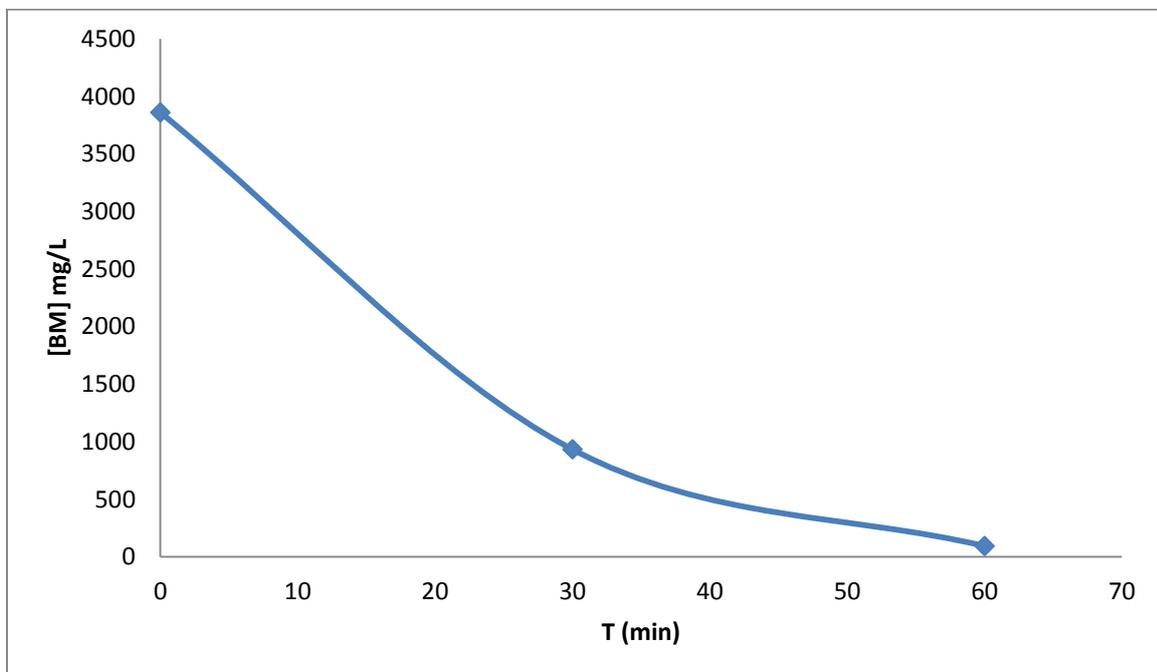
[Fe <sup>2+</sup> ] mg/l T(min)	R%				
	Sans catalyseur	[Fe <sup>2+</sup> ] 12,5 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 25 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 50 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 75 mg/l
15	76,29	88,58	90,43	93,29	95,29
30	88,43	93,29	95,43	98	98,29
60	90,15	95,29	97,29	98,72	99,29

**Tableau IV-3 : L'évolution du rendement d'élimination de la DCO pour les différentes concentrations du catalyseur  $Fe^{2+}$**

[Fe <sup>2+</sup> ] mg/l T(min)	R%				
	Sans catalyseur	[Fe <sup>2+</sup> ] 12,5 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 25 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 50 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 75 mg/l
30	58,18	73,83	75,58	90,93	92,95
60	91,19	91,50	97	98,34	99,17

**1.1) Sans catalyseur****Fig. IV-3: l'évolution de la [BM] en fonction du temps (sans catalyseur)****1.2) DCO sans catalyseur****Fig. IV-4: l'évolution de la DCO en fonction du temps (sans catalyseur)**

**2.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 12.5 \text{ mg/l}$** **Fig. IV-5: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (12,5 mg/l)****2.2) DCO  $[\text{Fe}^{2+}] = 12.5 \text{ mg/l}$** **Fig. IV-6: L'évolution de la DCO en fonction du temps (12,5 mg/l)**

**3.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$** **Fig. IV-7: L'évolution de la [BM] en fonction du temps(25 mg/l)****3.2) DCO  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$** **Fig. IV-8: L'évolution de la DCO en fonction du temps (25 mg/l)**

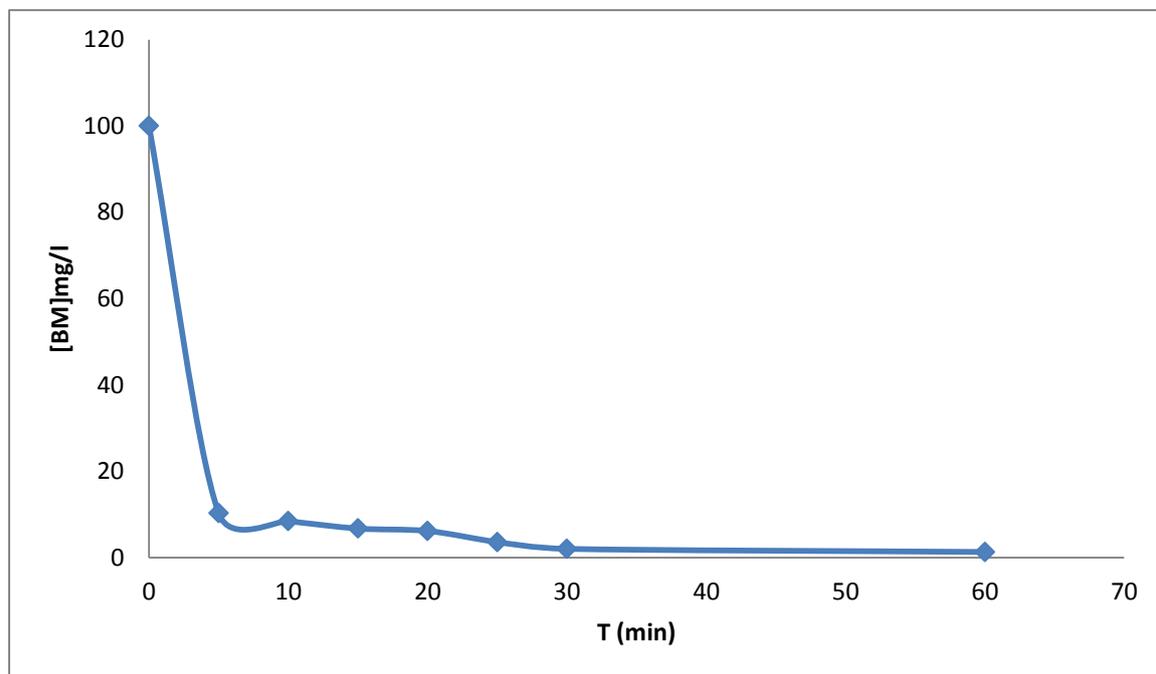
4.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-9: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l)

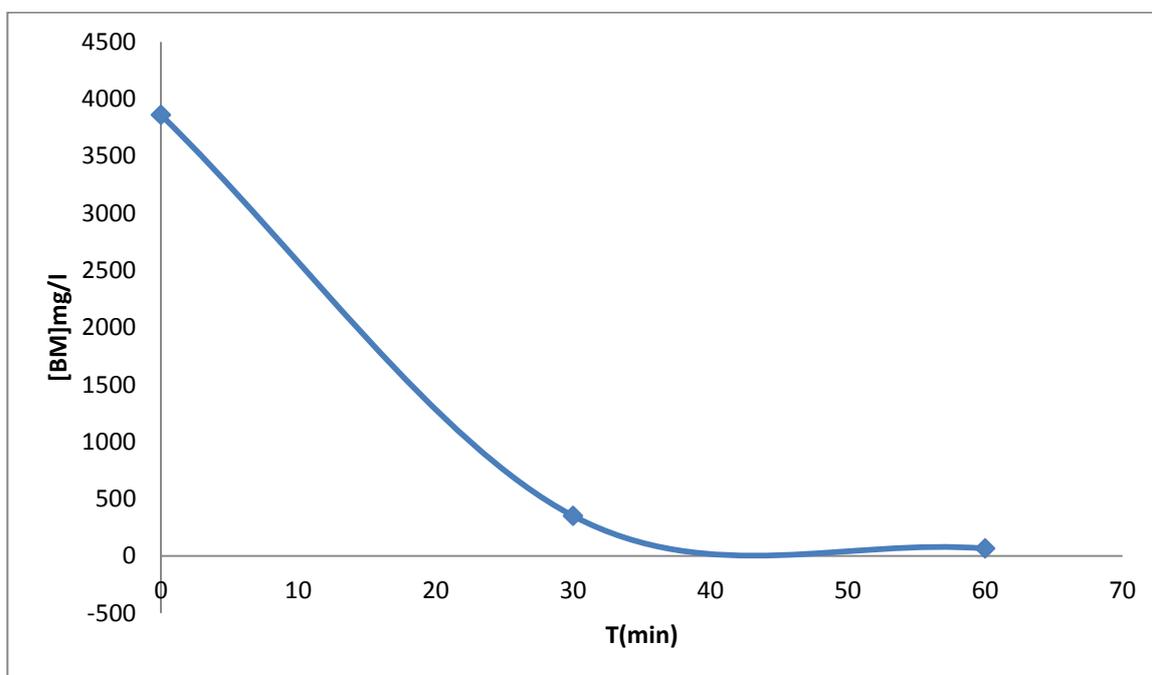
4.2) DCO  $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-10: L'évolution de la DCO en fonction du temps (50 mg/l)

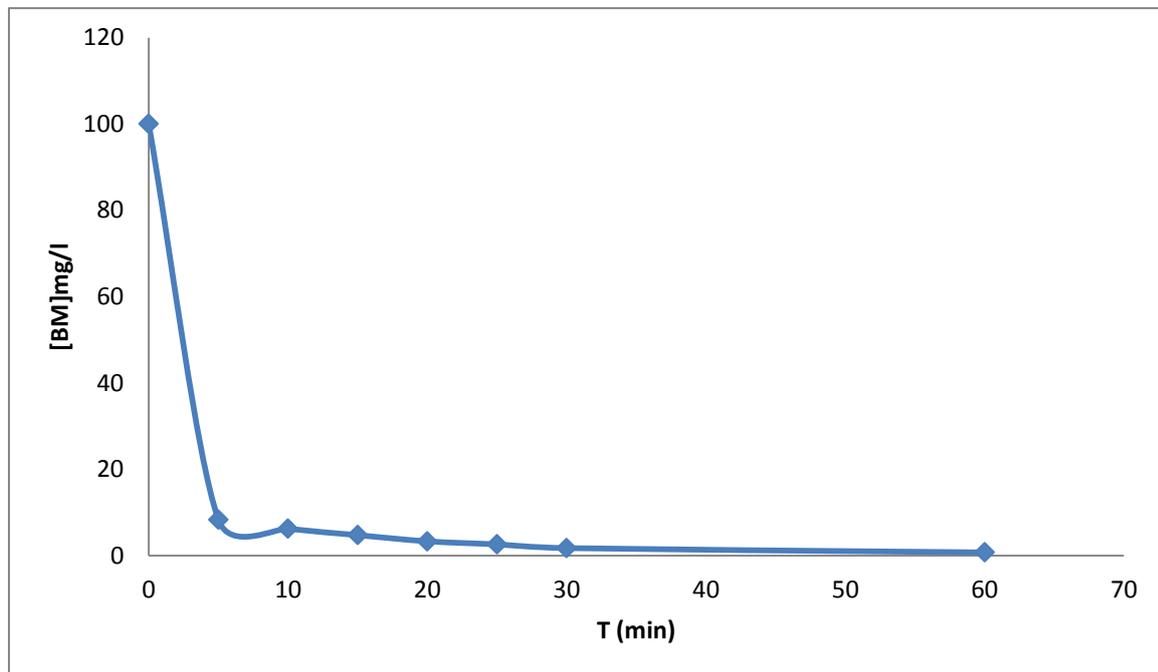
5.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-11: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (75 mg/l)

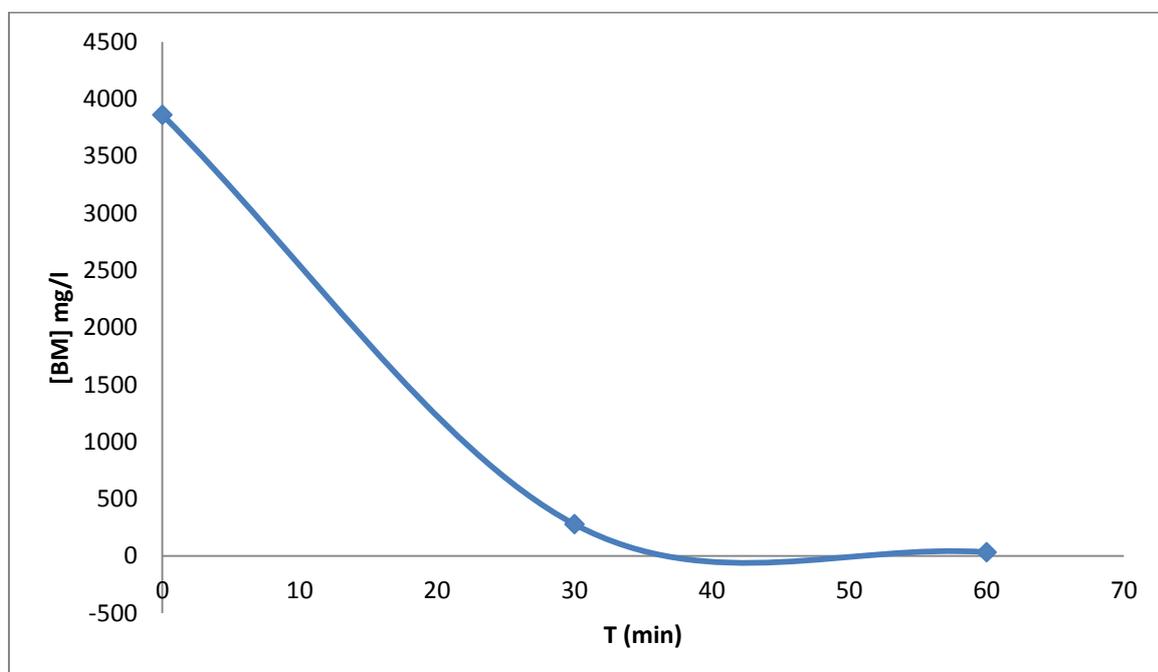
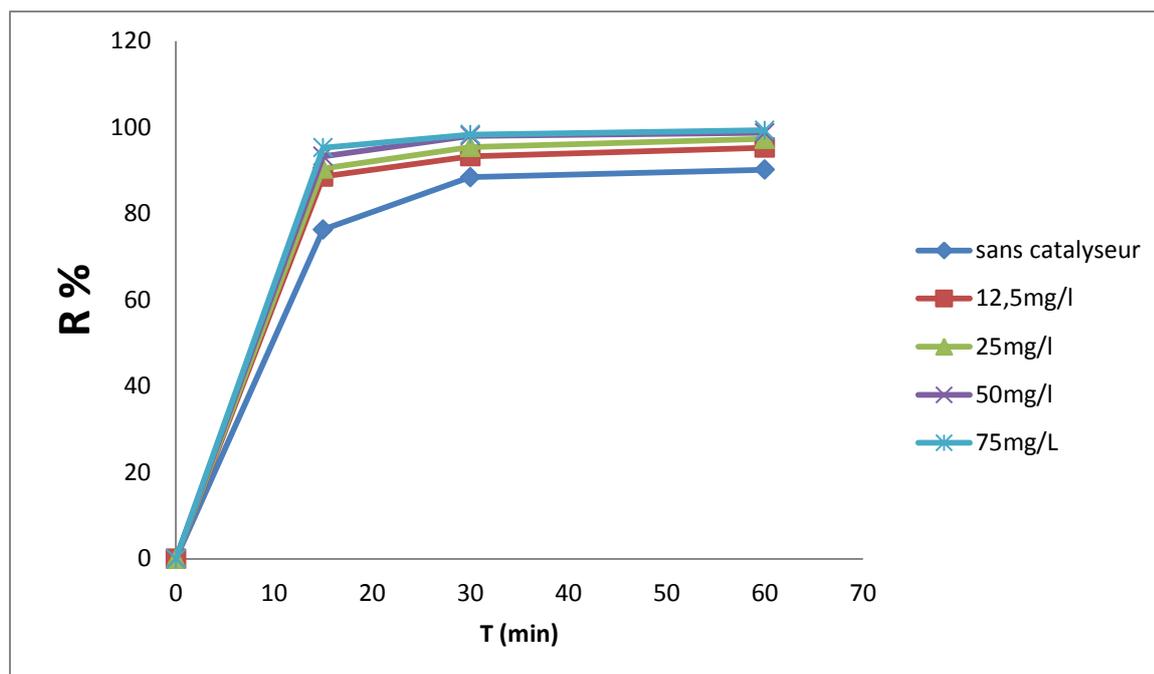
5.2)  $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-12: L'évolution de la DCO en fonction du temps (75 mg/l)



**Fig. IV-13: L'évolution du rendement d'élimination de [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $Fe^{2+}$**

### Interprétation :

On remarque à partir de ces graphes et ce tableau que l'augmentation de la concentration en catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation.

En effet le rendement de dépollution obtenu avec 50mg/l de catalyseur après seulement 60 minutes de contact est de 98% est très élevée et presque aussi importante que celle de 75mg/l de catalyseur qui de 99%.

Il est donc préférable, dans un but économique d'utiliser moins de catalyseur 50 mg/l.

On remarque à partir du tableau que les rendements d'élimination de la DCO sont très élevés entre 75,58 et 92,95 % pour un temps de contact de 30 minutes et atteint des rendements entre 97 et 99,17 pour un temps d'oxydation d'une 1heure.

Pour un temps de réaction de 30 minutes on constate une valeur minimale de la DCO de 277 mg/l d'O<sub>2</sub> pour une concentration de catalyseur de 75 mg/l reste supérieure à la norme algérienne qui est de 250 mg/l d'O<sub>2</sub>.

Nous remarquons que dans le cas d'un temps d'oxydation d'une heure toutes les valeurs de DCO respectent la norme algérienne.

#### IV-1-2. Etude de l'Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de pH, dans les conditions opératoires suivantes :

- [BM]=100 mg/l
- [Fe<sup>2+</sup>]=50mg/l
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 30,26g/l

Les figures IV-14, IV-15, IV-16, IV-17, IV-18, IV-19 donnent l'évolution de la concentration de BM et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction du temps pour des valeurs du pH de 2, 5 et 7.

La figure IV-20 donne l'évolution du rendement d'élimination de la concentration de [BM] en fonction du temps pour les différents pH.

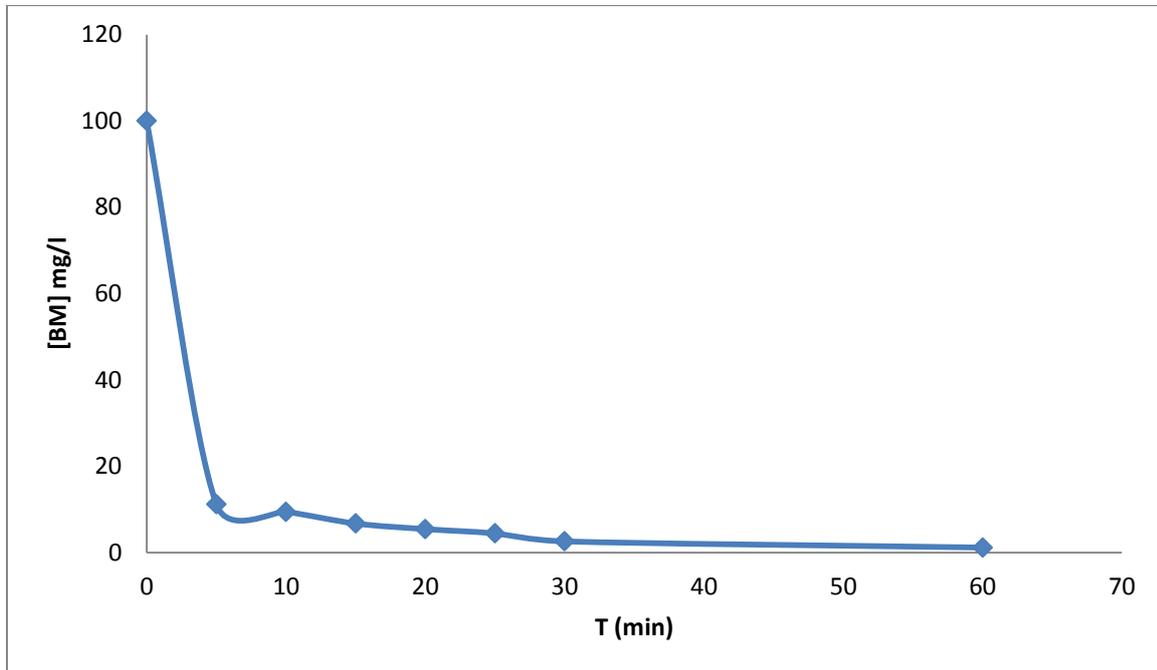
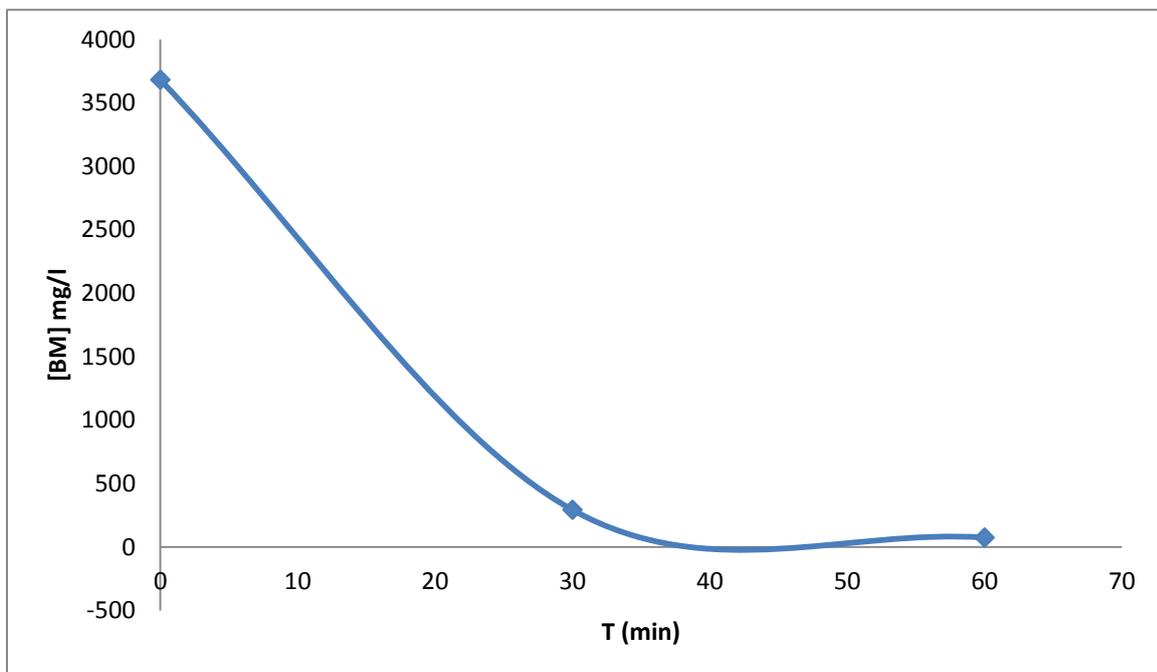
Les valeurs des rendements d'élimination de la concentration de [BM] en fonction du temps, sont rassemblées dans le tableau IV-4 .

**Tableau IV-4 : L'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents pH**

PH	2			5			7		
T(min)	15	30	60	15	30	60	15	30	60
R%	93,29	97,43	98,86	88,15	89,43	89,72	79	80,86	81,81

**Tableau IV-5 : L'évolution du rendement (DCO) en fonction du temps pour les différents pH**

PH	2		5		7	
T(min)	30	60	30	60	30	60
DCO mg/l	292	74	522	132	617	342
R%	92,24	98,08	86,64	96,58	84,01	91,13

**1.1) pH = 2****Fig. IV-14: L'évolution de la [BM] en fonction du temps****1.2) DCO pH=2****Fig. IV-15: L'évolution de la DCO en fonction du temps**

### 2.1) pH=5

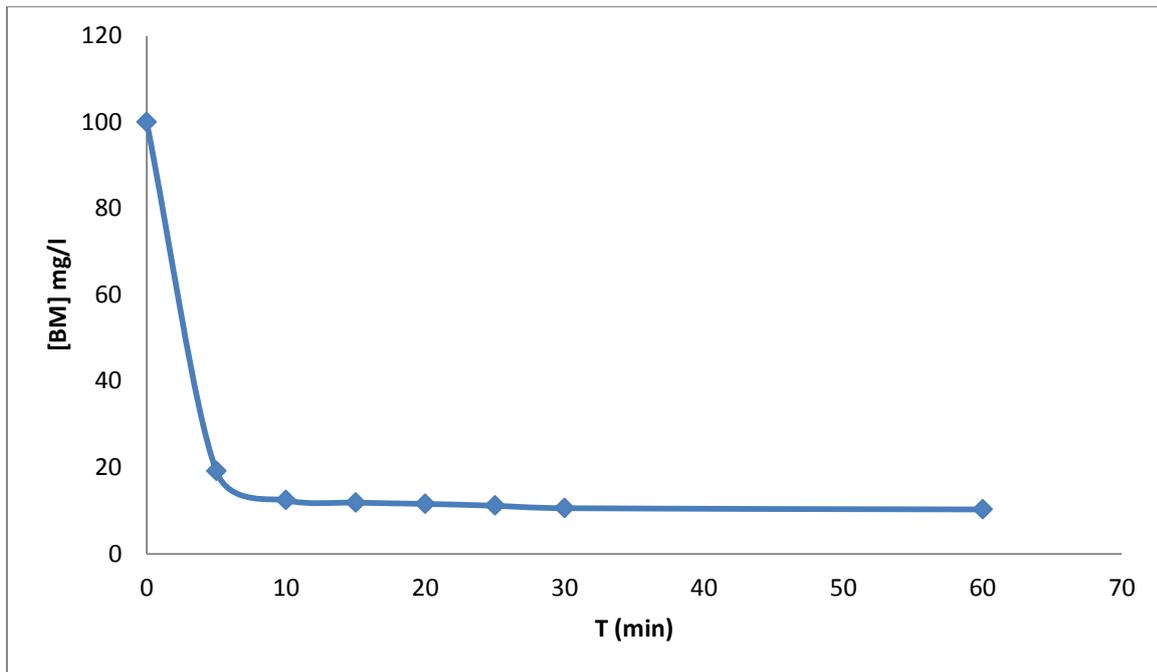


Fig. IV-16: L'évolution de la [BM] en fonction du temps

### 2.2) DCO pH=5

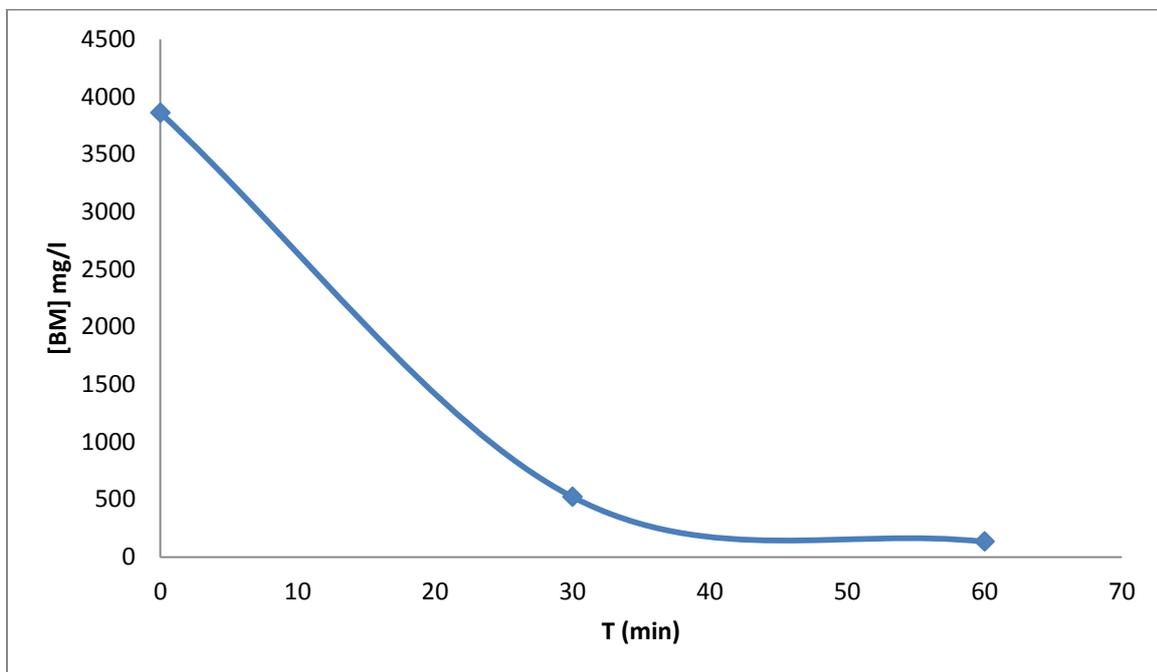


Fig. IV-17: L'évolution de la DCO en fonction du temps

### 3.1) pH=7

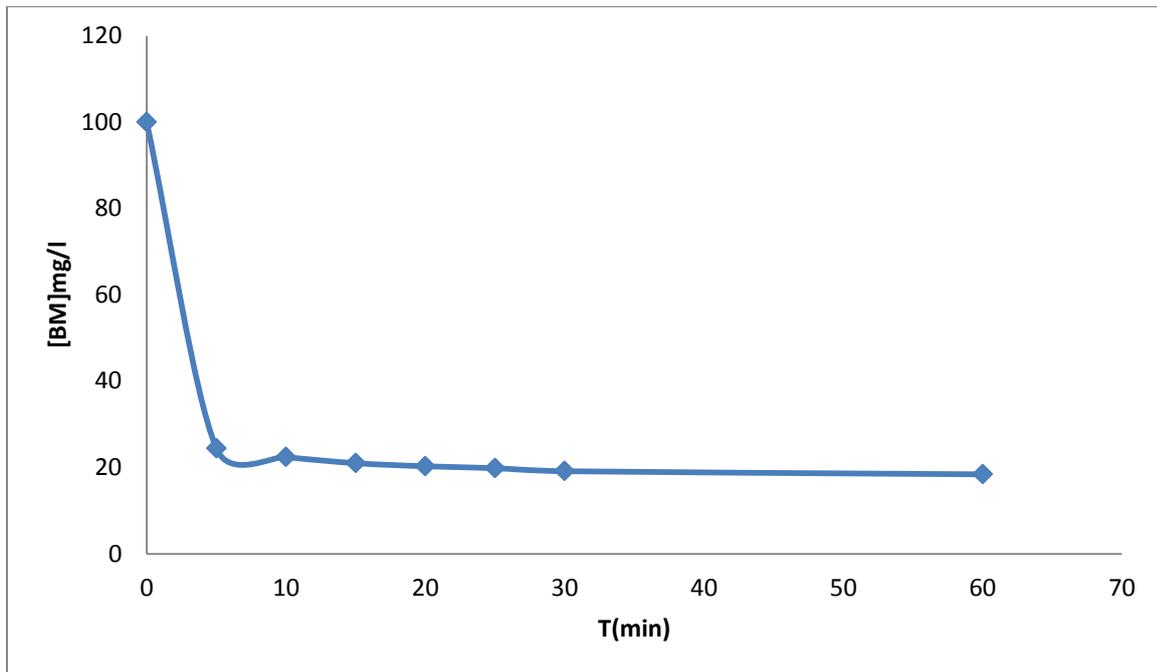


Fig IV-18: L'évolution de la [BM] en fonction du temps

### 3.2) DCO pH=7

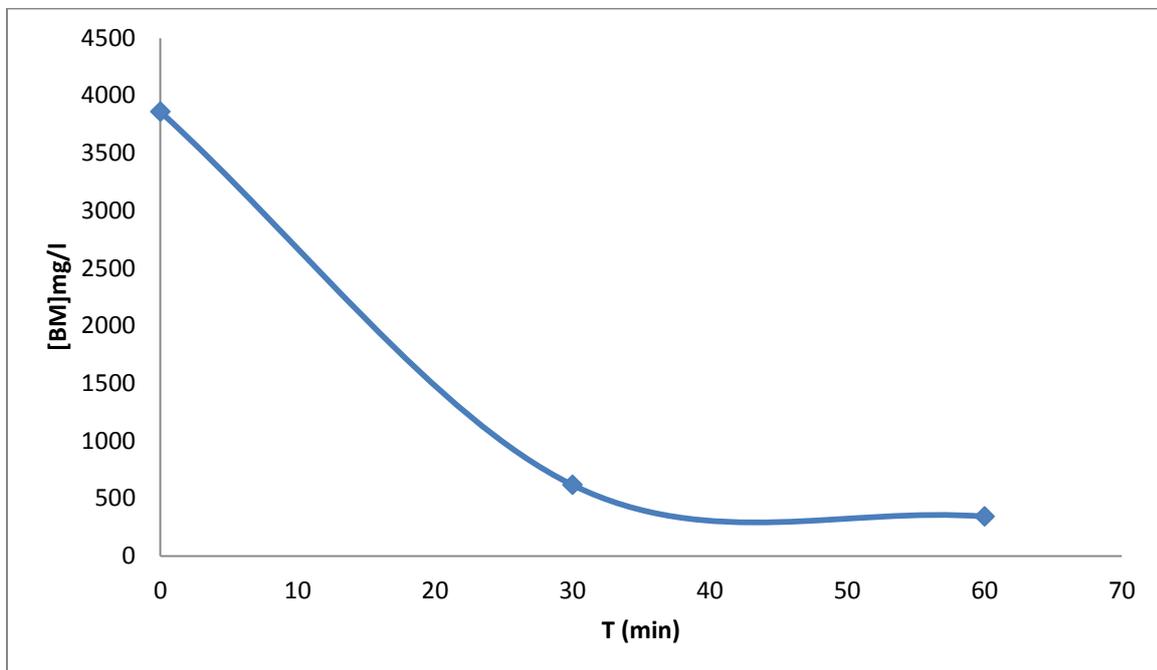
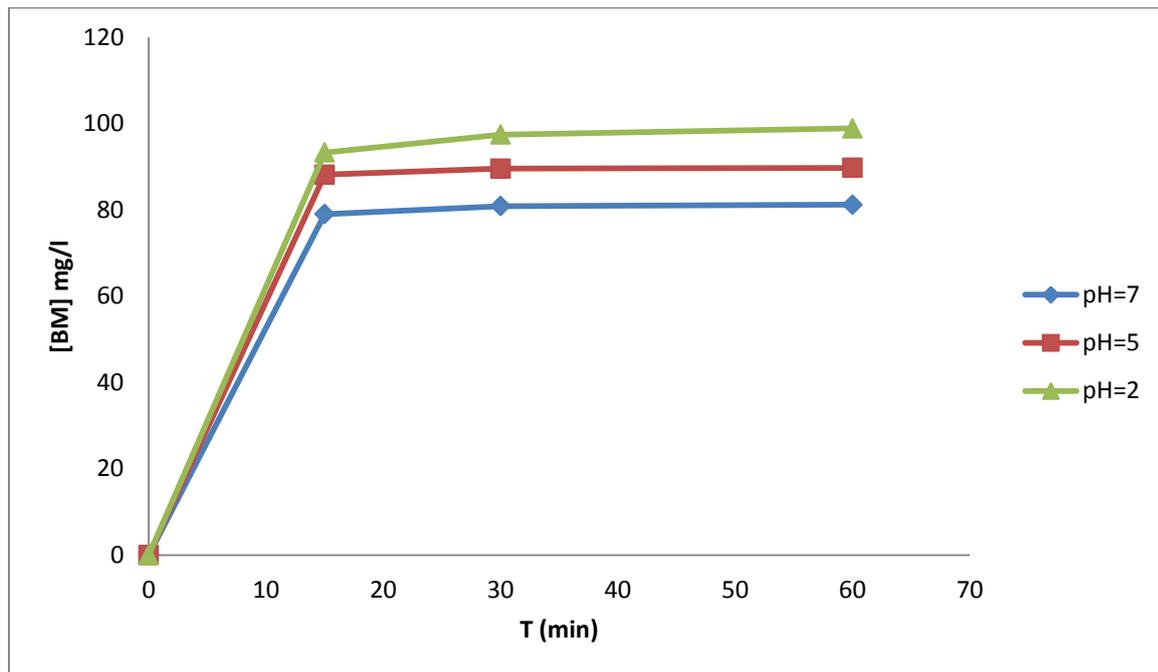


Fig IV-19: L'évolution de la DCO en fonction du temps



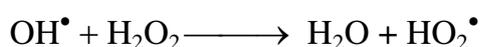
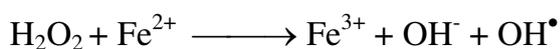
**Fig. IV-20: L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différents pH**

### Interprétation :

Nous remarquons à partir des graphes et du tableau, que le meilleur pH est celui égale à 2, ou on constate après 60 minutes un rendement d'élimination du BM de 98,86 % et qui est 89,72 % et 81,81% respectivement pour le pH de 5 et 7.

Le suivi de l'élimination de la DCO est similaire à celui de l'élimination du BM, qui est de 98,04% pour un pH égal à 2 et 96,58 et 91,13 % pour respectivement le pH de 5 et de 7.

Donc la dégradation est plus rapide pour un pH acide ce qui implique que le pH du milieu réactionnel joue un rôle important dans la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ).



**IV-1-3 étude de l'influence de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Dans cette étude, on se propose de voir le rendement de dépollution, si on travaille à une concentration inférieure et supérieure à la concentration initiale.

Nous avons étudié l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la condition opératoire suivante :

[BM]=100mg/l

pH=2

[Fe<sup>2+</sup>]=50mg/l

Les figures IV-21, IV-22, IV-23, IV-24, IV-25, IV-26, IV-27 donnent l'évolution de la concentration de [BM] et du [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] en fonction du temps pour des concentrations suivantes :

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=15,13 g/l . 45,39 g/l . 60,52 g/l

La figure IV-27 donne l'évolution des rendements d'élimination de la concentration de BM en fonction du temps.

Les rendements d'élimination de la concentration de [BM] en fonction des concentrations sont rassemblés sur le tableau suivant :

**Tableau IV-6 : L'évolution de rendement d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] g/l	15,13			45,39			60,52		
T(min)	15	30	60	15	30	60	15	30	60
R%	80	85,58	86,58	85,15	91,86	93,29	95,29	97,43	98

**Tableau IV-7 : L'évolution de rendement d'élimination de la DCO en fonction du temps pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]mg/l	15,13		45,39		60,52	
T(min)	30	60	30	60	30	60
DCO mg/l	1442	1036	739	358	579	160
R%	62,38	73,16	80,85	90,72	85	95,85

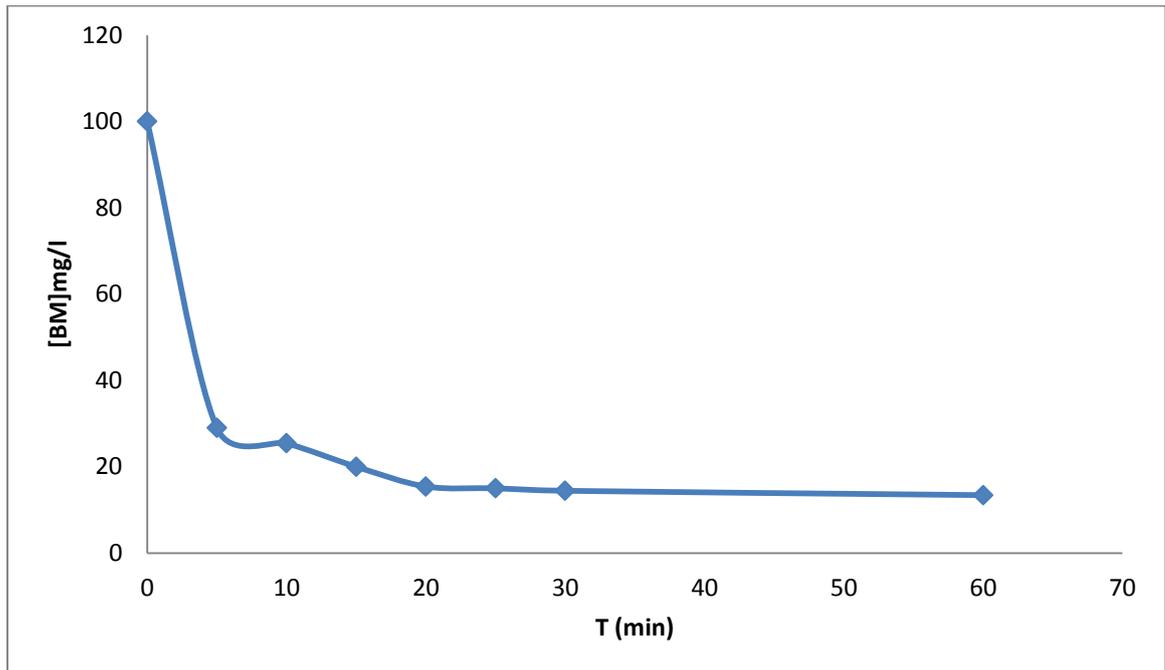
1.1)  $[H_2O_2]=15,13g/l$ 

Fig. IV-21: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (15,13g/l)

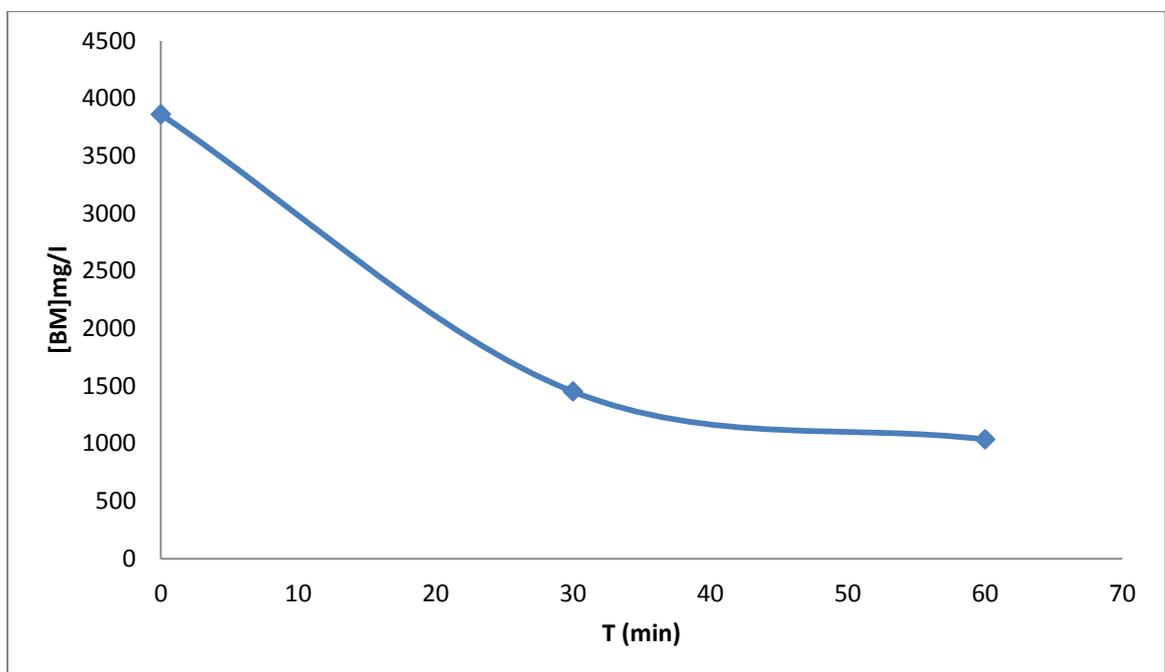
1.2) DCO  $[H_2O_2]=15,13g/l$ 

Fig. IV-22: L'évolution de la DCO en fonction du temps (15,13g/l)

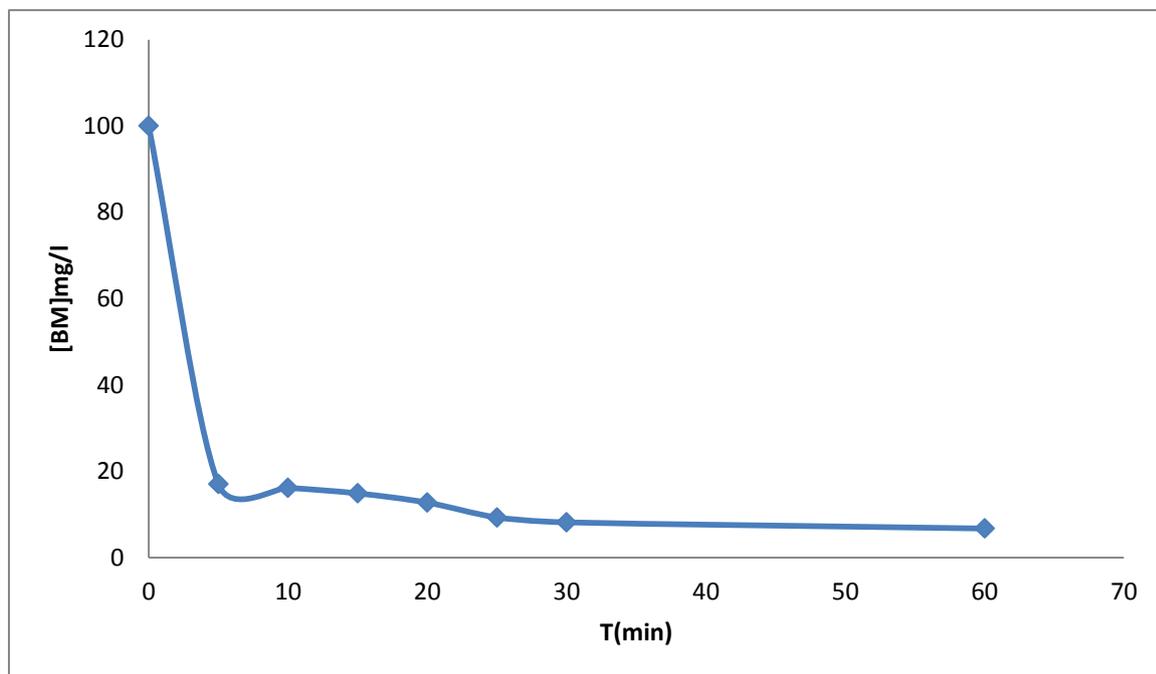
2.1)  $[H_2O_2]=45,39g/l$ 

Fig. IV-23: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (45,39g/l)

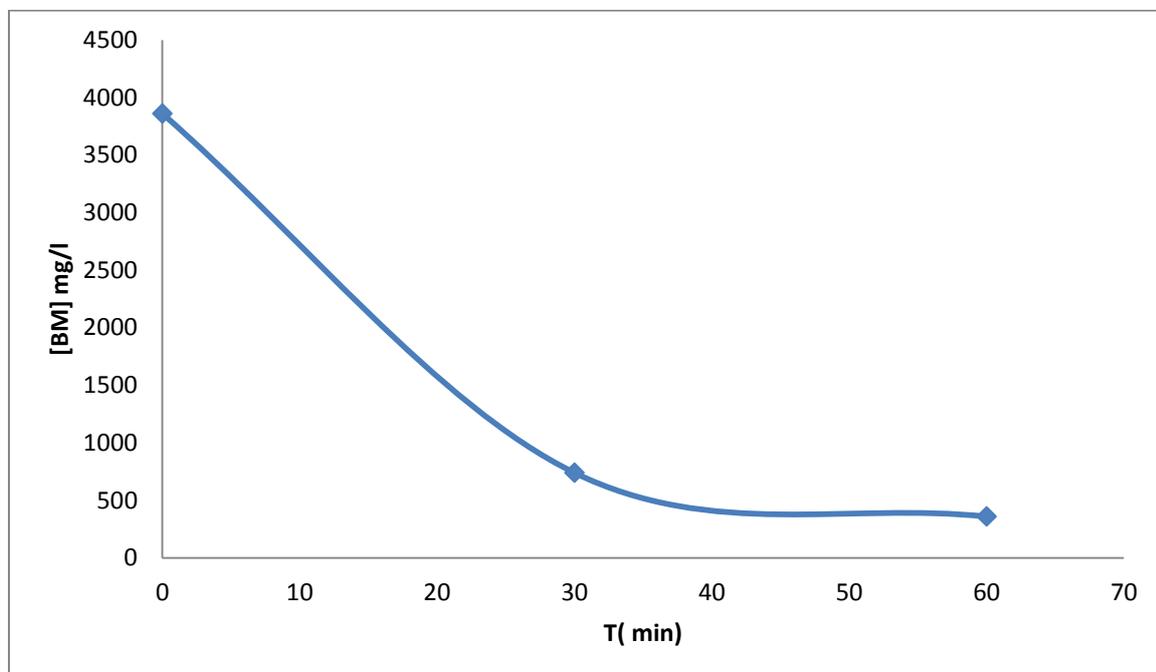
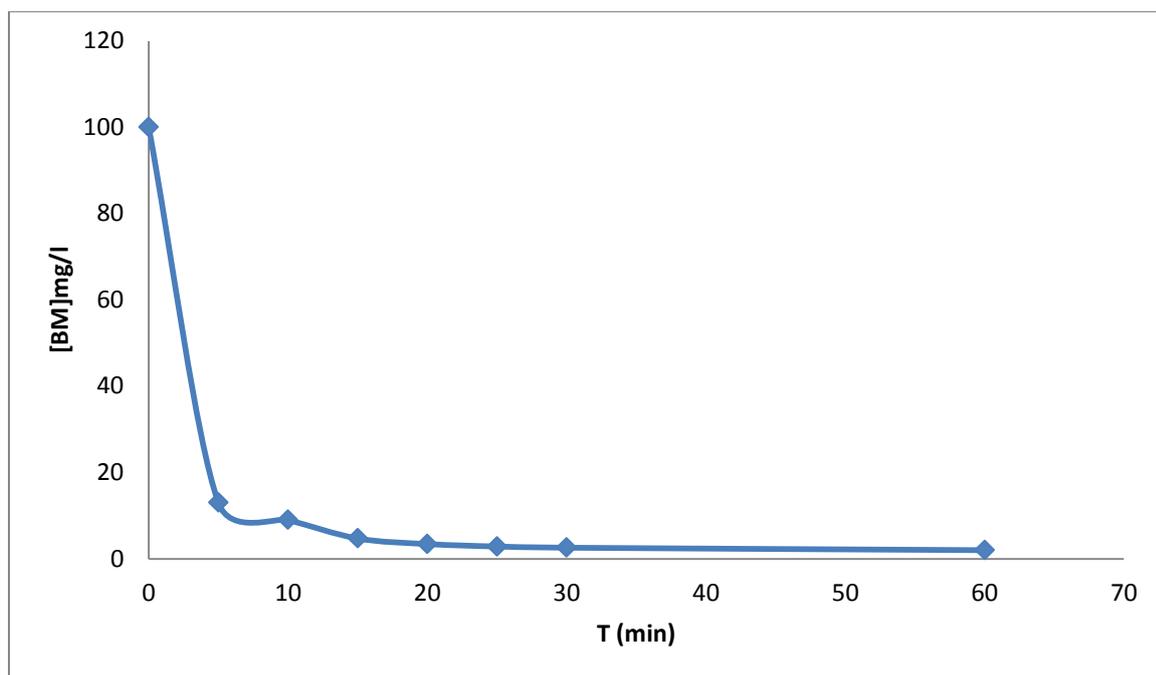
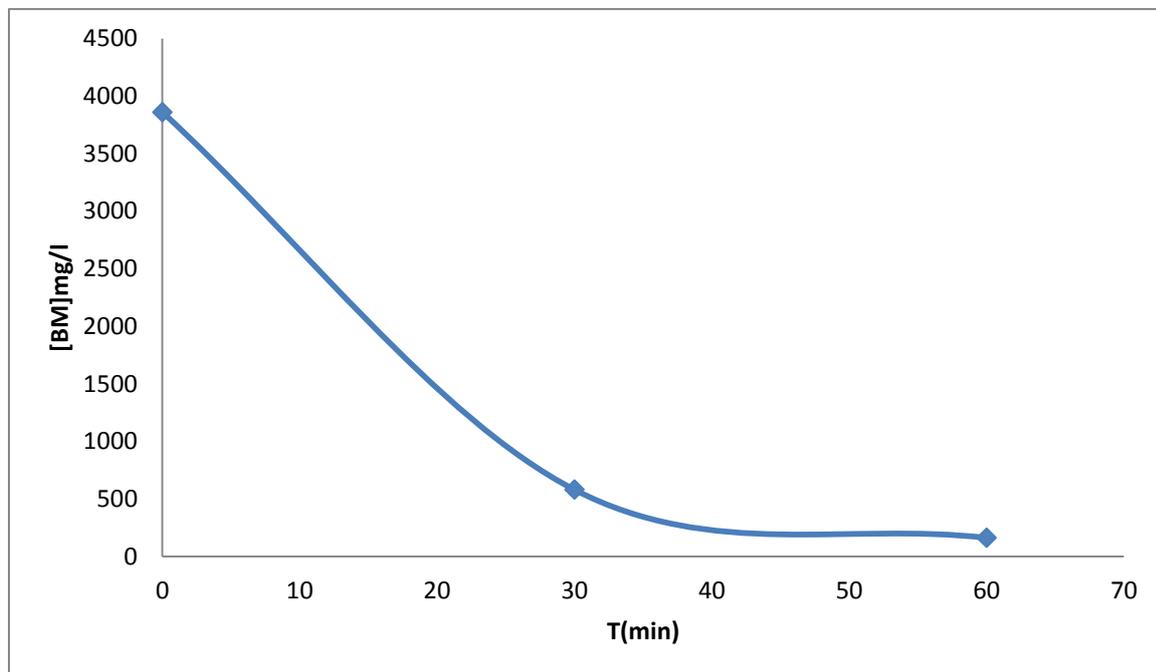
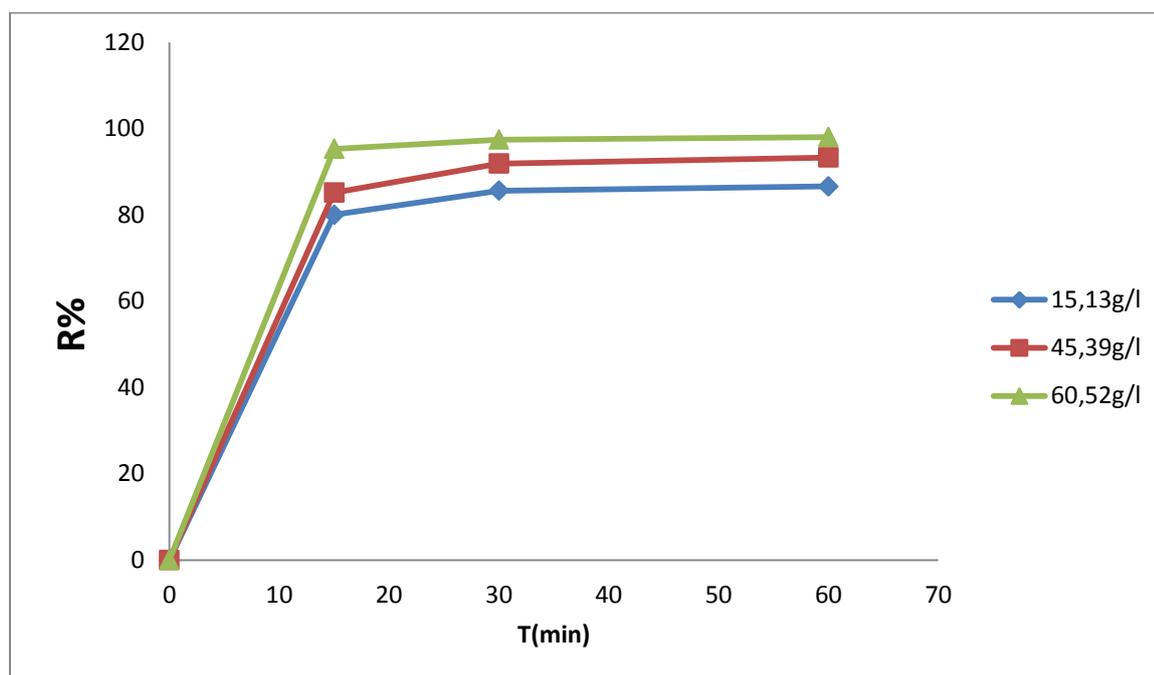
2.2) DCO  $[H_2O_2]=45,39g/l$ 

Fig. IV-24: L'évolution de la DCO en fonction du temps (45,39g/l)

**3.1)  $[H_2O_2]=60,52g/l$** **Fig. IV-25: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (60,52g/l)****3.2) DCO  $[H_2O_2]=60,52g/l$** **Fig. IV-26: L'évolution de la DCO en fonction du temps (60,52g/l)**



**Fig. IV-27: l'évolution de rendement d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### Interprétation

On remarque à partir de ces graphes et de ce tableau que le rendement d'élimination du BM augmente avec le temps ainsi qu'avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

En effet le rendement d'élimination qui n'était que de 86,58% pour une concentration de peroxyde d'hydrogène de 15,13g/l et croit respectivement à 93,29 % pour une concentration de 45,39 g/l et 98% pour une concentration de 60,52g/l après 60 minutes de la réaction.

Donc la dégradation est améliorée par l'augmentation de la concentration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> car l'augmentation graduelle de celui-ci permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant.

On a le même constat pour le rendement d'élimination de la DCO qui augmente avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène, qui atteint un rendement de 95,85 % pour un temps de réaction de 60 minutes.

#### IV-1 -4 : Efficacité d'oxydation du BM en présence des ions $\text{Fe}^{3+}$

Dans ce paragraphe, on s'intéressera à l'oxydation du BM par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un autre catalyseur : les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Nous avons étudié l'influence de la concentration du catalyseur, dans les conditions opératoires suivantes :

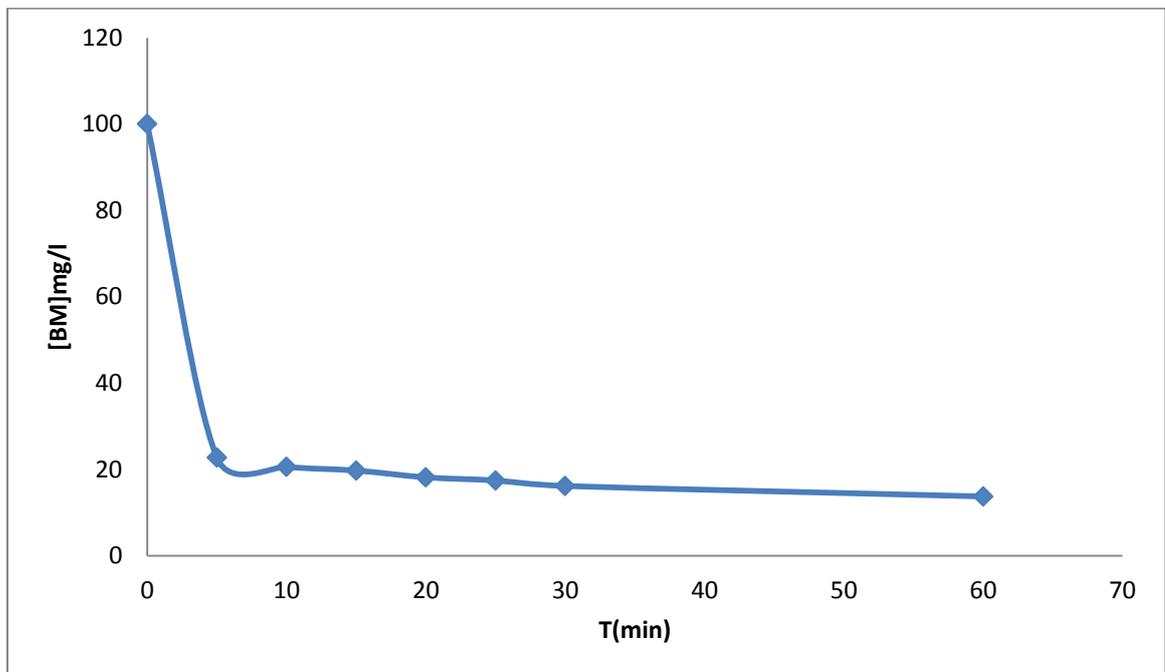
- $[\text{BM}] = 100\text{mg/l}$
- $\text{pH} = 7.22$
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30,26\text{g/l}$
- $[\text{Fe}^{3+}] = 50\text{ mg/l}$

La figure IV-28, donne l'évolution de rendement d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différentes concentration de catalyseur  $\text{Fe}^{3+}$ .

- Ainsi pour ce dernier nous avons obtenu les résultats suivants :

$\text{T}(\text{min})$ \diagdown	$[\text{Fe}^{3+}]$ mg/l	R %	R % (DCO)
15		80,29	/
30		83,86	/
60		86,29	91,88

- **Tableau IV-5 : l'évolution de rendement d'élimination du [BM] et de la DCO en fonction du temps pour une concentration de catalyseur  $\text{Fe}^{3+}$  égale à 50 mg/l**

**1.1)[Fe<sup>3+</sup>] = 50 mg/l**

**Fig. IV28: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l)**

**Interprétation**

On remarque aussi que le rendement de dépollution obtenu en utilisant les ions Fe<sup>3+</sup> comme catalyseurs est inférieur à celui obtenu avec les ions Fe<sup>2+</sup>.

En effet pour le Fe<sup>3+</sup>, le meilleur rendement d'élimination du BM, après 60 min de réaction d'oxydation par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, n'est que de 86,29 % alors qu'il est de l'ordre de 98,72 % dans le cas du Fe<sup>2+</sup>.

D'après le tableau précédent nous remarquons le même constat pour l'élimination de la DCO qui est de 91% dans le cas de l'utilisation du fer ferrique, et de 98 % dans le cas du fer ferreux.

On peut conclure donc que lors de l'utilisation des ions de fer comme catalyseur, il est plus recommandé de l'introduire sous de la forme  $\text{Fe}^{+2}$  (ion ferreux). Qui est plus efficace en tant que catalyseur de la réaction d'oxydation du BM par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## IV.2 OXYDATION PAR L'EAU DE JAVEL (HYPOCHLORITE DE SODIUM)

### IV.2.1 Etude de l'influence de la concentration du catalyseur ( $\text{FeSO}_4$ )

Nous avons étudié l'influence de la concentration du catalyseur, dans les conditions opératoires suivantes :

- [BM]= 100mg/l

-pH = 7.22

-[NaOCl] = 38.04g /L

Pour les concentrations en catalyseur, variant de 12,5 à 75 mg/l, les figures IV-29, IV-30 IV-31 , IV-32, IV-33 , IV-34 montrent l'évolution de la concentration de [BM] et de la concentration du [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] en fonction du temps. La figure IV-34, donne l'évolution du rendement d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi pour ce dernier nous avons obtenu les résultats suivants :

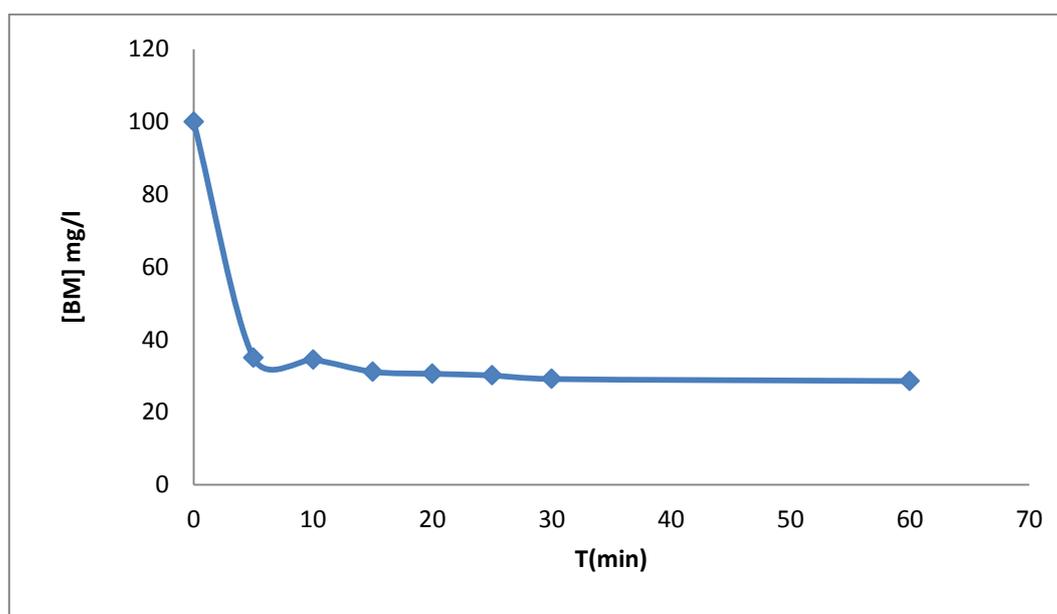
**Tableau IV-8 : L'évolution du rendement d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$**

[Fe <sup>2+</sup> ] mg/l T (min)	R %				
	Sans catalyseur	[Fe <sup>2+</sup> ] 12,5 mg/l	Fe <sup>2+</sup> 25 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 50 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 75 mg/l
15	68.86	83	83.43	84.72	85.86
30	70.86	84.15	84.58	86	86.72
60	71.43	84.72	85.29	86.43	87.58

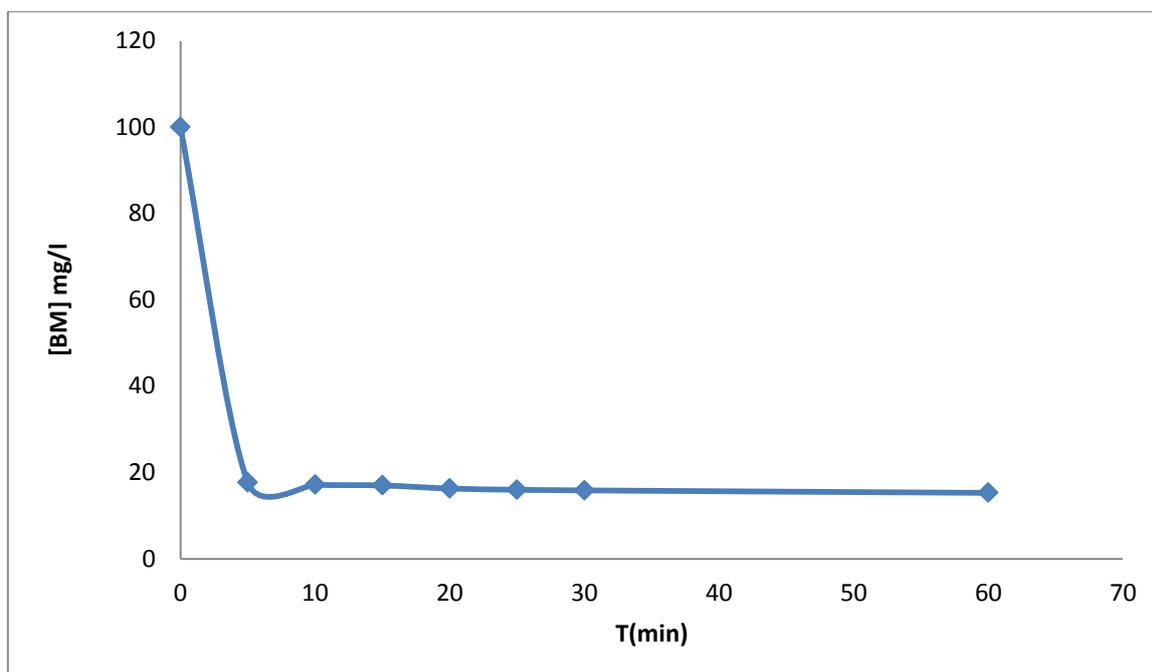
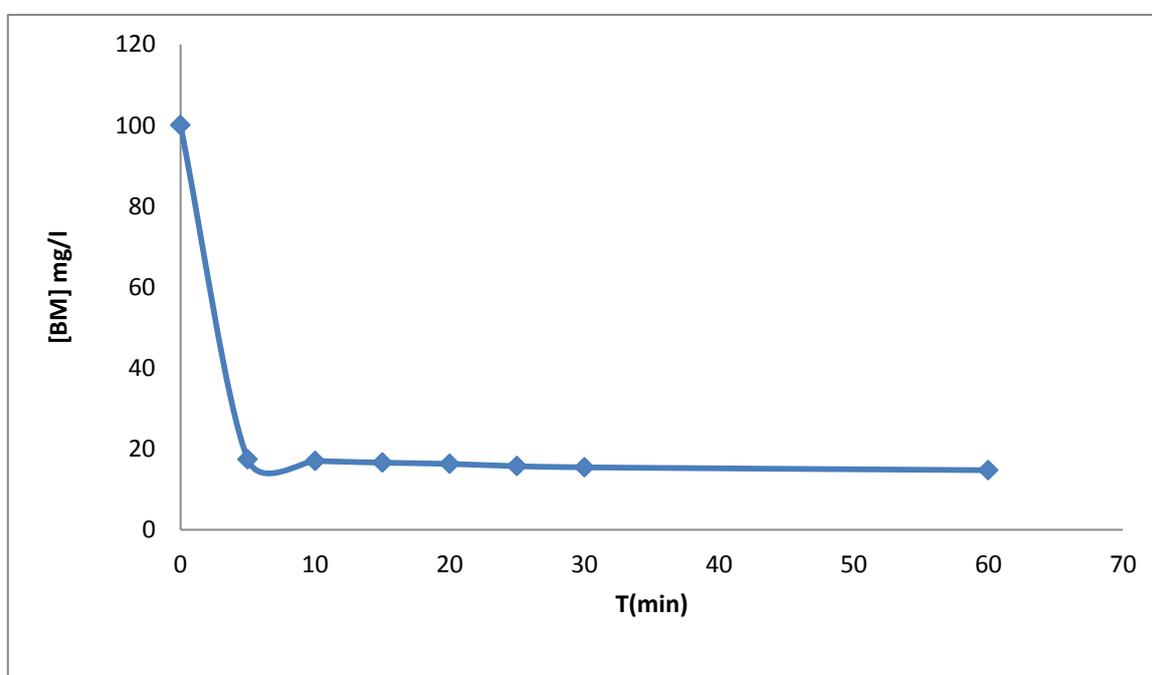
**Tableau IV-9 : L'évolution du DCO d'élimination de la [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$**

[Fe <sup>2+</sup> ] mg/l T (min)	R% (DCO)				
	Sans catalyseur	[Fe <sup>2+</sup> ] 12,5 mg/l	Fe <sup>2+</sup> 25 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 50 mg/l	[Fe <sup>2+</sup> ] 75 mg/l
60	11,19	14,43	17,72	20,38	21,65
DCO mg/l	3481	3354	3225	3121	3072

### 1) Sans catalyseur



**Fig. IV-29 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps (sans catalyseur)**

2)  $[\text{Fe}^{2+}] = 12.5 \text{ mg/l}$ **Fig. IV-30: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (12.5 mg/l)**3)  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$ **Fig. IV-31: L'évolution de la [BM] en fonction du temps (25 mg/l)**

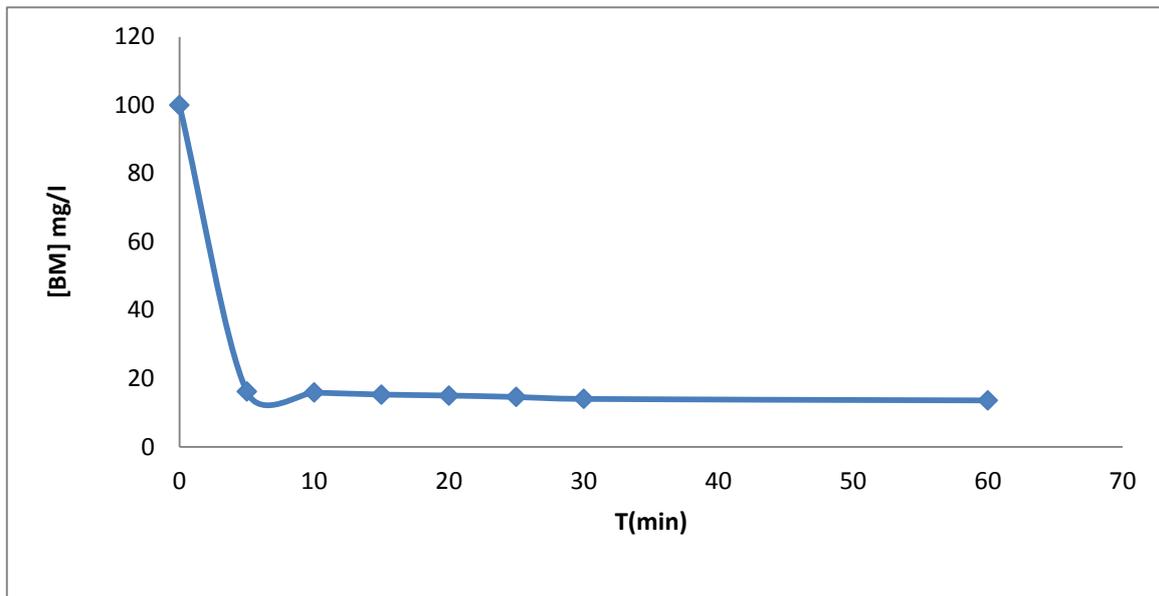
4.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-32 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps (50 mg/l)

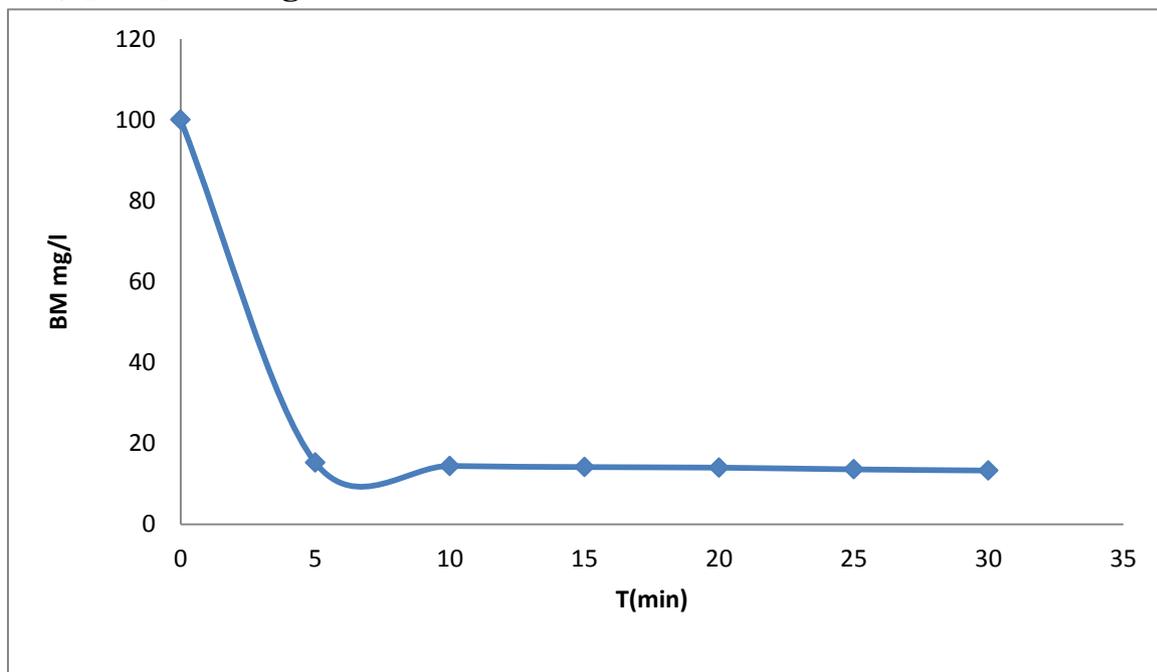
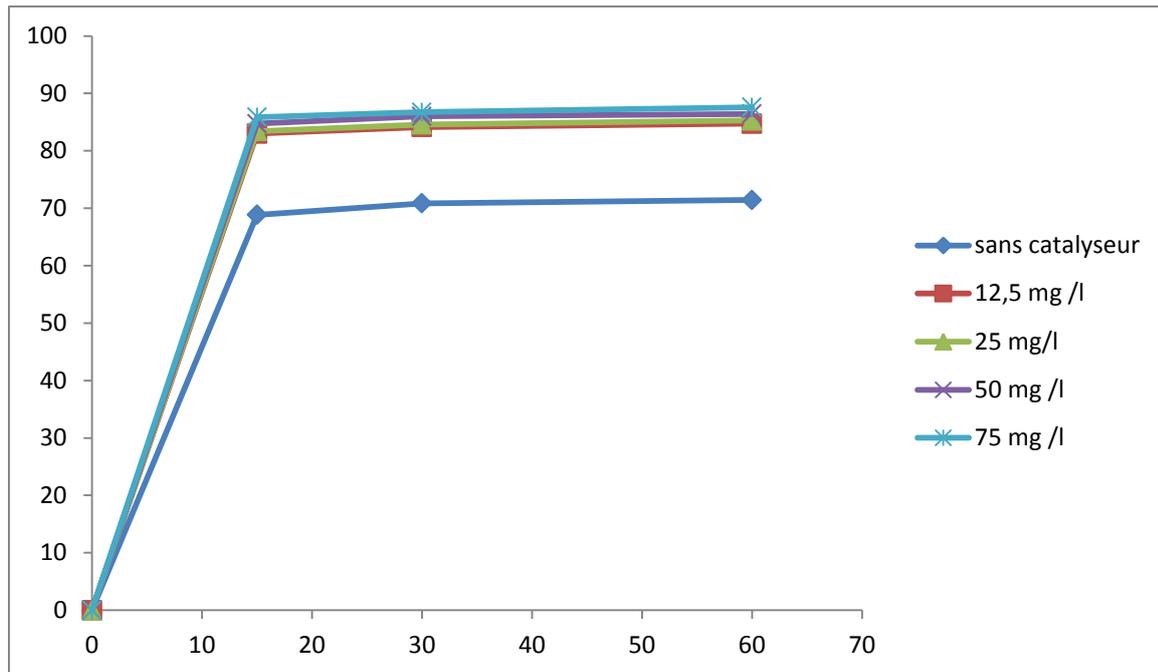
5.1)  $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg/l}$ 

Fig. IV-33 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps (75 mg/l)



**Fig. IV-34 : L'évolution du rendement d'élimination de [BM] pour les différentes concentrations de catalyseur  $Fe^{2+}$**

### Interprétation

On remarque à partir de ce tableau, que l'augmentation de la concentration en catalyseur, permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation.

On remarque aussi que le rendement de dépollution obtenu en utilisant le NaOCl comme oxydant est nettement inférieur à celui obtenu avec le peroxyde d'hydrogène.

Le rendement d'élimination du BM par le  $H_2O_2$  au bout de 60 minutes de temps de réaction est de 98.72 %, alors qu'il n'est dans le cas du NaOCl que de 86.43 %.

On peut conclure donc que le peroxyde d'hydrogène est plus efficace en tant qu'oxydant de la réaction d'oxydation du BM.

Concernant le rendement de d'élimination de la DCO au bout de 60 minutes est de 79% nettement faible que celui du peroxyde d'hydrogène 99,17%.

On remarque que la molécule de BM est attaquée par l'eau de javel, mais l'oxydation n'est pas poussée, elle n'arrive pas au stade de  $CO_2$  ce qui explique la valeur élevée de la DCO qui est de 3121 mg/l d' $O_2$ .

Cette valeur de DCO est nettement supérieure à la norme qui est de 250 mg/l d' $O_2$ .

### IV.2.2. Etude de l'Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de pH, dans les conditions opératoires suivantes :

- [BM]=100 mg/l
- [Fe<sup>2+</sup>] =50 mg/l
- [NaOCL] = 38.04 g /L

Les figures IV-35, IV-36, IV-37, IV-38 donnent l'évolution de la concentration de BM et du NAOCL en fonction du temps pour des valeurs du pH de 5 et 7.5 et 9 .

La figure IV-20 donne l'évolution du rendement d'élimination de la concentration de BM en fonction du temps pour les différents pH.

Les valeurs des rendements d'élimination de la concentration de BM en fonction du temps, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV-10 : L'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents pH**

pH	5			7.5			9		
T (min)	15	30	60	15	30	60	15	30	60
R%	78.43	85.58	86.72	81.72	86.15	87.43	80	81.58	83.86

**Tableau IV-11 :L'évolution du rendement DCO en fonction du temps pour les différents pH**

pH T (min)	R%(DCO)		
	5	7.5	9
60	74	79	33,82
DCO mg/l	1019	823	2594

## 4) pH =9

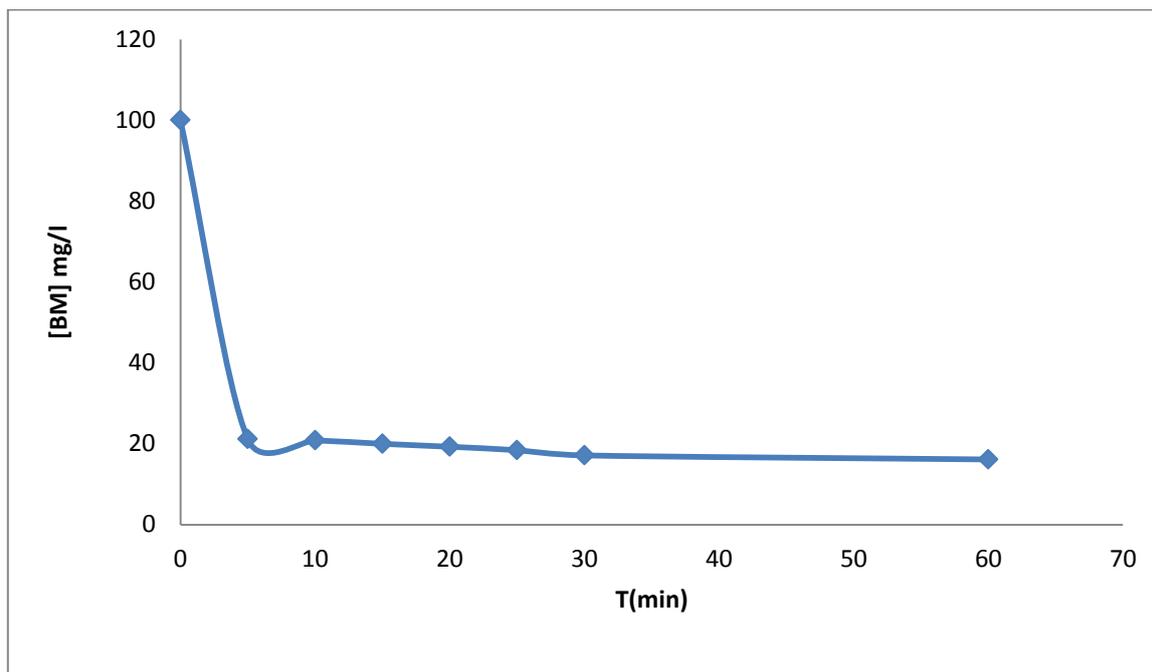


Fig. IV-35: L'évolution de la [BM] en fonction du temps

## 5) pH=7.5

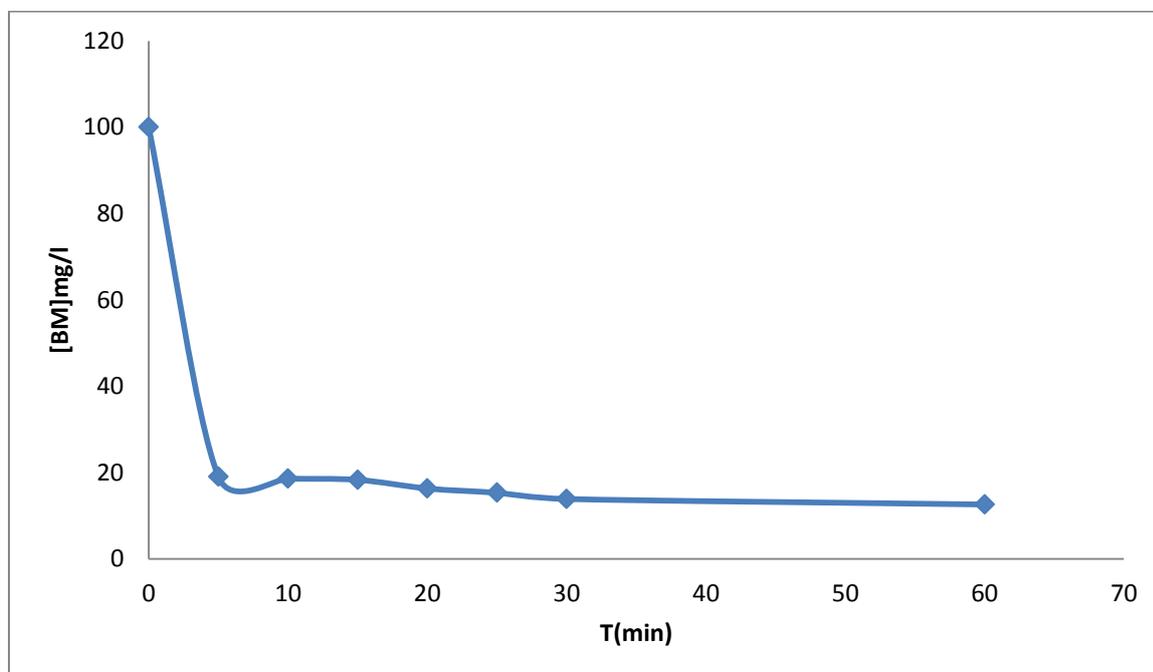


Fig. IV-36 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps

## 6) pH = 5

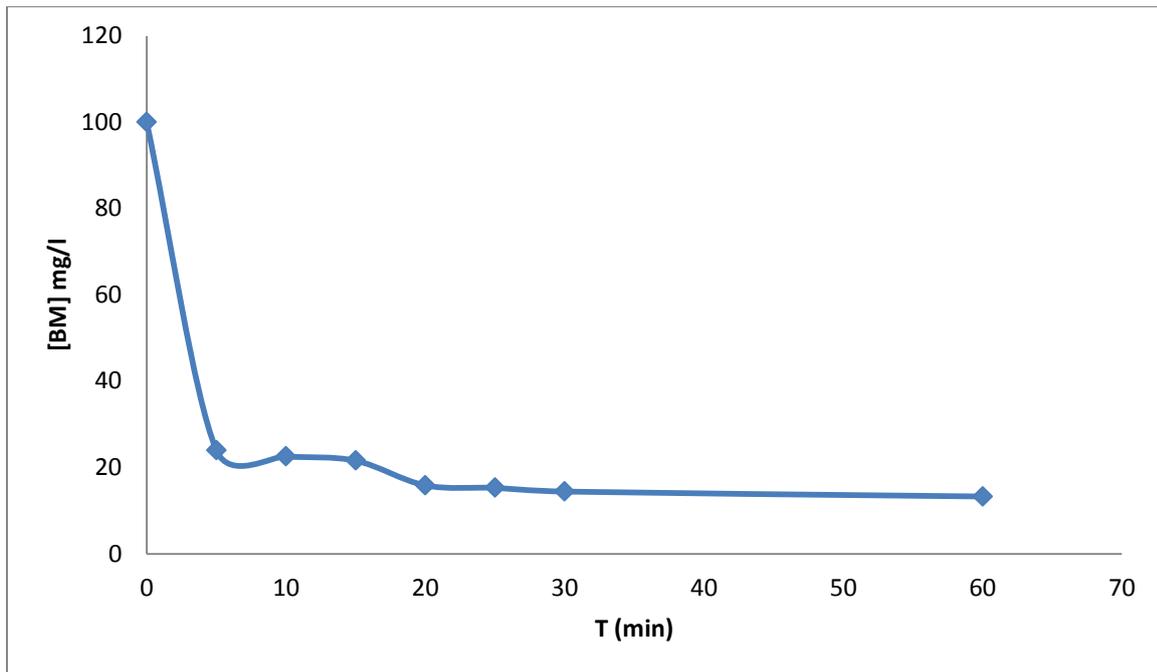


Fig. IV-37 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps

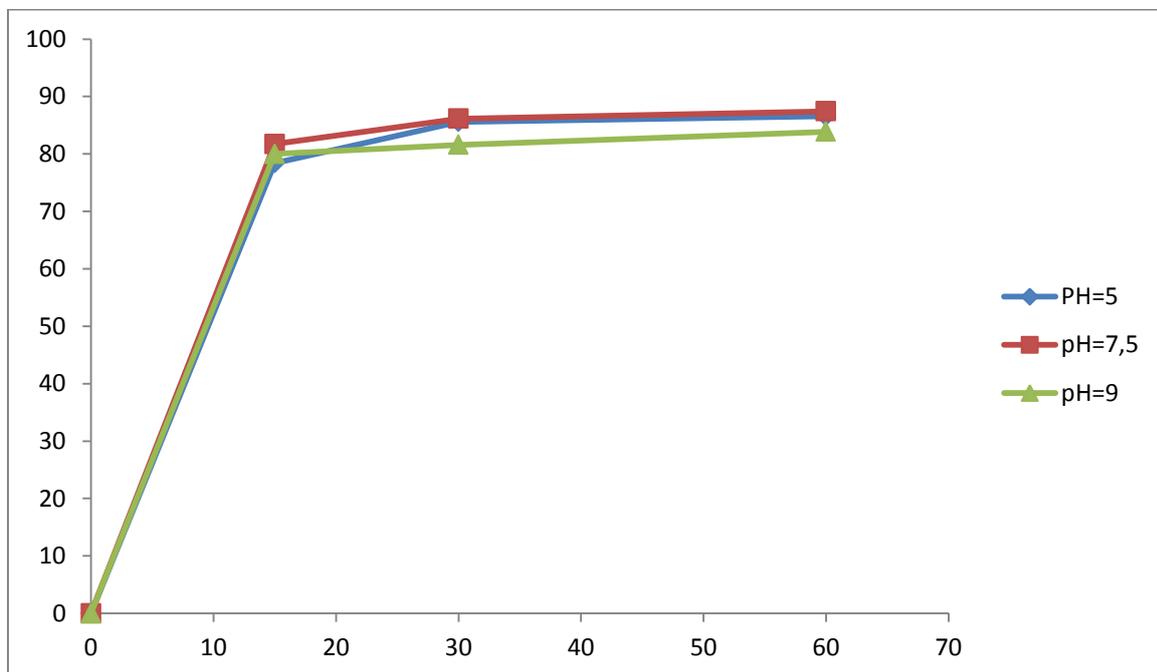


Fig. IV-38: L'évolution du rendement d'élimination de BM en fonction du temps pour les différents pH

### Interprétation

Nous remarquons à partir des graphes et du tableau, que le meilleur pH est celui égale à 7,5, ou on constate après 60 minutes un rendement d'élimination du BM de 87,43 % et qui est 86,72 % et 83, 86% respectivement pour le pH de 5 et 9.

Nous remarquons le même constat pour la DCO qui enregistre sa plus faible valeur 79% au pH de 7.

Nous remarquons qu'aux pH acides les rendements sont proches que ceux des pH neutres

Pour des pH compris entre 6 et 9, le pourcentage d'acide hypochloreux diminue rapidement au profit de l'ion hypochlorite.

Ce qui est logique car l'acide hypochloreux a un potentiel d'oxydation plus important que l'ion hypochlorite.

#### IV.2.2. Etude de l'influence de la concentration d'une eau de javel

Dans cette étude ;on se propose de voir le rendement de dépollution ; si on travaille a la concentration supérieur et inferieur a concentration initiale .

Nous avons étudié l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les conditions opératoire suivant :

- [BM] = 100mg /l
- PH =7.22
- [Fe<sup>2+</sup>] =50 mg / l

Les figures IV39, IV40 IV41 donnent l'évolution de la concentration de BM et du NaOCl en fonction du temps pour des concentrations :

[NaOCl] = 19 ,02 g /L , [NaOCl] = 76,08 g /L

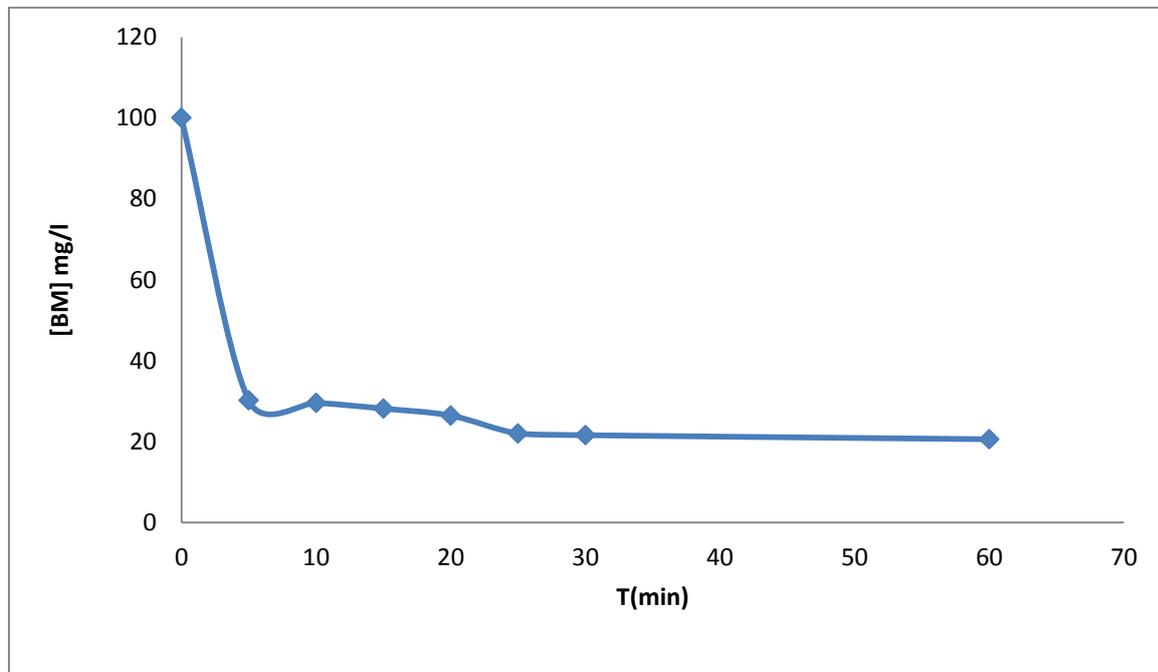
**Tableau IV-12 : L'évolution de rendement d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différente concentrations de NaOCl**

[NaOCl] g/l	19,02			38,04			76,08		
T min	15	30	60	15	30	60	15	30	60
R%	84	85,15	85,85	84,72	86	86,43	71,85	78,43	97,43

**Tableau IV-13 :L'évolution du DCO en fonction du temps pour les différentes concentrations**

[NaOCl] g/l T (min)	R%(DCO)	
	19,02	76,08
60	10,71	62,47
DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	3500	1471

**7) [NaOCl] = 19 .02g /L**



**Fig. IV-39: L'évolution de la [BM] en fonction du temps**

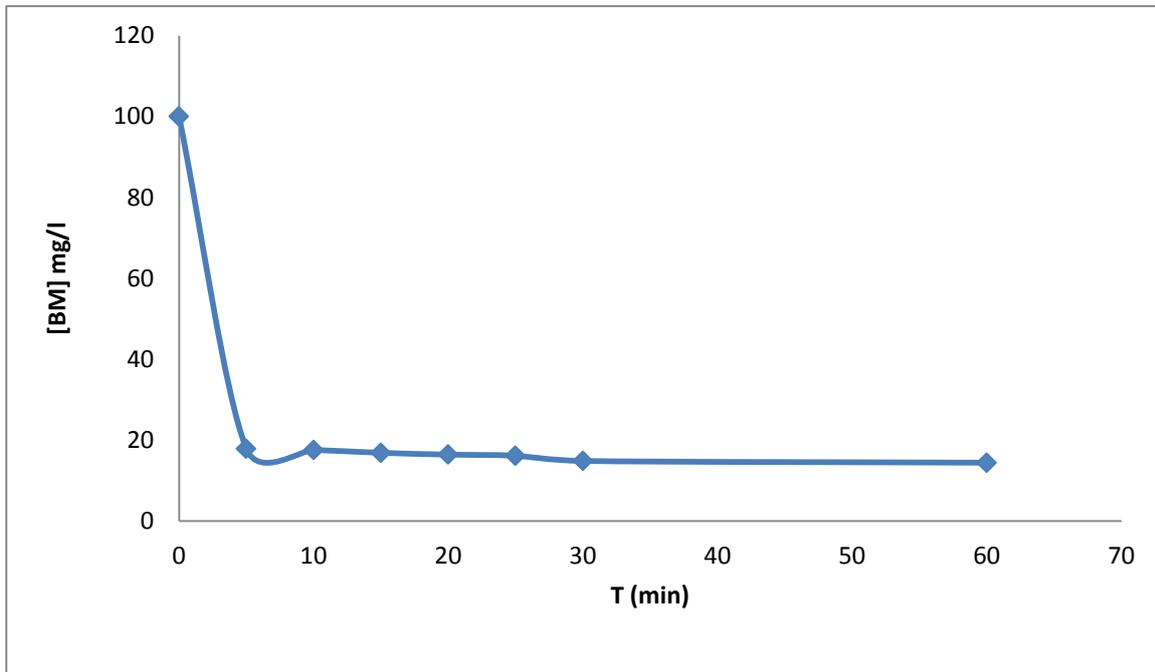
8)  $[\text{NaOCl}] = 76.08 \text{ g/l}$ 

Fig. IV-40 : L'évolution de la [BM] en fonction du temps

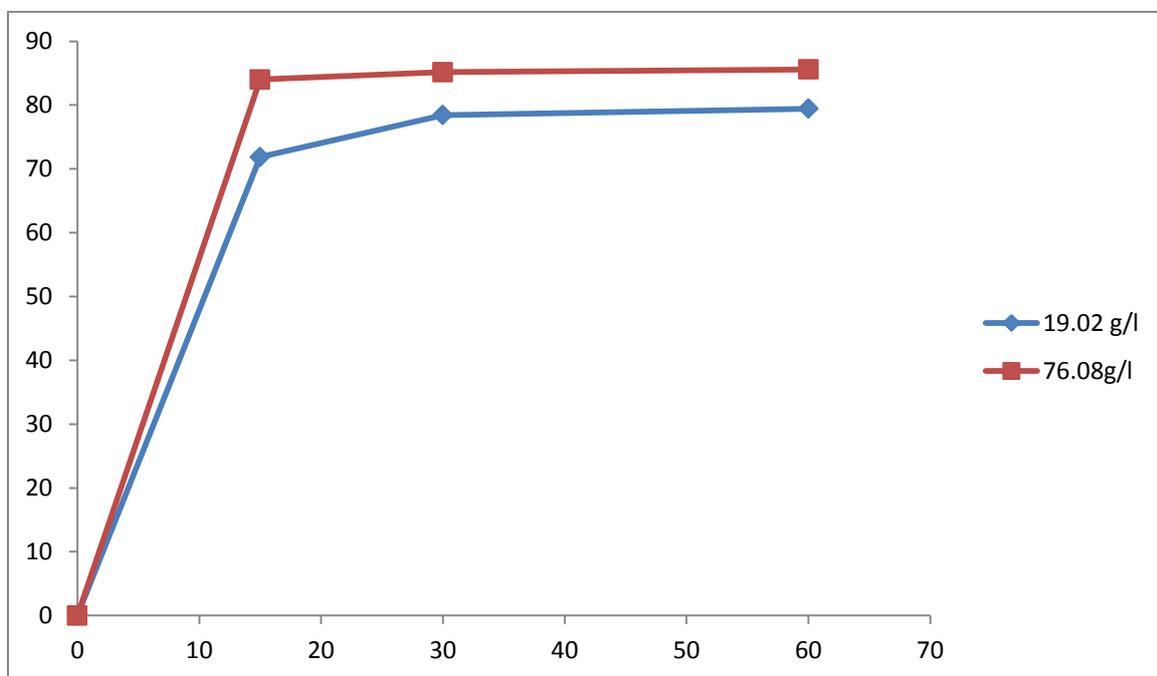


Fig. IV-41: L'évolution de rendement d'élimination de [BM] en fonction du temps pour différentes concentrations de NaOCl

### Interprétation

On remarque à partir de ces graphes et de ce tableau que le rendement d'élimination du BM augmente avec la concentration du NaOCl .

On remarque que NaOCl réagit plus lentement avec BM que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, avec des rendements d'élimination plus faible surtout pour la DCO.

Malgré l'utilisation d'un excès de NaOCl 76,08 g/l (double la stœchiométrique) mais la valeur de la DCO (1471mg/l d'O<sub>2</sub>) reste élevée et dépasse largement la norme algérienne .

Ce qui fait que l'oxydation par l'eau javel nous produit qu'une oxydation partielle, au contraire du peroxyde d'hydrogène qui conduit à une oxydation plus poussée.

### CONCLUSION

[Fe <sup>2+</sup> ] mg/l		R %			
		12,5mg/l	25mg/l	50mg/l	75mg/l
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>[BM] mg/l</b>	95,29	97,29	98,72	99,29
	<b>DCO mg/l</b>	91,50	97	98,34	99,17
<b>NaOCl</b>	<b>[BM] mg/l</b>	85,72	85,29	86,43	87,58
	<b>DCO mg/l</b>	14,43	17,72	20,38	21,65

L'étude de l'oxydation chimique de BM par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOCl nous a permis les conclusions suivantes :

Le rendement d'élimination du BM par le peroxyde d'hydrogène est plus efficace que par l'hypochlorite de sodium.

Ceci est confirmé par les rendements d'élimination de la DCO qui sont nettement plus élevées dans le cas du peroxyde d'hydrogène.

Ce qui fait que l'oxydation par l'eau javel nous produit qu'une oxydation partielle, au contraire du peroxyde d'hydrogène qui conduit à une oxydation plus poussée.

Nous constatons aussi que lors de l'oxydation par le  $H_2O_2$  presque toutes les valeurs de DCO respectent la norme algérienne alors que dans le cas de l'hypochlorite de sodium la meilleure valeur de DCO est égale à 823 mg/l d' $O_2$  largement supérieure à la norme algérienne qui est de 250 mg /L d' $O_2$ .

En plus l'oxydation par l'hypochlorite de sodium peut conduire à la formation de composés chlorés plus toxique que le BM, tel que les THM.

# CONCLUSION

### CONCLUSION GENERALE

Le procédé de Fenton est une technique d'oxydation avancée (POA) très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ . Ils sont capables de dégrader partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité de cette technique. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du bleu de méthylène avec des concentrations initiales de 100mg/l

Dans cette étude nous avons proposé 2 méthodes d'élimination du BM :

- Une oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène
- Une oxydation chimique par l'hypochlorite de sodium

Les résultats obtenus montrent que :

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont très efficaces, en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec une concentration de 50mg/l de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  on a obtenu un rendement d'élimination du BM d'environ 98%.

Les rendements d'élimination de la DCO sont nettement plus élevés dans le cas du peroxyde d'hydrogène et presque toutes les valeurs de la DCO respectent la norme algérienne.

Une décoloration très rapide du colorant est observée pour le pH acide (pH=2) et qui a donné le meilleur rendement d'élimination (oxydation) du BM par le  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Les rendements d'élimination du BM par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence du  $\text{Fe}^{2+}$  sont plus élevés (plus de 98,72%) par rapport à l'utilisation du  $\text{Fe}^{+3}$  (le meilleur rendement est 86,29 %).

On a constaté que le peroxyde d'hydrogène est plus efficace en tant qu'oxydant du BM par rapport au NaOCl dans ce cas la valeur de la rendement de élimination de BM que de 86,43% et la rendement du élimination de la DCO 79%.

En plus du rendement d'élimination du BM et de la DCO, l'oxydation du BM par l'hypochlorite de sodium peut conduire à la formation de produits chlorés plus toxiques que le BM.

Enfin il serait intéressant, d'étudier l'influence de la température et la présence d'un catalyseur autre que les ions ferreux et ferrique, sur le traitement chimique

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIES

## Références bibliographique

---

- [1] :Bouafia –S- ; Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée par basse sur la réaction de fenton ; Thèses doctorat ; Université Saad Dahlab, Belida.2010
- [2] : Larousse-Bordas 1<sup>ère</sup> édition, dictionnaire Larousse .1997
- [3].FaizaMekhalif ; Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement ; mémoire de magister, l'Université du 20 Août 1955 Skikda;2009.
- [4].].Oubagha Nouradécontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, université mouloud Mammeri TiziOuzou. 2011.
- [5].François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais ; Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires ; Revue des sciences de l'eau, Volume 22, Numéro 4, 2009, p. 535–564.
- [6].Houria\_MESSROUK; Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de Ouargla: Cas des composés phénoliques ; mémoire de magister ; Université de Ouargla.2011.
- [7].H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I. Technique et Documentation, Paris.1979.
- [8].Afnor Code de solidité des teintures et impressions 4eme édition.1985.
- [9].Degrémont. Memento, Technique de l'eau. 8<sup>ème</sup> Edition, France.1978.
- [10].Encyclopédie universalis, Les colorants, 2003.
- [11].Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université deMarne-la-Vallée, 2004.
- [12].Mir hedayatullah ; Les colorants synthétiques ; universitaires de France 1976
- [13].Samiha Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels. Chimie. Université Paris-Est; Université de Tunis-El Manar, 2008.
- [14].Yassine Bentahar ; Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ; de l'université de Nice-Sophia Antipolis.2016.
- [15] Mr LamriNaidja mémoire magister, élimination du colorant orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, université. Mentouri Constantine ( 2010).
- [16].Les norme algérienne 2006 .

## Références bibliographique

---

- [17]. HENRI Roques fondements théoriques du traitement chimique des eaux Lavoisier(1990).
- [18]Mr Lamri NAIDJA. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse,par voie photochimique et par adsorption. Universite Mentouri de Constantine.2010
- [19].Karrout Om Elkhire ; Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ); mémoire de master. Université de Ouargla,2015.
- [20].Mokhbi Yasmina; Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution mémoire de magister. Université de Ouargla 2011
- [21].aliouchesihem. etude de l'elimination d'un colorant par differentesmethodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire magister en chimie. Université Mentouri – Constantine 2007
- [22]. Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Actual. Chimique 277-278 .2004. p 57- 63.
- [23].Mr lakhache ben omran , Elimination du rouge neutre par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de master. Université de Saida 2016.
- [24]. GUY MARTIN .point sur l'épuration et le traitement des effluents eau air volume 1 Paris.1987 .
- [25] .Jean RODIER.L'analyse de l'eau .Dunod, Paris,2009.

# ANNEXE

## Annexes

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### I - OXYDATION DU BM PAR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CATALYSEUR (FeSO<sub>4</sub>)

**Tableau 01** : Sans catalyseur, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=30,26g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.22
5	31,42	0,217	/	-
10	27,57	0,190	/	-
15	23 ,71	0,163	/	-
20	17,85	0,122	/	-
25	13,28	0 ,090	/	-
30	11,57	0,078	1614	-
60	10,42	0,070	340	-

**Tableau 02** : 12.5 mg/l de Fe<sup>2+</sup> , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=30,26g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.22
5	17,85	0,120	/	-
10	14,57	0,099	/	-
15	11,42	0,077	/	-
20	9,85	0,065	/	-
25	8,14	0,054	/	-
30	6,71	0,044	1010	-
60	4,71	0,030	328	-

**Tableau 03** : 25mg/l de Fe<sup>2+</sup> , , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=30,26g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.22
5	14,42	0 ,098	/	-
10	11,71	0,079	/	-
15	9,57	0,064	/	-
20	8,14	0,054	/	-
25	6,15	0,040	/	-
30	4,57	0,023	932	-
60	2,71	0 ,016	92	-

## Annexes

**Tableau 04** : 50 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$  ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=30,26\text{g/l}$

T (min)	[BM] mg/l	Absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.22
5	10,28	0,069	/	-
10	8,42	0,056	/	-
15	6,71	0,044	/	-
20	6,14	0,040	/	-
25	3,57	0,029	/	-
30	2	0,011	350	-
60	1,28	0,006	64	-

**Tableau 05** : 75 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$  ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=30,26\text{g/l}$

T (min)	[BM] mg/l	Absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.22
5	8,28	0,055	/	-
10	6,20	0,041	/	-
15	4,71	0,030	/	-
20	3,28	0,020	/	-
25	2,57	0,015	/	-
30	1,71	0,009	277	-
60	0,70	0,002	32	-

**Tableau 06** : 50 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$  ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=30,26\text{g/l}$

T (min)	[BM] mg/l	Absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3680	2
5	11,14	0,075	/	-
10	9,43	0,066	/	-
15	6,71	0,044	/	-
20	5,42	0,040	/	-
25	4,44	0,031	/	-
30	2,57	0,015	292	-
60	1,14	0,005	74	-

## Annexes

**Tableau 07** : 50 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=30,26g/l

T (min)	[BM] mg/l	Absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	5
5	19,14	0,131	/	-
10	12,42	0,084	/	-
15	11,85	0,080	/	-
20	11,57	0,078	/	-
25	11,14	0,075	/	-
30	10,57	0,074	522	-
60	10,28	0,069	132	-

**Tableau 08** : 50 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=30,26g/l

T (min)	[BM] mg/l	Absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7
5	24,42	0,168	/	-
10	22,40	0,154	/	-
15	21,00	0,153	/	-
20	20,28	0,144	/	-
25	19,85	0,139	/	-
30	19,14	0,136	617	-
60	18,42	0,130	342	-

**Tableau 09** : 50 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=15,13g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.12
5	29,00	0,200	/	-
10	25,42	0,175	/	-
15	20,00	0,137	/	-
20	15,42	0,105	/	-
25	15,00	0,102	/	-
30	14,42	0,098	1442	-
60	13,42	0,091	1036	-

## Annexes

---

**Tableau 10** : 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  , ,  $[H_2O_2]=45,38g/l$

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.02
5	17,00	0,116	/	-
10	16,14	0,110	/	-
15	14,85	0,101	/	-
20	12,71	0,086	/	-
25	9,28	0,062	/	-
30	8,14	0,052	739	-
60	6,71	0,044	358	-

**Tableau111** : 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  , ,  $[H_2O_2]=60,62g/l$

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3860	7.10
5	13,00	0,088	/	-
10	9,00	0,060	/	-
15	4,71	0,030	/	-
20	3,42	0,021	/	-
25	2,85	0,017	/	-
30	2,57	0,015	579	-
60	2	0,011	160	-

**Tableau 13** : 50 mg/l de  $Fe^{3+}$  , ,  $[H_2O_2]=30,26g/l$

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0,283	3920	7.16
5	22,71	0,156	/	-
10	20,57	0,141	/	-
15	19,71	0,135	/	-
20	18,14	0,124	/	-
25	17,42	0,119	/	-
30	16,14	0,110	/	-
60	13,71	0,096	318	-

## Annexes

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

**Tableau 13:** Sans catalyseur, [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.19
5	36.14	0.242	/	-
10	34.42	0.238	/	-
15	31.14	0.215	/	-
20	30.57	0.211	/	-
25	30.14	0.208	/	-
30	29.14	0.201	/	-
60	28.57	0.297	3481	-

**Tableau 14:** 12.5 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.21
5	17.71	0.121	/	-
10	17.14	0.117	/	-
15	17	0.116	/	-
20	16.28	0.111	/	-
25	16	0.109	/	-
30	15.85	0.108	/	-
60	15.28	0.095	3354	-

**Tableau 15:** 25mg/l de Fe<sup>2+</sup>, [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.21
5	17.42	0.119	/	-
10	17	0.116	/	-
15	16.57	0.113	/	-
20	16.28	0.111	/	-
25	15.71	0.107	/	-
30	15.42	0.105	/	-
60	14.71	0.100	3225	-

## Annexes

---

**Tableau 16** : 50 mg/l de Fe<sup>2+</sup> , [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.21
5	16.14	0.110	/	-
10	15.85	0.108	/	-
15	15.28	0.105	/	-
20	15	0.102	/	-
25	14.57	0.099	/	-
30	14	0.095	/	-
60	13.57	0.092	3121	-

**Tableau 17** : 75 mg/l de Fe<sup>2+</sup> , [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.21
5	15.28	0.104	/	-
10	14.42	0.098	/	-
15	14.14	0.096	/	-
20	14	0.095	/	-
25	13.57	0.092	/	-
30	13.28	0.090	/	-
60	12.42	0.087	3072	-

**Tableau 18** : 50 mg/l de Fe<sup>2+</sup> , [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	pH
0	100	0.283	3920	5
5	24	0.165	/	-
10	22.57	0.155	/	-
15	21.57	0.148	/	-
20	15.85	0.108	/	-
25	15.28	0.104	/	-
30	14.42	0.098	/	-
60	13.28	0.090	1019	-

## Annexes

**Tableau 19:** 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  , [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.5
5	19	0.130	/	-
10	18.57	0.127	/	-
15	18.28	0.125	/	-
20	16.28	0.111	/	-
25	15.28	0.104	/	-
30	13.85	0.094	/	-
60	12.57	0.085	823	-

**Tableau 20:** 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  , [NaOCl] = 38,04g/l

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg /ld'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	9
5	21.14	0.145	/	-
10	20.85	0.143	/	-
15	20	0.137	/	-
20	19.28	0.132	/	-
25	18.42	0.126	/	-
30	17.14	0.117	/	-
60	16.14	0.110	2594	-

**Tableau 21 :** 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  ; [NaOCl] =19.02 g/L

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.20
5	30.14	0.208	/	-
10	29.57	0.204	/	-
15	28.14	0.194	/	-
20	26.42	0.182	/	-
25	22	0.151	/	-
30	21.57	0.148	/	-
60	20.57	0.141	3500	-

## Annexes

---

**Tableau 22:** 50 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $[\text{NaOCl}] = 76.08 \text{ g/l}$

T (min)	[BM] mg/l	absorbance	DCO mg/l d'O <sub>2</sub>	PH
0	100	0.283	3920	7.20
5	17.85	0.122	/	-
10	17.57	0.120	/	-
15	16.85	0.115	/	-
20	16.42	0.112	/	-
25	16.14	0.110	/	-
30	14.85	0.101	/	-
60	14.42	0.098	1471	-