République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministre de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE M'HAMED BOUGUARA BOUMERDES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département de Génie des procédés

FILIERE : génie de l'environnement

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Option : Génie de l'environnement

THEME

Etude de l'élimination du bleu de méthylène par oxydation Fenton et par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (charbon actif imprégné du $FeSO_4$)

Présenté par :

AZOUZI Houria

AITGACEM Meriem

Dirigé par :

Mr.H.BALOUL	MCB	UMBB	Promoteur
Mr.DJ.FEDOUL	ING	CRD	Co-Promoteur
Mr.A.R.YEDOU	Pr	ENS	Co-Promoteur

Soutenu le 10 /07/2019

Devant le jury composé de :

Mr.M .AMITOUCHE	MCA UMBB	Président
Mme.F.BOUMECHHOUR	MCA UMBB	Examinatrice
Mr.H.BALOUL	MCB UMBB	Promoteur

Année universitaire 2018 /2019

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une seule personne. À cet effet, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance et mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail en l'occurrence ma famille qui n'a jamais cessé de m'encourager.

***Nous** remercions toute mes familles qui ma soutenue pendent tout ce long chemin pour terminer notre étude et préparer notre mémoire.*

***Nous** remercions mes professeurs qui ont été de précieux guides pour ma formation.*

***Nous** remercions mon promoteur Mr BALOUL pour ses précieuse conseils et ses orientations qui mon été très bénéfique pour la finalisation de notre mémoire.*

***Nous** remercions aussi tous nos camarades avec lesquelles nous avons partagé ces dernières années.*

***Nous** tenons également à remercies tous les responsables du groupe CRD qui nous ont aidée et encouragé.*

***M**erci à Dieu de nous avoir donné la force et le courage de tenir jusqu'à la fin de ce travail.*

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chères parent ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien, et leurs

Encouragement.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mes frère Salah et Mahfoud, et Mohammed.

A ma chère grand-mère.

A mes meilleures amies, Nour el yakine, Yasmine

A tous mes enseignants, à M^{R} FEDOUL qui m'a encadré.

A Monsieur BALOUL Mon promoteur.

A ma cher binôme Meriem qui m'a supporté et qui j'ai trouvée, je te dédie ce travail pour ta fidélité et ton soutient

Enfin, je voudrais dédie ce mémoire à tout personnes ayant

Participe de loin ou se prés a la réalisation de cette travaille.

AZOUZI Houria

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit .Ton affection me couvre, ta bien vaillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'en courage. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères

***Omar** et **Ahmed** pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

A ma chère binôme

***Houria** pour sa entente et sa sympathie, pour leurs indéfectible soutiens et leur patiences infinies.*

*A ma grande famille, A ma proche amie **Shahrazade.***

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment

Meriem

SOMMAIRE

Remerciement.
Dédicace.
La liste des figures.
La liste des tableaux.
La liste des Abréviations.
Introduction
Chapitre I : Généralité sur les colorants.
I.1. Historique des colorants……03
I.2. Classification des colorants. ……04
I.3. Utilisation et Application des Colorants. ……04
I.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé. ……05
I.5. Colorant étudié : Le bleu de méthylène. ……06
I.6 Législation sur l'environnement. ……07
I.7 Les effluents textiles. ……07
I.7.1 Procédés de traitement des effluents textiles. ……07
I.7.2 Nécessité de traiter les effluents textiles. ……09
Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée
II.1 Introduction ……10
II.2 Définition et principes de base des POA. ……10
II.3-Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées. ……11
II.4 le radicale hydroxyle (OH^o). ……11
II.4.1 Description et Caractéristiques de OH^o . ……11
II.4.2 Réactivité des radicaux hydroxyles. ……14
II.5 Procédé Fenton. ……14
II.5.1 Système (H_2O_2/Fe^{2+}). ……15
II.5.2 Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents……16

II.5.3 Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton……17
II.5.3.1 Effet du pH de milieu……17
II.5.3.2 Effet du rapport (Fe^{2+}/H_2O_2)……18
II.5.3.3 Effet d'oxygène……18
II.5.3.4 L'effets de température……18
II.6 Les procédés hybrides de traitement……19
II.6.1 Les matériaux à base de charbon actif……19
II.7 La catalyse hétérogène. ……19
II.8 Le charbon actif……20
II.8.1 Imprégnation de charbon actif……22
II.8.1.1 Imprégnation avec interaction……23
II.8.1.2 Imprégnation sans interactions……23
II.8.1.2.1 Imprégnation capillaire……23
II.8.1.2.2 Imprégnation diffusionelle ……24

Chapitre III : matériels et méthodes

I.1 Introduction……25
I.2 Matériel et Méthodes……25
I.2.1 Matériel chimique……25
I.3 Dosage de peroxyde d'hydrogène……27
I.3.1 Méthode manganimétrique……27
I.3.2 Méthode iodométrique ……28
I.4 Préparation de la solution du bleu de méthylène……29
II.5 Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton……30
III.5.1 Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton……30
II.6 Préparation de charbon actif imprégné……31
II.7 appareille utilisé……31

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction……37

II.1 Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale……37

II.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage……38

II.3 Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton homogène……39

II.3.1 Effet du pH du milieu……40

II.3.2.Effet de la concentration du catalyseur [Fe^{2+}] ……43

II.3.3 Effet de concentration en H_2O_2……47

II.4 Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction Fenton hétérogène……50

II.4.1 Effet du pH du milieu……51

II.4.2 Effet de la concentration de catalyseur……54

II.4.3 Effet de la concentration du H_2O_2 ……57

Conclusion.

Reference bibliographique

Annexe

LA LISTE DES TABLEAUX

N° tableau	Titre du Tableau	N° Page
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	**03**
I.2	Valeurs limites du quelques paramètres pour les effluents textile	**07**
I.3	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	**09**
II.1	différents procédés d'oxydation avancée	**11**
II.2	Réactions de propagation et de terminaison	**16**
II.3	Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton	**18**
III.1	Principaux réactifs utilisés	**26**
IV.1	Représente l'absorbance de différente solutions à différente concentrations	**38**
IV.2	Evolution de rendement de [BM] en fonction de temps pour les différents pH	**40**
IV.3	Evolution la DCO et le COT de bleu de méthylène pour différents pH après un temps de réaction de 60 min.	**42**
IV.4	Evolution de rendement de [BM] en fonction de temps pour les différentes [Fe^{2+}]	**44**
IV.5	**E**volution de la DCO et du COT de bleu de méthylène pour différent [Fe^{2+}] après un temps de réaction de 60 min	**45**
IV.6	Evolution de rendement de [BM] en fonction du temps pour les différentes [H_2O_2]	**48**
IV.7	Evolution de la DCO et du COT de bleu de méthylène pour différent rapport après un temps de réaction de 60 min.	**49**
IV.8	Evolution du rendement de la [BM] en fonction de temps pour les différents pH	**51**

LA LISTE DES TABLEAUX

IV.9	Evolution de la DCO et le COT de bleu de méthylène pour différent pH après un temps de réaction de 60 min	**52**
IV.10	Evolution de rendement d'élimination du [BM]en fonction de temp pour les différentes concentrations de catalyseur	**54**
IV.11	Evolution de la DCO et le COT de bleu de méthylène pour différente Concentrations du catalyseur (charbon actif imprégné de $FeSO_4$ après un temps de réaction de 60 min.	**55**
IV.12	Evolution du rendement de l'élimination du [BM] en fonction du temps pour les différents rapports de H_2O_2	**57**
IV.13	Evolution du la DCO et le COT de bleu de méthylène pour différent rapports de H_2O_2 après un temps de réaction de 60 min.	**58**

LA LISTE DES FIGURES

N° figure	Titre du la Figure	N° Page
I.1	Bleu de méthylène : a)Représentation moléculaire. b) Poudre de bleu de méthylène.	**06**
II.1	Description et Caractéristiques de OH^o	**13**
III.1	Le Bleu de méthylène.	**25**
III.2	Préparation de la solution du bleu de méthylène.	**29**
III.3	Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton	**30**
III.4	Schéma de la préparation de charbon actif imprègne par le FeSO4	**31**
III.5	Spectrophotométrie (UV-Visible)	**31**
III .6	pH mètre WTW	**33**
III.7	agitateur magnétique KikaWerke RT10 Power	**34**
III.8	Balance, Mettler Toledo	**34**
III.9	appareille de DCO HACH DR 2010	**34**
III.10	appareil de COT LANGE DR 19000	**35**
IV.1	Balayage de bleu de méthylène	**37**
IV.2	une série de solutions a déférents concentrations [1 ;10] mg/l.	**38**
IV.3	Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible	**39**
IV.4	**(**A) -Evolution de[BM] en fonction de temps pour les différents pH (B)-le rendement de [BM] en fonction de temps pour les différents pH	**41**
IV.5	Evolution de rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction du 60min pour les différents pH.	**42**
IV.6	Evolution de rendement d'élimination du COT après un temps de réaction du 60min pour les différents pH	**43**
IV.7	**(**A)-Evolution du [BM] en fonction de temps pour les différentes [Fe^{2+}] (B)-le rendement d'élimination de la [BM] en fonction de temps pour les différentes [Fe^{2+}]	**44**

LA LISTE DES FIGURES

IV.8	Evolution de rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction du 60min pour les différentes [Fe^{2+}]	**46**
IV.9	Evolution de rendement d'élimination du COT pendant un temps de réaction du 60min pour les différents [Fe^{2+}] .	**47**
IV.10	***(***A)-Evolution de [BM] en fonction de temps pour les différents rapports. (B)-le rendement de [BM] en fonction de temps pour les différents rapports.	**48**
IV.11	Evolution de rendement d'élimination du la DCO après un temps de réaction du 60 min pour les différents rapports ([H_2O_2] /[H_2O_2]$_S$).	**49**
IV.12	Evolution de rendement d'élimination du COT après un temps de réaction du 60 min pour les différents rapports ([H_2O_2] /[H_2O_2]$_S$).	**50**
IV.13	***(***A) -Evolution de[BM] en fonction de temps pour les différents pH (B)-le rendement de [BM] en fonction de temps pour les différents pH	**51**
IV.14	Evolution du rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60 min pour les différents pH	**52**
IV.15	Evolution de rendement de COT après un temps de réaction du 60min pour les différents pH	**53**
IV.16	***(***A)-Evolution de la [BM] en fonction du temps pour les différentes concentrations du catalyseur. (B)-le rendement d'élimination de la [BM] en fonction de temps pour les différentes concentrations du catalyseur.	**54**
IV.17	Evolution du rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60 min pour les différentes concentrations du catalyseur	**55**
IV.18	Evolution du rendement d'élimination du COT après un temps de réaction de 60 min pour les différentes concentrations du catalyseur	**56**
IV.19	***(***A)-Evolution de [BM] en fonction de temps pour les différents rapports (B)-le rendement de [BM] en fonction de temps pour les différents rapports.	**57**
IV.20	Evolution de rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60min pour les différents rapports ([H_2O_2] /[H_2O_2] $_S$).	**58**
IV.21	Evolution de rendement d'élimination du COT après un temps de réaction du 60 min pour les différents rapports ([H_2O_2] /[H_2O_2]$_S$).	**59**

LA LISTE DES Abréviations

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

B.M : Bleu de méthylène.

OH• : Radicaux hydroxyles.

Fe^{2+} : Fer ferreux.

$FeSO_4$: Sulfate du fer.

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène.

H_2SO_4 : Acide sulfurique.

UV : Ultra-violet

DCO : Demande Chimique d'Oxygène.

COT : Carbonne Organique Totale

Abs : Absorbance de la lumière.

DO : Densité Optique.

I : Intensité lumineuse traversée.

I_0 : Intensité initiale lumineuse.

λ : Longueur d'onde (nm).

ε: Coefficient d'extinction molaire.

R : Rapport $[H_2O_2]/ [H_2O_2]$ stœchiométrique.

R% : Rendement

CA : Carbonne Actif

CAi : Carbonne Actif imprégné.

ml : Milli litre.

min : Minute.

nm : Nanomètre.

LA LISTE DES Abréviations

g : Grammes.

T : Température.

t : Temps de dégradation exprimé en min

INTRODUCTION

Introduction

Généralement notre environnement est sain, malheureusement l'intervention négative de l'homme l'a rendu mal sains (dégradation, pollution……)

Mais heureusement, avec la connaissance et l'intelligence de sa classe scientifique, l'homme a préconisé plusieurs outils lui permettant de chasser toutes anomalies à caractères néfastes pour sa santé surtout dans le domaine hydrique ou l'eau est le lieu favorable pour le développement de germes sensibles à la santé (pollution).

Le secteur industriel reforme plusieurs colorants, qui sont utilisés dans différents opérations de production. À savoir : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et textile.

Chaque usine a ses rejets qui peuvent être toxique pour les organismes vivants.

Les interventions traditionnelles de désinfection sont incomplètes mais aujourd'hui avec les récentes interventions chimiques au niveau des laboratoires ont permis presque l'éradication de ces toxines.

Les développements récents dans le domaine des traitements chimiques des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux.

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux OH•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé (E_0 = 2,8 V). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par

des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV, H_2O_2/UV) soit par photo catalyse (UV/TiO_2, UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant par procédé d'oxydation avancée (Fenton homogène et hétérogène) en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie (UV/visible), demande chimique d'oxygène (DCO) et Carbonne organique totale (COT).

Ce mémoire s'articule autour de quatre parties:

- **Le premier chapitre** de ce mémoire sera consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques et ses impacts sur l'environnement et la santé.
- **Le deuxième chapitre** présentera une revue sur les procédés d'oxydation avancés (les différents types de POA ainsi que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles).
- **Le troisième chapitre** donnera une description du matériel et des méthodes expérimentales et des différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- **Le quatrième chapitre,** présentera les résultats obtenus de l'oxydation de bleu de méthylène par procédé de Fenton homogène et hétérogène, et la détermination des facteurs qui influencent sur le milieu.

Enfin ce travail se terminera par une conclusion, qui présentera les principaux résultats de notre étude et quelques recommandations.

Chapitre I

Généralité sur les colorants

I.1. Historique des colorants :

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure (pour la peinture, la teinture du papier, des vêtements et de la peau aussi pour la nourriture,…etc.). Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle, provient essentiellement des plantes tel que l'indigo. Ils ont ensuite été progressivement remplacés par les colorants synthétiques. Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves. [1]

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette entité colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation [2]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1.

En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). [3]

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques, persistant dans l'environnement et difficilement biodégradables par les microorganismes [4].

Tableau I-1:Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2. classification des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Parmi ces classes chimiques, on cite [1]:

- **La classe des azoïques** : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles, identiques ou non.

- **La classe des nitrés et nitrosés :** leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$).

- **La classe des indigoïdes** : est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel.

Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.

- **La classe des xanthènes** : est un composé hétérocyclique de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.

- **La classe des phtalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.

- **La classe des thiazines** : composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

I.3.Utilisation et application des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [3]:

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).

- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (exemple : industrie automobile).
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment…etc.

I.4.Impact des colorants sur l'environnement et la santé:

L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

- ***Sur l'environnement*:** la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [6].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à

700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

- ***Les impacts dangereux sur la santé***: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.

- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I .5 .Colorant étudié : Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium (figure 1.a) colorant organique synthétique, appartient à la famille des colorants cationiques aziniques (thiazine). Son appellation UICPA est chlorure de bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ avec une masse molaire de 319,852 ± 0,022 g/mol. C'est un colorant qui est facilement soluble dans l'eau avec une constante de solubilité (S) de 50g/L à 20°C, mais moins soluble dans l'acide avec une constante de 10 g/L dans l'éthanol à 20°C. Il se présente sous la forme d'une poudre de cristaux vert foncé (figure 1.b). Le bleu de méthylène est souvent utilisé comme modèle de colorant du fait de sa grande stabilité, ce qui fait sa grande persistance dans l'environnement. Ce polluant est également dangereux du fait des effets qu'il provoque. Le bleu de méthylène est considéré comme un polluant dangereux à cause de sa toxicité, même à faible concentration [7]. Il peut causer des dommages aux hommes et aux animaux avec des symptômes comme les brûlures aux yeux par contact direct, des difficultés respiratoires en cas d'inhalation, et aussi des nausées, des vomissements, des troubles mentaux en cas d'ingestion [8].

Le bleu de méthylène est un colorant très répandu dans les industries du papier, celle du cuir, les industries alimentaires mais aussi et surtout dans les industries textiles pour la coloration du coton et la de la soie [7-9].

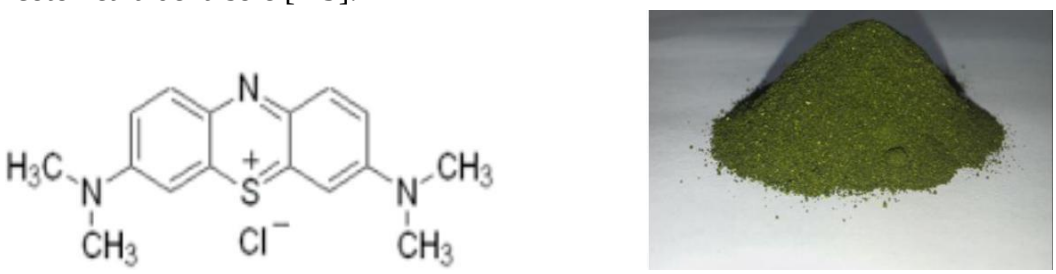


Figure I.1:Bleu de méthylène : a)Représentation moléculaire b) Poudre de bleu de méthylène

I.6. Législation sur l'environnement :

Vus 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 (tableau I-2) [10].

Tableau I-2:Valeurs limites du quelques paramètres pour les effluents textile

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO_5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.7. Les effluents textiles

I.7.1 Procédés de traitement des effluents textiles

Selon la réglementation 06–141, les effluents textiles avant d'être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés, on cite:

- **Physiques**: coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption…
- **Chimiques**: oxydation classique ; oxydation avancées, oxydation par voie électrochimique [11]…
- **Biologiques**: traitement sur un lit fluidisé [12], boue activée [13]…

Citons les procédés les plus couramment utilisées dans le domaine de traitement des colorants:

- **Méthodes physiques**

Coagulation et floculation: le but de ces procédés est de débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d'un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et Volumineux , et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés [11].

Adsorption: L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [14]. le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants le plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, chitosane, biomasse, et goethites [15-16] et récemment des nano-matériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [15].

- **Méthodes chimiques**

  - Procédés d'oxydation classique: les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone [17,18]. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients [11]:

- les molécules se décomposent partiellement.

- Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant dépare.

  - Les procédés d'oxydation avancée: nous allons les détailler dans le **2 éme** chapitre

❖ **Méthodes biologiques**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, on trouve deux types de traitement:

- **Traitement aérobie:** en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour la dégradation DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits Organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.… [15].

- **Traitement anaérobie**: À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [19], de l'azote, du soufre [15].

I.7.2 Nécessité de traiter les effluents textiles :

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 I-3). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [7,12-16].

Tableau I.3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [20,21]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Chapitre II

Les Procédés D'oxydation Avancées

II.1. Introduction :

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA).

II.2. Définition et principes de base des POA :

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vus le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH°), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH [22].

- Les radicaux libres $HO^{2\cdot}$ et leur nombre de base conjuguée $O_2^{\cdot}$ Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres.
- On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

  - POA basés sur la photolyse (UV, UV/H_2O_2) ;
  - POA basés sur l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3/H_2O_2/UV).
  - POA basés sur la réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV, Fe^{3}+/H_2O_2/UV, électro Fenton).
  - POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV).

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau **(II.1) o**u selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH° (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique).

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques **[23],** elles sont caractérisées par la production des radicaux $OH^{\bullet}$ **[24].** Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- simple à réaliser.
- élimination rapide des polluants.
- production in-situ des radicaux réactifs.
- ne produisent pas de déchets secondaires.
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables **[25].**

Chaque procédé à des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mis en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [2**3]** .
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- ce sont des procédés émergents **[24]**

Tableau II.1 : différents procédés d'oxydation avancée [26].

Procédés photochimiques	Procèdes non photo chimiques
• UV/H_2O_2	• Peroxonation (O_3/H_2O_2)
• $UV/H_2O_2/O_3$	• Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)
• Photo Fenton	• Sono chimie
• Photo catalyse hétérogène	• Radiolyse
• Sono –photo –catalyse.	• Electro-Fenton
•Photolyse de l'eau (UV/H_2O)	• Oxydation électrochimique

II.3.Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :

Les POA sont utilisés:

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité
- (amélioration du rapport DBO5/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) **[27].**

II.4. le radicale hydroxyle (OH^o):

II.4.1 Description et Caractéristiques de OH^o :

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

Le radical OH° a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. **[28].**La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} $L.mol^{-1}$ en solution aqueuse **[29].** Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit [**30] :**

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.

- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.

- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.

- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, - NH_2) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO_2, -COOH).

- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués

Figure II.1 : Description et Caractéristiques de OH^{o} [30]

II.4.2 Réactivité des radicaux hydroxyles [30]:

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH^{o} sur le composé organique R

$$R + OH^{\circ} \longrightarrow (ROH^{\circ}) \longrightarrow \text{produits hydroxyles} \qquad (1)$$

2eme cas : élimination d'un atome d'hydrogène

$$RH_2 + OH^{\circ} \longrightarrow (RH^{\circ}) + H_2O \longrightarrow \text{produits oxydés} \qquad (2)$$

Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison **[31].**

II.5. Procédé Fenton :

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horst man Fenton [Fenton. 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [**32].** C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions de fer ferreux (Fe^{2+}) selon l'équation (1) :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + HO^{\bullet} \text{ [33]} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

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

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (1), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) N'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine. [32]

II.5.1.Système (H_2O_2/Fe^{2+}) :

Le système (H_2O_2/Fe^{2+}), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel**[34].**qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux.**[35]**

A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par (H_2O_2/Fe^{2+}) est constitué par la réaction de Fenton :

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}} \quad \textbf{(2)}$$

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques ($R^{\bullet}$ ou $ROO^{\bullet}$ en présence d'oxygène), (Tableau II.3). Les radicaux organon pyroxyles se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone -carbone, et des radicaux secondaires ($HO2^{\bullet}$ /$O2^{\bullet}$, $R^{\bullet}$, $RO^{\bullet}$, etc.)[**30]**.

Tableau II.2 : Réactions de propagation et de terminaison [31].

Réactions	Constantes ($Mol^{-1}s^{-1}$)
$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$2,7.10^7$
$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	3.10^8
$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	10^7-10^{10}
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$	10^8-10^9
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	8.10^5
$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$	7.10^9
$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	5.10^9
$HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow [Fe^{3+} + HO_2]$	$1,2.10^6$
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$<10^3$
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+$	

II.5.2. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents :

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de [2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à pH = 2,8 déterminée par Pignatello **[30].**

Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0] le fer (Fe^{2+}et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des li gants organiques permettant, par complication, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de lignant organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant génèrera évidemment un coût supplémentaire.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires.

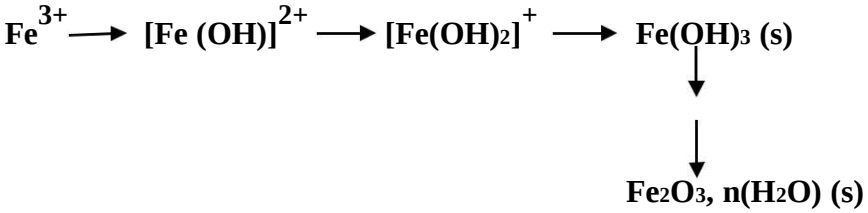
II.5.3.Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influer 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 (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc…), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

II.5.3.1.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. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que NO^{3-}, ou ClO^{4-}, le Fe^{3+} se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+}.

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :



D'après les expériences, l'efficacité de la dégradation est optimale pour des valeurs de pH comprises entre [2,8 et 4,5]. **[36]**

II.5.3.2. Effet du rapport (Fe^{2+}/H_2O_2) :

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de H_2O_2.

Cependant le H_2O_2 réagit avec les ions Fe^{2+} non seulement pour former les $^{\cdot}OH$ mais aussi pour les consommer **[30 ,33].** Donc il est clair que le rapport (Fe^{2+}/H_2O_2) affecte les vitesses de production des $^{\cdot}OH$ et par conséquent on doit utiliser un rapport optimal de ($Fe^{2+/}H_2O_2$).

II.5.3.3. Effet d'oxygène :

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de Fe^{2+} (prévenant de la réduction de Fe^{3+}).Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une Concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel ont trouvé qu'on peut substituer le H_2O_2 par l'O_2 dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. **[**Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique. **[36].**

II.5.3.4.Effet de la température :[37]

L'énergie d'activation de la réaction fenton (réaction d'amorçage de la chaine radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton).étant très faible l'effet de la température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif toute les expériences ont été réalisées à température ambiante dans l'intervalle [20-25] C°.

Tableau II.3 : Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton [38].

Les avantages	Les inconvénients
• Oxydant puissant	• Nécessite apport constant en H_2O_2
• Décoloration rapide de la solution	• Régénération du catalyseur limitée
• minéralisation Des colorants Organiques	

II.6. Les procédés hybrides de traitement

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un

mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

[39] .les traitements hybrides utilisés pour l'élimination des colorants concernent les associations entre les procédés chimiques, physiques et biologiques entre eux. Mais de plus en plus, des nouveaux matériaux combinant les avantages de deux procédés sont élaborés pour traiter les eaux usées de manière plus efficace.

II.6.1 Les matériaux à base de charbon actif

Plusieurs matériaux catalytiques sont élaborés avec le charbon actif pour dépolluer divers types de polluants en ayant l'avantage de pouvoir immobiliser le catalyseur sur le support solide qui est le charbon actif et dans certains cas pouvoir régénérer facilement l'adsorbant au vu de la minéralisation du polluant. Les applications les plus répandues sont :

- ✓ Les matériaux de type CA/TiO_2/UV
- ✓ Les matériaux de type CA/ FeOx
- ✓ Les matériaux de type CA/MnOx

Le procédé utilisé dans notre cas est : Adsorption sur charbon actif /Catalyse hétérogène par les sulfate de fer.

II.7. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux.

La catalyse hétérogène s'oppose donc à la catalyse homogène, dans laquelle les réactifs se trouvent dans la même phase que le catalyseur. Ces réactions interviennent à l'interface, et font appel à des notions de chimie de surface comme l'adsorption, la désorption, mais aussi les notions de surface spécifique, de porosité. De nombreux catalyseurs ont été rapportés dans la littérature tels que les oxydes de fer, les oxydes de titane, les oxydes de manganèse ; pouvant être

sur des supports variés : le charbon actif, la zéolite, les argiles etc. L'oxyde de fer est un catalyseur très souvent utilisé en traitement des eaux en raison de sa forte activité et sa stabilité pour plusieurs réactions d'oxydation en voie humide catalytique [40]. C'est l'un des éléments de la grande famille des matériaux poreux à structure variée [41].Dans la nature, le fer possède de nombreux états d'oxydation: +II, +III, +IV et +VII. Les oxydes de fer sont parmi les plus forts oxydants naturels dans les sols et les sédiments avec des potentiels d'oxydation compris entre 2,08 et 3,03 V. En outre les oxydes de fer possèdent également de pouvoir d'adsorption. Ainsi divers travaux mettent en évidence l'activité des nanoparticules d'oxydes de fer dans l'élimination des polluants. Les oxydes de fer sont généralement considérés comme les plus importants piégeurs de métaux lourds en solution aqueuse en raison de leur surface relativement élevée et de leur structure microporeuse [42].De même [43].démontrèrent que des modifications chimiques par des oxydes de fer pouvaient améliorer les capacités d'adsorption de l'arsenic par les pailles et les balles de riz. Les oxydes de fer sont également utilisés comme catalyseur des réactions de dégradation et de minéralisation des colorants dans les eaux usées en ayant des taux d'abattement de plus de 90%; [44]Cependant l'utilisation des oxydes de fer comme catalyseur des réactions pose un problème car ces derniers sont difficilement récupérables de l'effluent en fin de traitement. De plus une réutilisation du catalyseur est quasi impossible du fait de la perte de ces derniers dans les effluents traités. D'où la nécessité de trouver des supports capables de fixer ces oxydes de fer, permettant ainsi de les récupérer en fin de traitement.

II.8. Le charbon actif

A- Synthèse

Le charbon actif (CA) ou carbone activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. La fabrication du CA passe par deux étapes :

- Une étape de pyrolyse ou de carbonisation consistant à carboniser de la biomasse à haute température. Cette température de pyrolyse dépend généralement de la biomasse à transformer et de la taille des particules en jeu [45].

L'étape de pyrolyse permet la formation d'une première porosité par combustion des matières volatiles qui laissent ainsi des pores en se volatilisant.

- Une étape d'activation qui s'opère selon deux voies : la première étant l'activation physique qui consiste à activer le charbon après carbonisation, par un gaz réactant en utilisant soit le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau ou un mélange des deux[46-47]. la température d'activation physique se situe entre 650°C et 900°C. Cette étape a pour but d'augmenter la première porosité créée par l'étape de pyrolyse. Cependant la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer en fonction du gaz oxydant utilisé [48]). La deuxième voie d'activation est l'activation chimique. Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) après imprégnation.

B- Applications

Le CA a trois principales applications : il est utilisé comme matériau adsorbant des molécules en phases liquides ou gazeuses en raison de sa forte porosité et de son aire spécifique interne élevée, il est aussi utilisé comme catalyseur de certaines réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) mais aussi comme support de catalyseur. Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, …) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface [49]).

Le charbon actif est un matériau largement utilisé en traitement des eaux à cause de son efficacité, de sa disponibilité. Toutefois, l'utilisation du charbon actif seul ne permet pas de minéraliser le polluant. Le charbon actif permet juste un transfert de pollution d'une phase vers une autre. Néanmoins la grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal, qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. Ce qui fait du CA un support idéal pour les catalyseurs métalliques, d'où l'intérêt d'utiliser le charbon actif dans notre étude comme support de catalyseur.

Le charbon actif est de plus en plus préparé à partir de certains résidus agricoles, réduisant ainsi son coût de fabrication par rapport au charbon actif commercial, ce qui permettrait aussi de trouver des voies de valorisation pour ces déchets agricoles. Ainsi plusieurs biomasses sont utilisées pour la fabrication du charbon actif, en ayant

généralement pour critère la disponibilité dans la zone d'étude et surtout le fait d'être un déchet de l'agriculture ce qui permettrait de minimiser le coût de la matière première.

II.8.1.Imprégnation de charbon actif :

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs hétérogène est l'imprégnation.

Cette méthode comporte trois étapes essentielles

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates…) dissous dans un solvant
- le séchage du solide imprégné,
- la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal),
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

Le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

II.8.1.1. Imprégnation avec interaction

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échange ionique, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée.

II.8.1.2. Imprégnation sans interactions

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur.

Lors de l'imprégnation sans interaction, deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

II.8.1.2.1. Imprégnation capillaire

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis.

Exothermicité :

Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide.

II.8.1.2.2. Imprégnation diffusionelle :

II.8.2.Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80°C et 200°C afin d'éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant, rend l'étape de séchage anodine.

Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir :

- la composition de l'atmosphère du séchoir, du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière,

- le niveau de température.

II.2.3.La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400°C à 600°C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur,
- modification de la texture par frittage. [50]

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1.Introduction :

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

III.2.Matériel et Méthodes :

L'utilisation des substances organiques dans l'industrie sans traitement, est 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 la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (B.M) par procédé Fenton en phase homogène et hétérogène.

Nous présentons en premier lieu, la technique du dosage du B.M et les réactifs utilisés pour la dégradation de notre colorant.

III.2.1. Matériel chimique

❖ Colorant étudié:

Le bleu de méthylène est le colorant modèle choisi pour notre étude qui est un colorant synthétique cationique $C_{16}H_{18}CIN_3S$. Sa masse molaire est de 319,85 g/mol sa solubilité dans l'eau 40 de marque BIOCHEM Chemopharma pur à 99%. C'est un colorant facile à étudier au laboratoire du fait de sa nature colorée. Il a un spectre d'absorption dans le visible à une longueur d'onde de 664nm.

Figure III.1 : Le Bleu de méthylène.

❖ **Autres réactifs utilisés**

Le tableau III.1 résume les principaux réactifs utilisés et leurs principales caractéristiques

Tableau III .1: Principaux réactifs utilisés

Produits	**Fournisseurs**	**Qualité**
Acide sulfurique (H_2SO_4)	PANREAC	96%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	SIGMA-ALDRICH	98%
Sulfate de fer ($FeSO_4$)	Panreac	99%
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	THERALAB (Pharmaceutique)	10V
Charbon actif	Pro Labo	Diamètre <3mm (végétale ,activé)
Permanganate de potassium $KMnO_4$	ACROS	95%
Iodure de potassium KI	Reide l. de haën	99%
Molybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Reide l. de haën	99%
Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$	Biochem	99%
Indicateur d'iodure	Biochem	L'amidon

III. 3. Dosage de peroxyde d'hydrogène :

III.3.1 Méthode manganimétrique :

- ***Principe :***

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

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn_2^+ + 4\ H_2O$

$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$

Soit : $5\ H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6\ H+ \rightarrow 5\ O_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

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 (KMnO4) 0,1 N (soit 0,02 mol/L).

- **Mode opératoire**

Dans une fiole conique de 250 mL, ajouter :

- environ 20 mL d'eau d'ionisée.
- 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 $VKMnO_4$ 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 :

$$\mathbf{[H_2O_2]} = \frac{\mathbf{5[KMnO4]\,.VKMnO4}}{\mathbf{2VE}}$$

III.3.2. Méthode iodométrique :

- **Principe :**

La méthode iodométrique est basée sur l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, la réaction étant catalysée par le molybdate d'ammonium :

$H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$

L'iode libéré est titré en retour par une solution titrée de thiosulfate de sodium :

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

- **Réactifs**

- Acide sulfurique N.
- Solution de molybdate d'ammonium $(NH_4)\ 6Mo_7O_{24}$ à 15 g/L.
- Solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/L.
- Solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1 N.
- Indicateur d'iode (thiodène, empois d'amidon…).

- ***Mode opératoire***

- Dans une fiole conique de 250 mL, ajouter :
- Environ 20 mL d'eau déionisée,
- 1 mL d'acide sulfurique,
- 10 mL de la solution de KI à 0,1 mol/L,
- Un volume V_E (mL) d'échantillon à doser, généralement compris entre 1 mL et 200 mL,
- environ 0,5 mL de la solution de molybdate d'ammonium à 15 g/L.

Titrer par la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à décoloration,

En ajoutant l'indicateur d'iode en fin de décoloration. Soit V le volume (en mL) de thiosulfate nécessaire.

- ***Expression des résultats***

Lorsque l'on utilise la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N préconisée

Ci-dessus, la concentration en peroxyde d'hydrogène se calcule comme suit :

$[H_2O_2]$ mol/L = 0,1 V / V_E

$[H_2O_2]$ g/L = 3,4 V/V_E

Avec :

V = volume en mL de la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N utilisé pour le titrage.

V_E = volume d'échantillon à doser.

III.4. Préparation de la solution du bleu de méthylène :

La solution mère du B.M de concentration 100 mgL^{-1} a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du B.M au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.

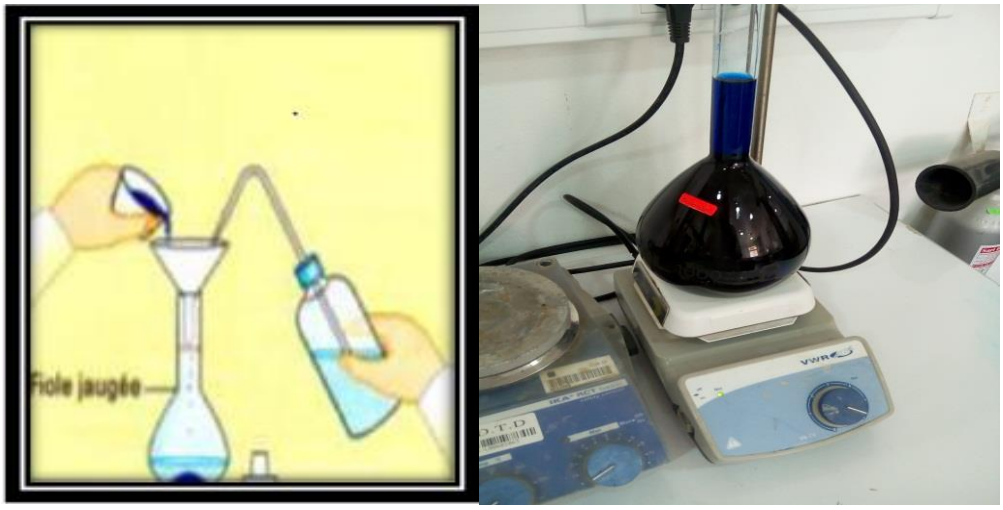


Figure III.2 : Préparation de la solution du bleu de méthylène.

III.5. Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton :

III.5.1. Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton :

Pour le procédé de Fenton, le mode opératoire est comporte les étapes suivantes :

Une solution du colorant de 30 mg/L en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour l'ajustement de pH. Le sulfate de fer est par la suite introduit dans les solutions de colorant. le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer la dissolution du sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution.

Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation radicalaire analysée par spectroscopie UV-Vis et DCO et COT.

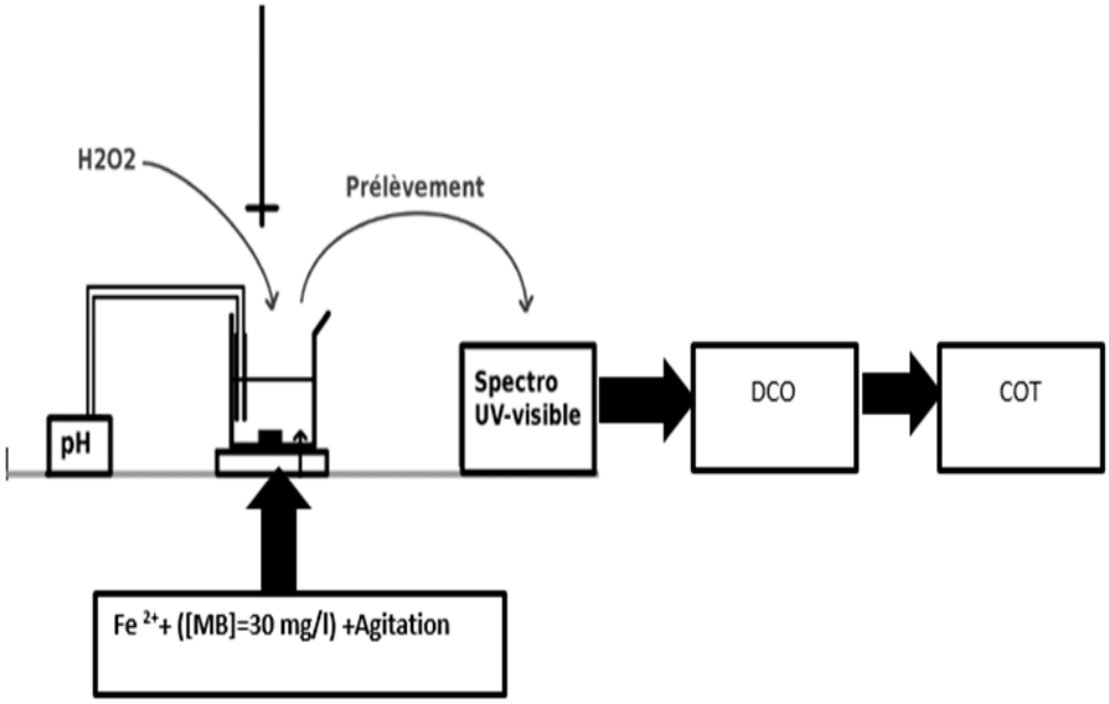
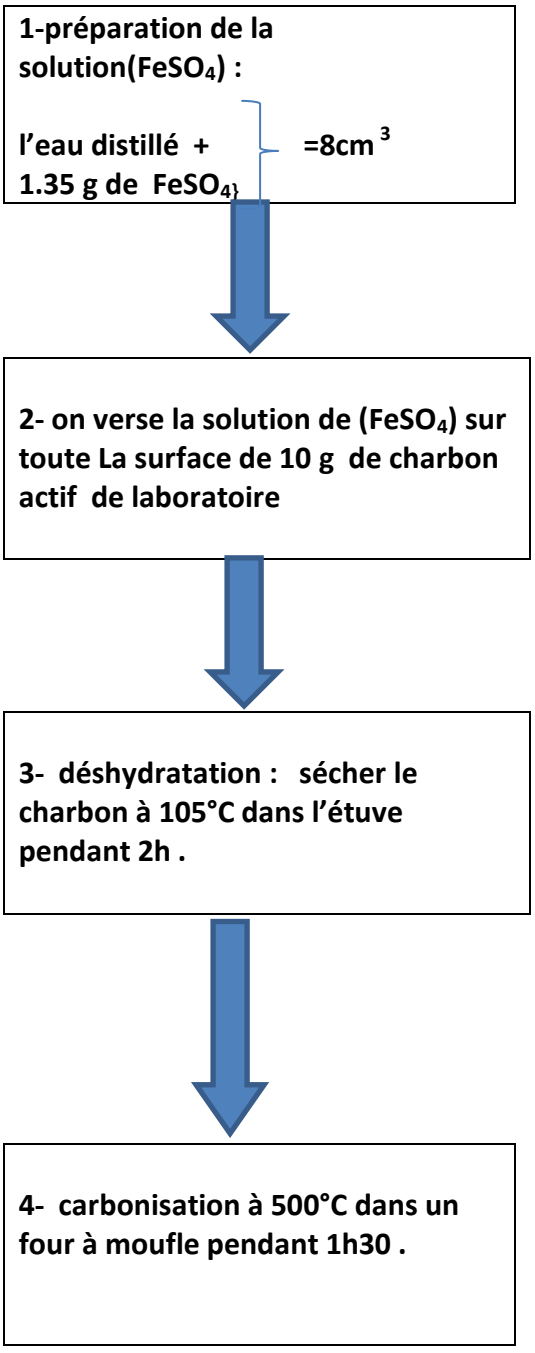


Figure III.3 : Démarche expérimentale pour le procédé de Fenton

III.6. Préparation de charbon actif imprégné :



FigureIII.4 : Schéma de la préparation de charbon actif imprègne par le $FeSO_4$

I.7. Matériel utilisé :

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du B.M par procédé Fenton en utilisant :

- **La spectrophotométrie (UV-Visible) :**

Appareil UV cm^2 SAFAS MONACO

La spectrophotométrie est une méthode quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, **Figure III .5 :La spectrophotométrie**

- généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.
- La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.
- Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$A = \log (I_0/I)$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée ;

I : intensité de la lumière transmise ;

A : absorbance ;

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de colorimétrie. Un spectrophotomètre mesure l'absorbance

d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette.

Une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité **I** traverse alors une cuve contenant la solution étudiée.

Une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I traverse alors une cuve contenant la solution étudiée.

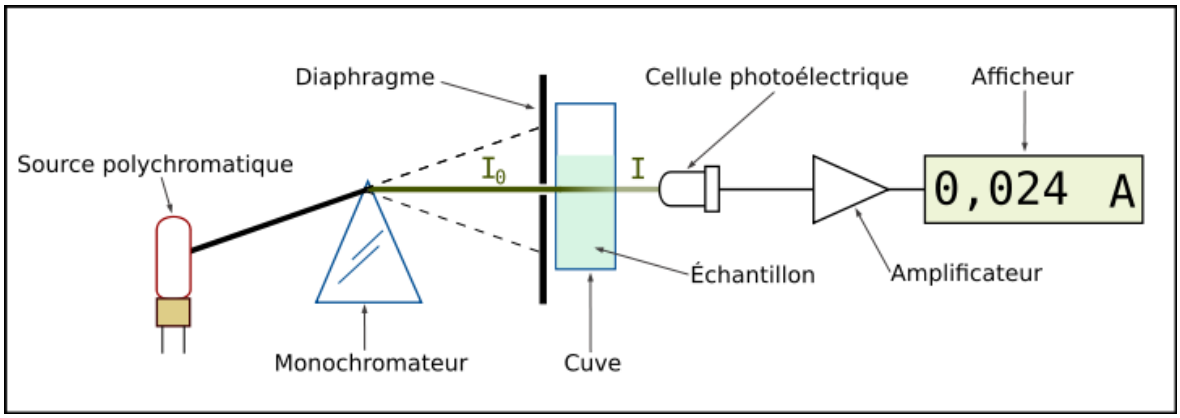


Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Caractérisation par spectrophotomètre.

- **pH-mètre :**

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

Figure III.6: pH mètre WTW

❖ **Agitateur magnétique :** **la balance :**

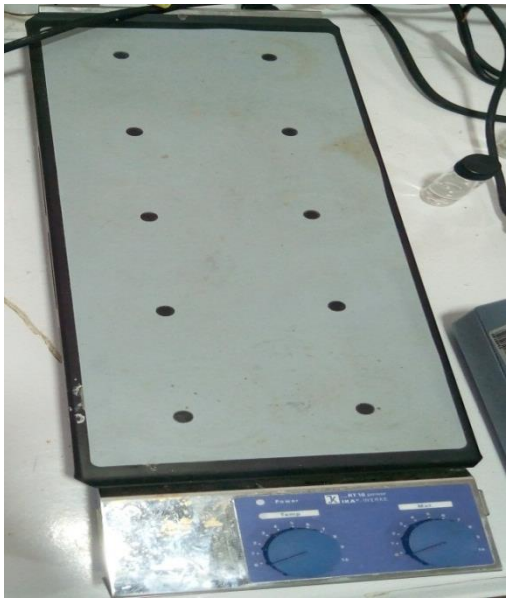


Figure III.7 : Agitateur magnétique KikaWerke RT10 Power

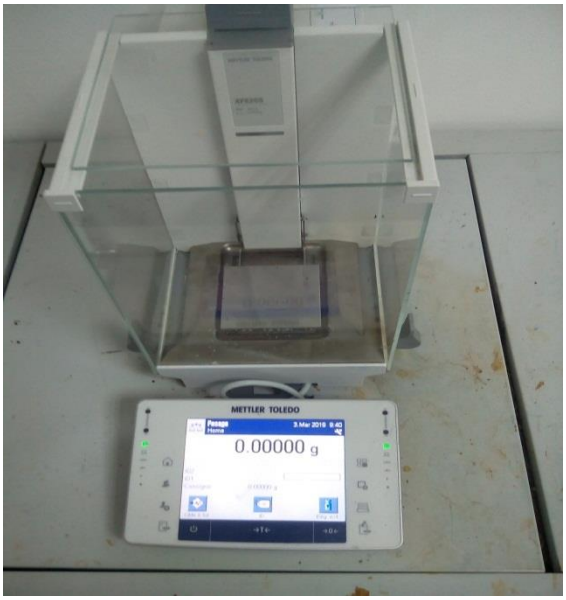


Figure III.8 : Balance, Mettler Toledo

❖ **DCO : Demande chimique en oxygène.**

Figure III.9 : Appareil de DCO HACH DR 2010

La valeur de la DCO indique la quantité d'oxygène qui est nécessaire pour l'oxydation de toutes les substances organiques dans l'eau en mg/L ou mg/m^3.

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est étroitement liée à la méthode standard de laboratoire nommée Méthode Dichromate. Avec cette méthode, la demande chimique en oxygène est déterminée au cours de la digestion avec l'acide chromique de la charge organique dans les eaux usées. Sur la base de cette méthode, la DCO est devenue un paramètre couramment utilisé dans l'analyse des eaux usées. Il est utilisé pour la planification dans les usines de traitement des eaux usées, pour le contrôle de l'efficacité du nettoyage et pour le calcul des taxes sur les eaux usées.

- **COT : le carbone organique totale.**

Figure III.10 : Appareil de COT LANGE DR 19000

Le COT (Carbone Organique Total) est l'un des plus important paramètres composites dans l'évaluation de la pollution organique de l'eau. Comme il inclut tous les composés carbonés en une seule masse, il est exactement défini et représente une quantité absolue. Par conséquent, il peut être déterminé directement. En relation avec le COT, d'autres paramètres comme le CT, le TIC, sont utilisés. La relation entre ses paramètres de somme et leurs significations sont présentées dans la figure suivante:

CT : "carbone organique et inorganique dans l'eau incluant le carbone élémentaire"

CIT :"carbone inorganique contenu dans l'eau, carbone élémentaire, carbone total dioxyde"

COT : "le carbone organique dans l'eau, lié aux substances dissoutes ou en suspension. Le carbone élémentaire sera également déterminé"

"Le carbone organique total (COT) est une méthode de mesure de la teneur en carbone des substances organiques dissoutes et non dissoutes dans l'eau"

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction :

Ce chapitre porte sur la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène, par les procédés d'oxydation avancée suivants : Fenton homogène et hétérogène. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible ; Demande Chimique d'oxygène (DCO) et le Carbone Organique Totale (COT) en fonction de temps.

La réaction d'oxydation du BM par H_2O_2 peut s'écrire

$$C_{16}H_{18}ClN_3S + 51{,}5H_2O_2 \rightarrow 16CO_2 + 13/2H_2O + 3HNO_3 + H_2SO_4$$

IV.1.Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximales :

Le spectre d'absorbance du B.M a été balayé entre 400 et 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration Le pic de notre colorant est obtenu à 664nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standards variant de 1 à 10 mg.L^{-1}.

Spectre d'absorption

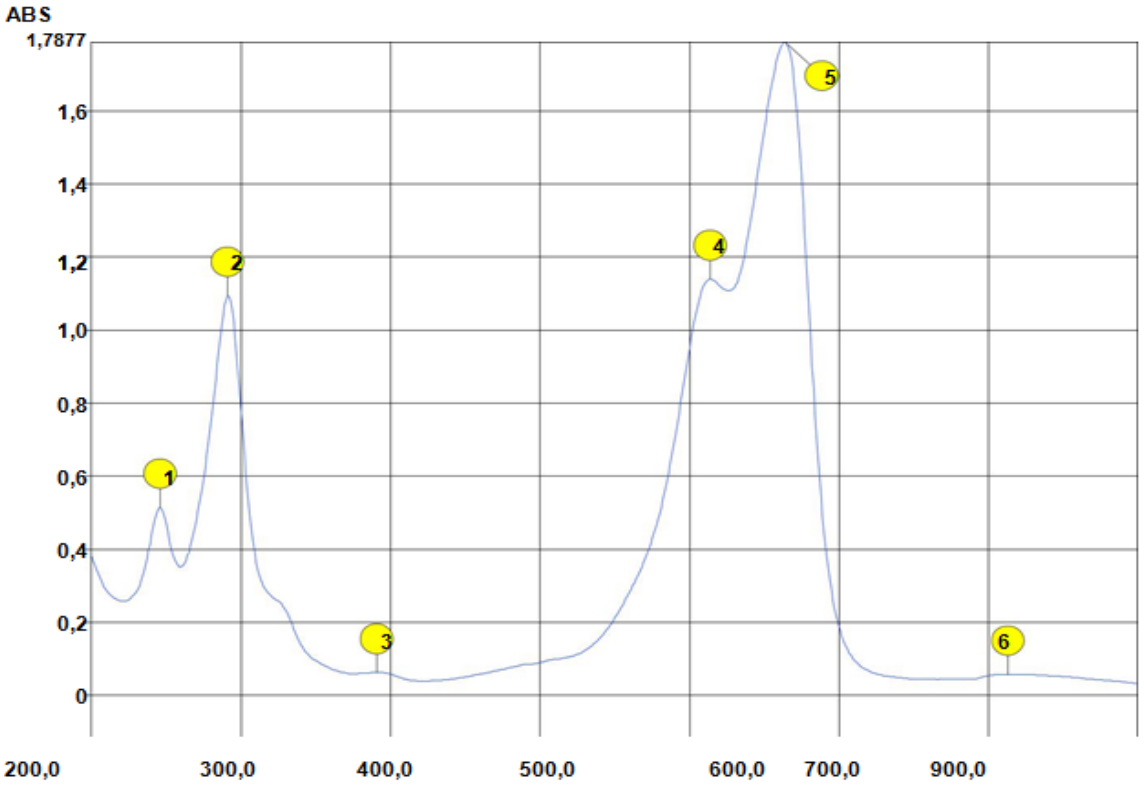


Figure IV.1:Balayage de bleu de méthylène.

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 664 nm, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

IV.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les solutions aqueuses contenant du colorant BM, ont été préparées par dissolution respective du BM sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions une série de solutions de concentrations bien déterminées (0.5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La figure (IV.3) représente la courbe d'étalonnage de BM.

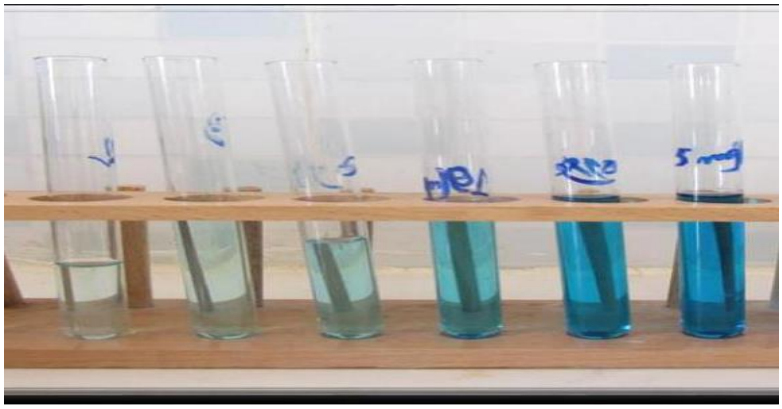


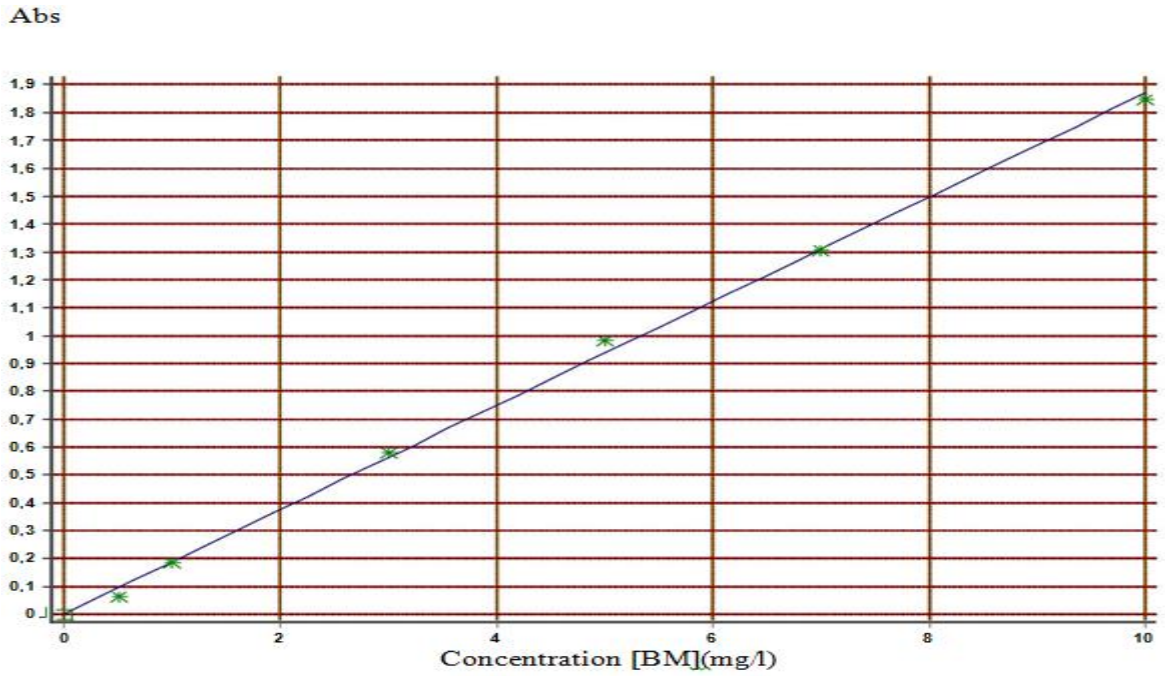
Figure IV.2 : une série de solutions de BM à différentes concentrations [1 ; 10] mg/l.

Tableau IV- 1: Absorbances à différentes concentrations du BM.

Solution	1	2	3	4	5	6
Concentration. (mg/l)	0,5	1	3	5	7	10
Absorbance Pour λ=664 nm	0.0647	0.1835	0.5807	0.9841	1.3068	1.8451

$$F(x) = 0{,}18684x + 0{,}00194$$

$$R^2 = 0{,}99928$$



a = 0,18684

b = 0,00194

Corrélation = 0,99928

Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrophotométrie UV-visible.

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies avec un très bon coefficient de corrélation, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

IV.3. Influence des conditions opératoires sur la réaction de Fenton homogène :

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres tel que la concentration initiale du polluant organique, le pH, $[Fe^{2+}]$, le rapport ($[H_2O_2]$/ $[H_2O_2]_S$).

IV.3.1.Effet du pH du milieu :

Etant donné que le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer et plus précisément du Fe^{2+}, il nous est paru nécessaire de commencer l'étude par la détermination du pH optimale pour le procédé. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein de la solution des ions SO_4^{2-}suite à l'addition du Fe^{2+}sous la forme de (Fe_2SO_4 ,7H $_2$O).

Nous avons fait la manipulation en considérant des pH différents :

pH = 2 ; pH =3 ; pH=5 et pH=7 et ce pour évaluer l'efficacité des procédés dans des pH différents. Les mesures de pH sont réalisées grâce à un pH-mètre.

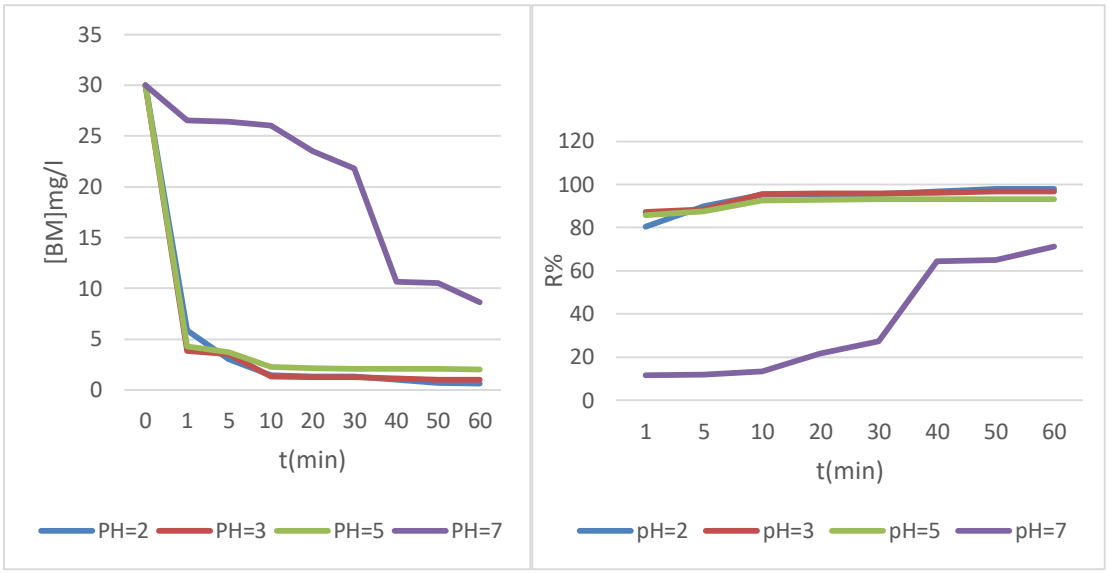
Nous avons fait toutes les expériences avec la concentration stœchiométrique de H_2O_2 : **$[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M**.

Essai 01 : les conditions opératoires [BM]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M , V=100 ml , $[Fe^{2+}]$ = 25mg/l.

Tableau IV-2 : Evolution du rendement du [BM] en fonction du temps pour les différents pH.

t (min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	pH=2	80,43	89,93	95,17	95,60	95,67	96,63	97,77	98,00
	pH=3	87,17	88,33	95,53	95,90	95,93	96,20	96,60	96,67
	pH=5	85,67	87,57	92,50	92,93	93,03	93,13	93,17	93,27
	pH=7	11,63	11,90	13,30	21,63	27,23	64,53	64,87	71,17

Les résultats obtenus sont représentées sur la figure (IV.4) :



(A) (B)

Figure IV. 4 : *(*A) Evolution de la [BM] en fonction du temps pour les différents pH.

(B) Rendements d'élimination du [BM] en fonction de temps pour les différents pH.

Interprétation :

La figure IV .4 représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de Fenton à différents pH (2 ; 3 ; 5 ; 7).

Nous avons remarqué une diminution des concentrations du bleu méthylène pendant les premières minutes, ce qui montre que l'oxydation de ce colorant par le réactif de Fenton est très rapide dans le milieu acide, pH de 2 ; 3 et 5.

Nous avons observé aussi qu'on peut arriver à un taux élevé de dégradation du bleu de méthylène et une décoloration très remarquable dans la première minute du traitement.

Par contre dans le milieu neutre (pH=7) le rendement d'élimination du BM est plus faible pendant 60 min par rapport au milieu acide.

Sur la figure (IV.4) nous avons reporté les taux de rendements obtenus après un temps de traitement de 60 minutes.

La dégradation du bleu de méthylène atteint plus de 80% dès la première minute du traitement dans le milieu acide par contre pour le pH=7 elle corresponde à 11 ,63 %.

Donc : le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton est le pH = 2, avec un rendement de 98 % au bout de 60 min.

Le pH acide est le meilleur pH car il évite la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes.

Tableau IV- 3 : Evolution de la DCO et du COT pour différents pH après un temps de réaction de 60 min.

pH	2	3	5	7
DCO mg/L d'o_2 (60min)	15	26	27	37
COT mg/L	7,62	10,43	18,70	21,02

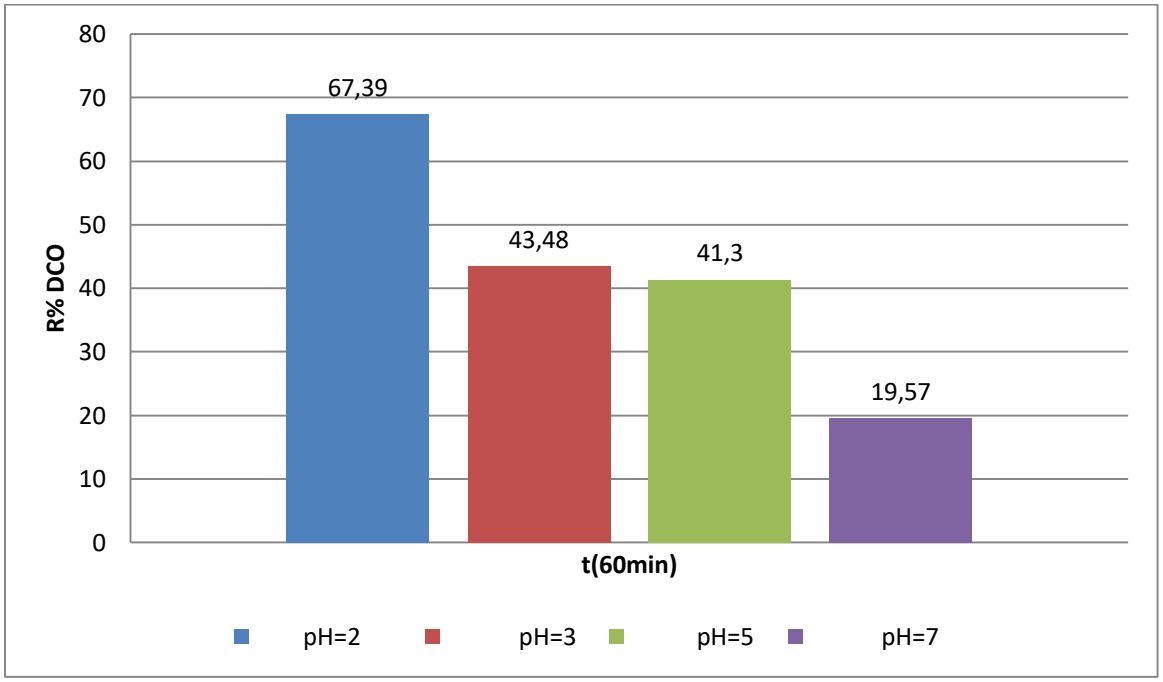


Figure IV. 5 : Rendements d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60min pour les différents pH.

Interprétation :

Nous avons remarqué à partir de cette figure IV. 5 que le rendement d'élimination de la DCO à pH=2 est de 67,39%, est très élevé par rapport aux autres pH (3 ,5 ,7)

Le suivi de l'élimination de la DCO et similaire à celui de l'élimination de BM.

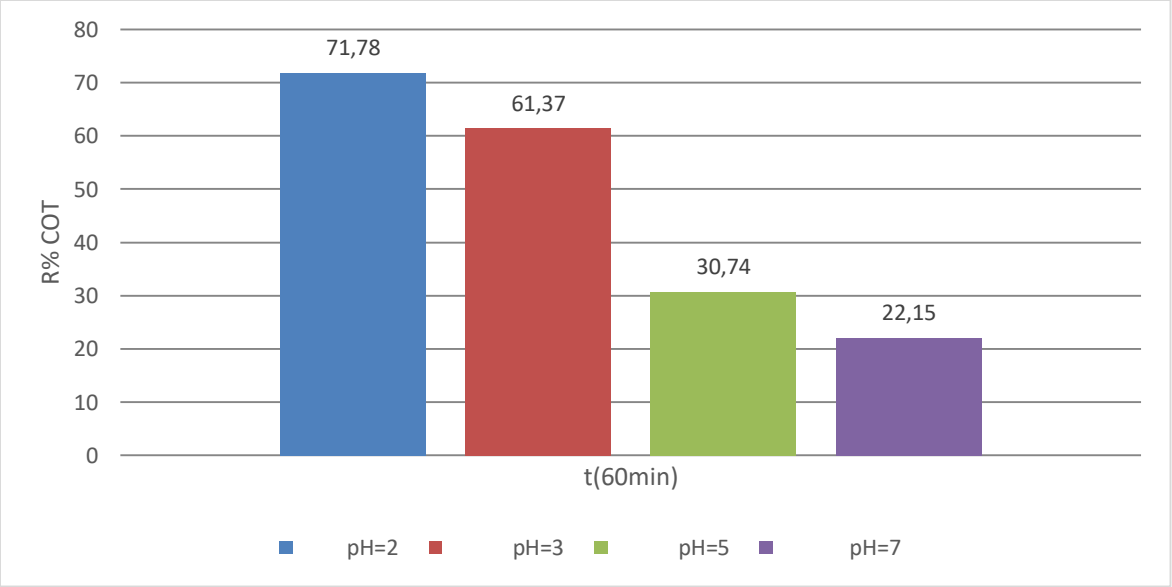


Figure IV. 6 : Rendements d'élimination du COT après un temps de réaction de 60 min pour les différents pH.

Interprétation

Le meilleur rendement du COT (71,78%) confirme les résultats de l'oxydation du BM pour le choix du meilleur pH (pH=2).

IV.3.2.Effet de la concentration du catalyseur [Fe^{2+}] :

La concentration du fer ferreux joue un rôle important sur l'efficacité du procédé Fenton. Pour cela, nous avons déterminé la concentration optimale pour la dégradation du bleu de méthylène,

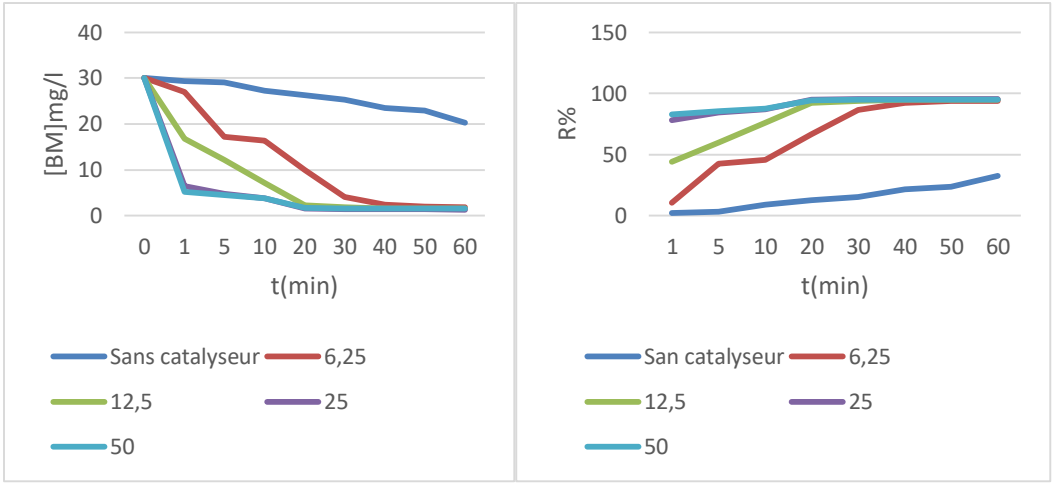
Essai 02 : les conditions opératoires

[BM]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4, 45 .10^{-3} M, V=100 ml, pH = 2.

Tableau IV-4 : Evolution du rendement de la [BM] en fonction du temps pour les différentes [Fe^{2+}]

T (min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	Sans catalyseur	2,23	3,27	9,13	12,37	15,50	21,60	23,43	32,60
	6,25	10,30	42,47	45,63	66,83	86,67	92,20	93,60	93,73
	12,5	43,93	59,53	76,20	92,47	93,90	94,73	94,83	94,97
	25	78,30	84,17	87,20	94,83	95,30	95,40	95,43	95,57
	50	82,90	85,27	87,50	94,37	94,63	94,67	94,77	94,80

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante (IV.7).



(A) (B)

Figure IV. 7 : (A) Evolution du [BM] en fonction de temps pour les différentes [Fe^{2+}].
(B) Rendement d'élimination de la [BM] en fonction du temps pour les différentes [Fe^{2+}].

Interprétation :

La figure IV.7 représente l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de Fenton homogène avec des différentes concentrations du catalyseur Fe^{2+} variant de 6 ,25 ; 12,5 ; 25 ; 50 (mg/l) et aussi dans le cas d'absence de catalyseur.

Dans l'essai sans catalyseur on a trouvé un faible rendement d'élimination du colorant (32,60%).

Pour les différentes concentrations du Fe^{2+}, nous avons remarqué des meilleurs rendements pour les concentrations de 25 et 50 mg/l .

En effet le rendement de dépollution obtenue avec 25 mg/l après un temps de réaction de 60 min est de 95,57 %, il est très élevé et aussi important que celui de 50 mg/l qui est de 94,80%.

Il est donc préférable, dans un but économique et environnemental d'utiliser moins de catalyseur (25 mg/l).

Il est à signaler que dans le cas de concentrations importantes de Fe^{+2}, ce dénier peut réagir avec les radicaux hydroxyles, ce qui va minimiser le rendement d'élimination du BM.

Tableau IV. 5 : Evolution de la DCO et du COT pour différentes [Fe^{2+}] après un temps de réaction de 60 min.

[Fe^{2+}]	Sans catalyseur	6,25	12,50	25	50
DCO mg/L d'o_2 (60min)	35	33	31	29	33
COT mg/L	23,24	13,44	9,96	8,03	14,30

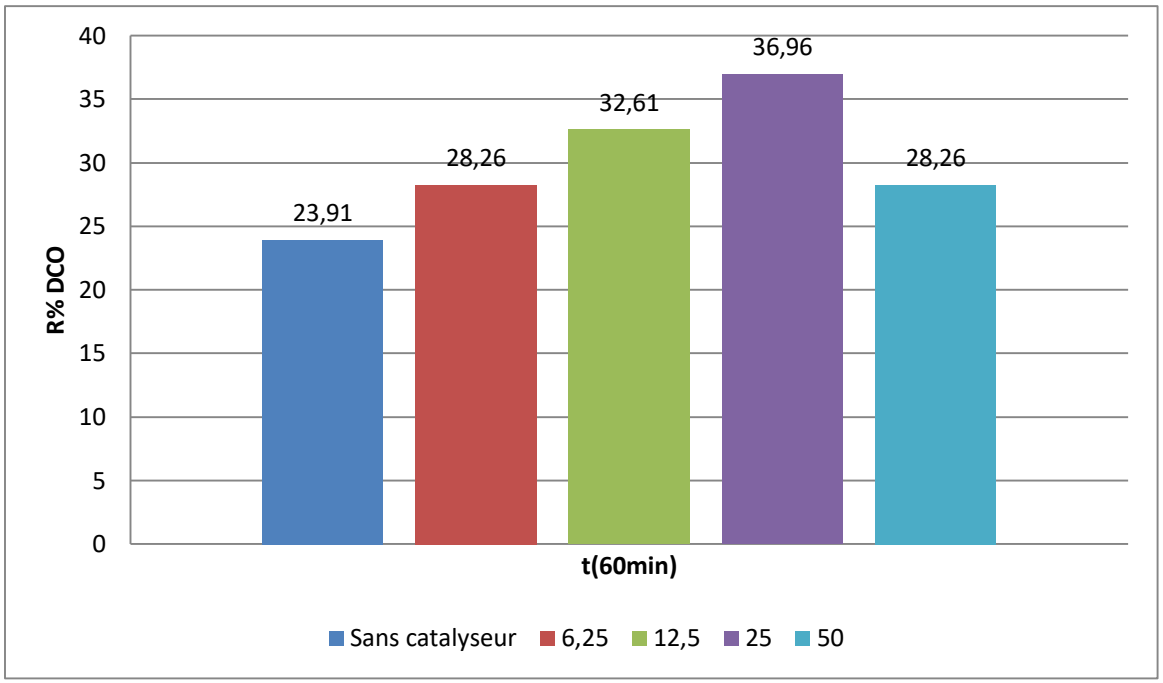


Figure IV. 8: Rendements d'élimination de la DCO après un temps de réaction du 60 min pour les différentes [Fe^{2+}].

Interprétation :

On remarque à partir de la figure IV. 8 que le meilleur rendement d'élimination de la DCO est de 36,96% pour une concentration de 25 mg/l, ce rendement n'est pas important, ce qui montre, que l'oxydation n'est pas totale mais reste à une étape intermédiaire (partielle)

D'après le tableau IV. 5 nous remarquons que la valeur de la DCO qui est de 29 mg /l d'O_2 respecte la norme algérienne qui est de 250 mg/ld'O_2.

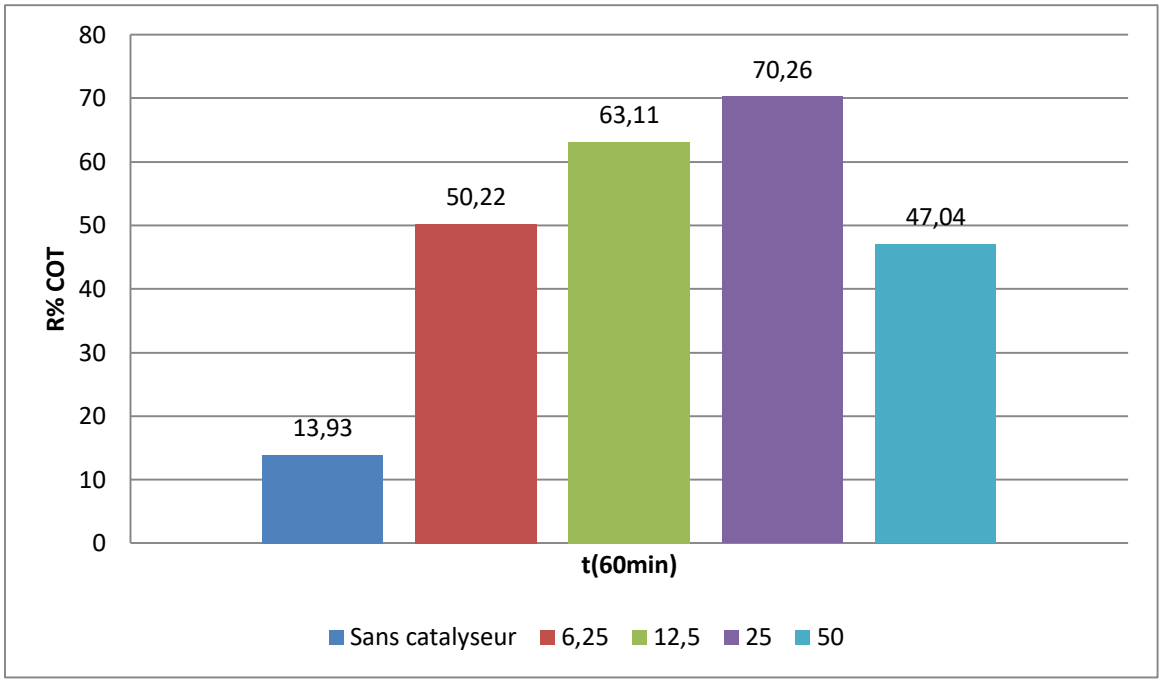


Figure IV. 9: Rendements d'élimination du COT après un temps de réaction de 60 min pour les différentes [Fe^{2+}].

Interprétation :

A partir de la Figure IV.9nous remarquons comme dans les deux cas (BM, DCO) que le meilleur rendement correspond à une teneur de Fe^{+2} de 25mg/l avec un rendement assez important de 70,26%.

IV.3.3.Effet de la concentration en H_2O_2:

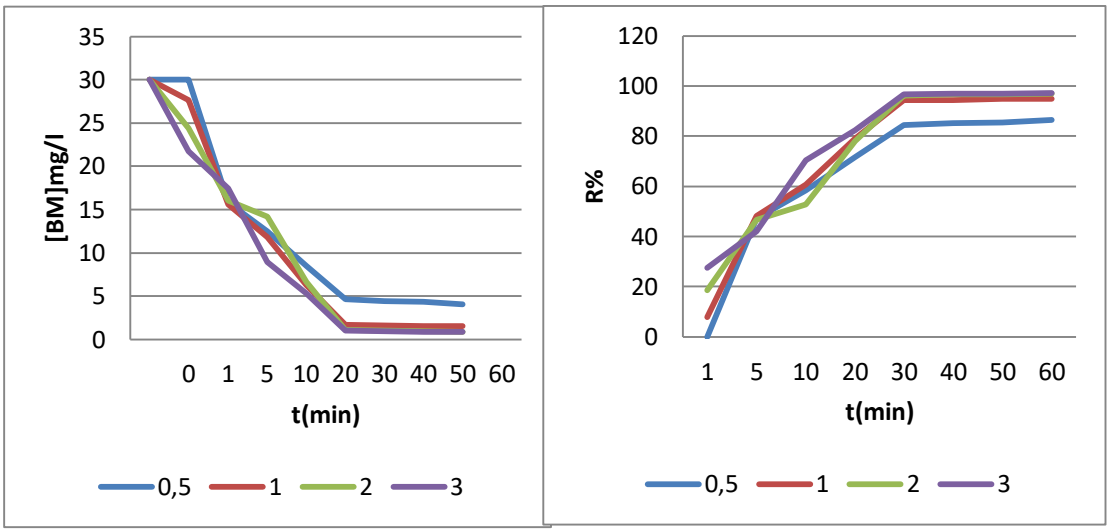
L'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R (c'est la concentration de H_2O_2 divisé sur la concentration de H_2O_2 stœchiométrique) de (0, 5, 1, 2 et 3)

Essai 3 : les conditions opératoires :

[BM]= 30 mg/l, [Fe^{2+}] = 25mg/l, V=100 ml, pH = 2, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M

Tableau IV-6 : Evolution de rendement de [BM] en fonction du temps pour les différentes $[H_2O_2]$.

T (min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	0,5	0,00	47,20	58,33	71,60	84,43	85,23	85,40	86,57
	1	7,80	48,13	60,63	79,07	94,37	94,37	94,77	94,97
	2	18,57	46,60	52,77	77,97	96,27	96,60	96,73	97,00
	3	27,57	41,97	70,30	82,30	96,60	96,83	97,00	97,07



(A) (B)

Figure IV. 10 : *(*A)- Evolution de la [BM] en fonction de temps pour les différents rapports. (B)-rendement d'élimination du [BM] en fonction de temps pour les différents rapports.

Interprétations :

Les courbes de la figure IV .10 représentent l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu méthylène par le procédé de Fenton avec différents rapports.

Nous avons remarqué la décroissance de ces courbes et la diminution de la concentration du bleu méthylène, en parallèle avec l'augmentation du rapport.

En effet l'augmentation graduelle de celui-ci permet la production d'une quantité plus élevé des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant.

Tableau IV-7: Evolution de la DCO et du COT pour différents rapport après un temps de réaction de 60 min.

Rapport	0,5	1	2	3
DCO mg/L d'o_2 (60min)	44	40	18	15
COT mg/L	23,14	7,85	5,68	3,85

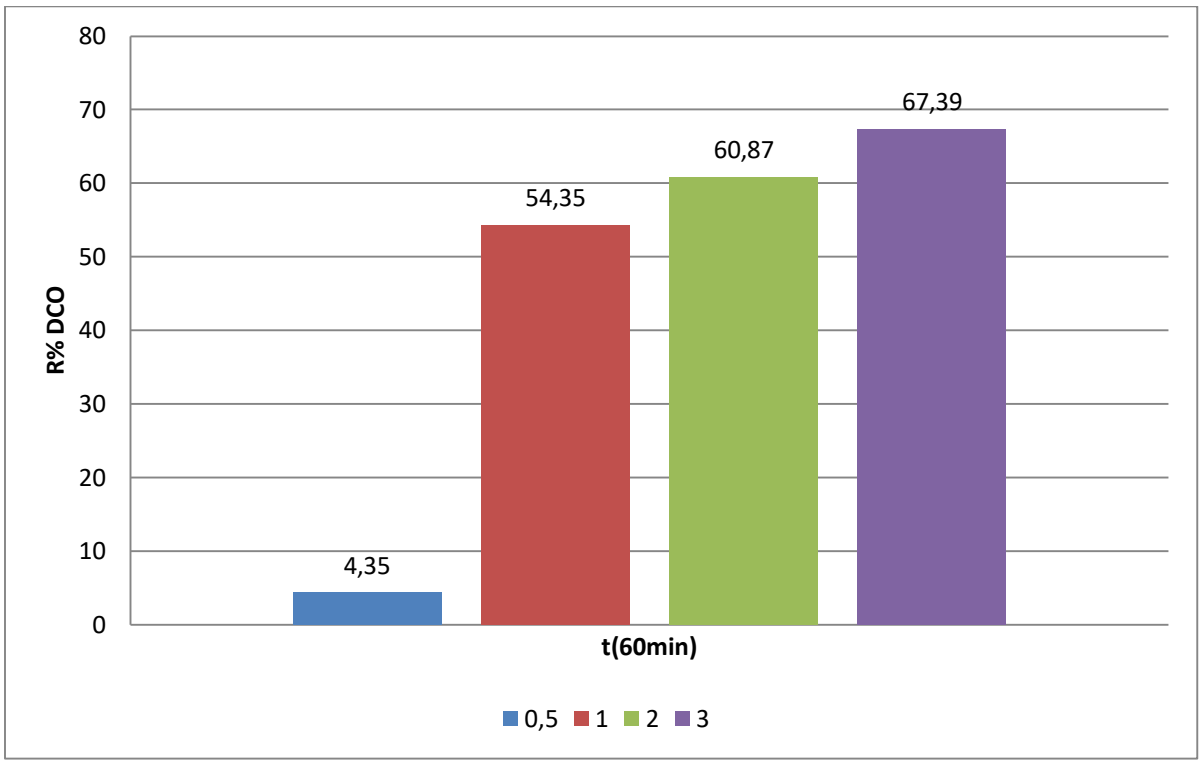


Figure IV. 11: Rendements d'élimination de la DCO après un temps de réaction du 60 min pour les différents rapports ($[H_2O_2]$ / $[H_2O_2]_S$).

Interprétation :

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement d'élimination de la DCO augmente avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène, qui atteint un bon rendement de 67,37% pour un temps de réaction de 60 minutes.

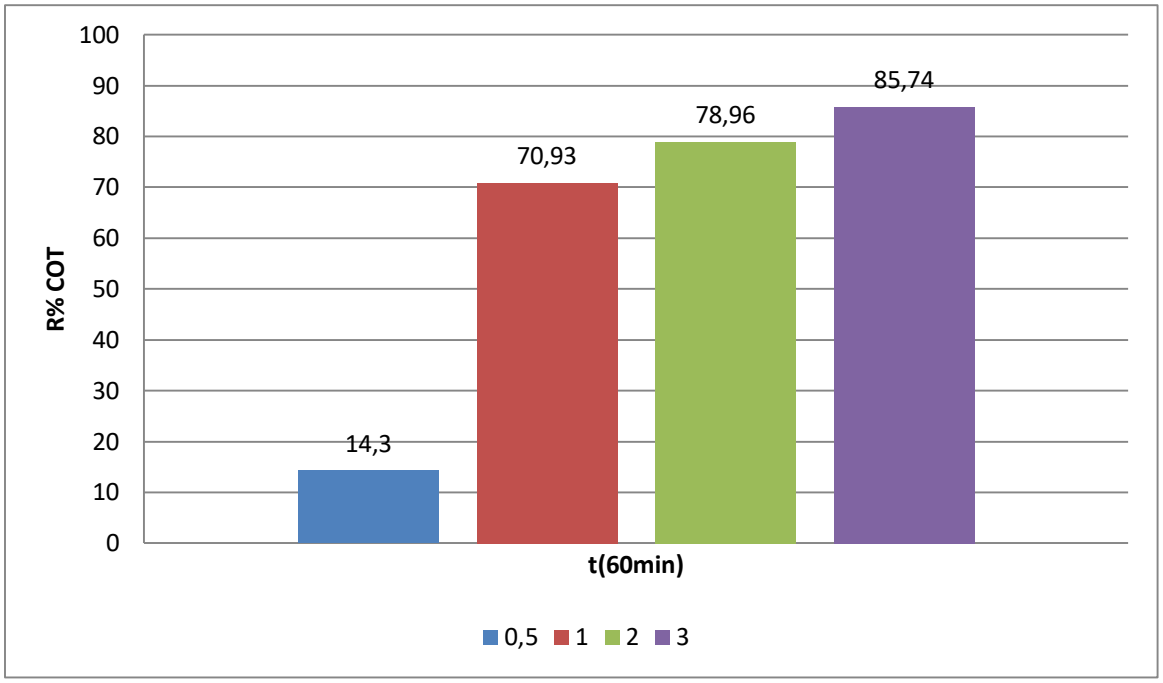


Figure IV. 12: Rendements d'élimination du COT après un temps de réaction de 60 min pour les différents rapports ($[H_2O_2]$ / $[H_2O_2]_S$).

Interprétation :

Les valeurs de COT confirment les résultats précédents, avec un très bon rendement de 85,94% pour un rapport de 3.

Dans le cas d'un rapport égale à 0,5 nous constatons une très bonne élimination du BM (86 ,57%) par contre le rendement d'élimination de la DCO (4,35%) et du COT (14,3%) restent très faibles, ce qui fait que dans ce cas précis nous assistons surtout à une oxydation très partielle.

IV.4.Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton hétérogène :

Nous avons fait le même mode opératoire que Fenton homogène, juste on a changé le catalyseur le sulfate de fer ferreux ($FeSO_4$) par un catalyseur hétérogène, le charbon actif imprégné par le $FeSO_4$.

IV.4.1.Effet du pH du milieu :

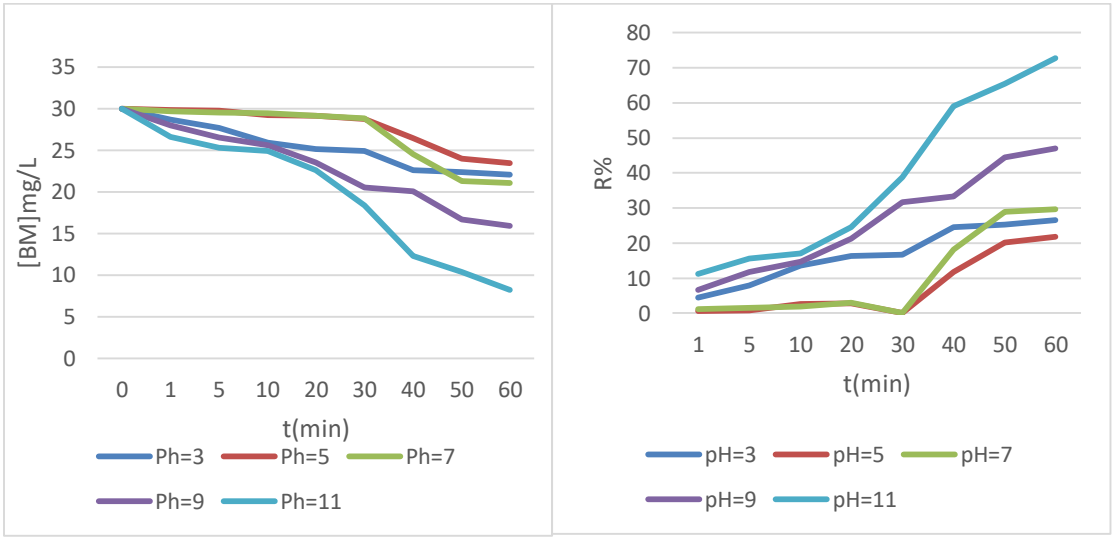
Nous commençons l'étude par la détermination du pH optimale pour le procédé. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium.

Essai 04 :

Les conditions opératoires [BM] = 30 mg/l, $[H_2O_2]_S = 4{,}45 .10^{-3}$ M, V = 100 ml, $[CA_i]$ = 2 g/l

Tableau IV-8 : Evolution du rendement de la [BM] en fonction de temps pour les différents pH.

t(min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	PH=3	4,43	7,83	13,53	16,30	16,97	24,60	25,33	26,47
	PH=5	0,56	0,80	2,67	2,80	4,07	11,80	20,13	21,74
	pH=7	1,07	1,50	1,97	2,97	3,90	18,23	29,00	29,73
	PH=9	6,60	11,67	14,63	21,17	31,63	33,27	44,43	47,10
	PH=11	11,27	15,60	17,07	24,57	38,87	59,13	65,53	72,77



(A) (B)

Figure IV. 13: *(A)*- Evolution de la [BM] en fonction de temps pour les différents pH. (B)- Rendements d'élimination du [BM] en fonction de temps pour les différents pH.

Interprétations :

Sur la figure IV.13 on note qu'au tout début, l'augmentation du pH favorise la réaction. Une grande oxydation du bleu de méthylène en présence de Fe en milieu basique.

Etant donné que le bleu de méthylène est un colorant cationique, il y a une compétition entre les ions H^+ contenus dans l'acide et les ions cationiques du colorant au niveau du site actif du catalyseur, pouvant expliquer une plus grande oxydation du colorant en milieu basique aux premières minutes de la réaction. Toutefois, on remarque qu'après 60 minutes de réaction un rendement de 72,77% à pH 11, contre 26,47 % à pH 3.

Tableau IV- 9: Evolution de la DCO et du COT pour différents pH après un temps de réaction de 60 min.

pH	3	5	7	9	11
DCO mg/L d'o_2 (60min)	43	45	35	33	30
COT mg/L	20,57	22,33	15,62	13,45	11,69

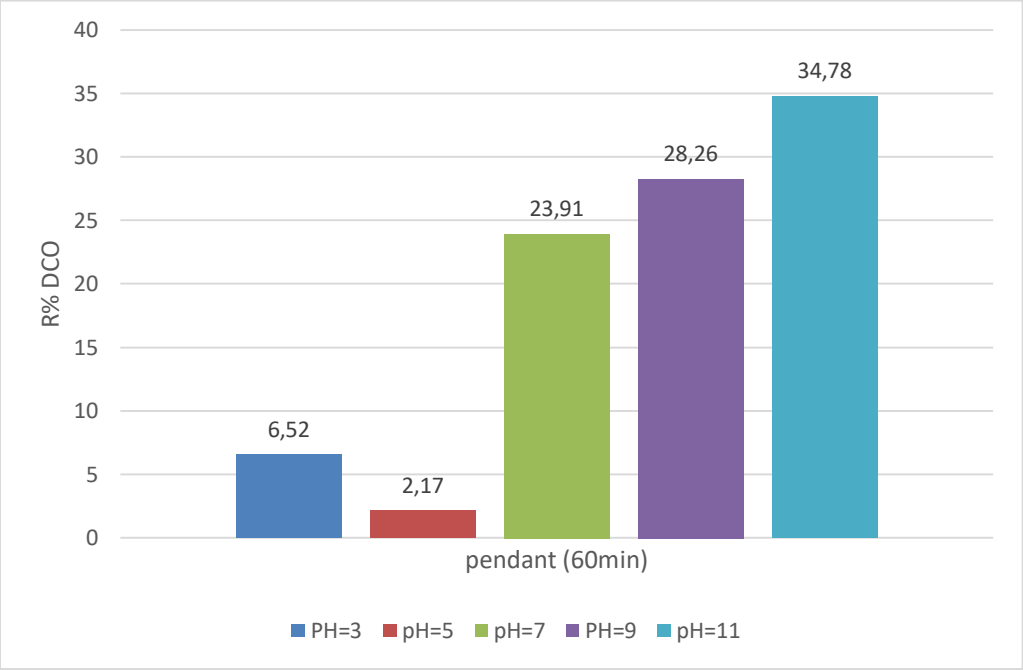


Figure IV. 14 : Rendements d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60 min pour les différents pH.

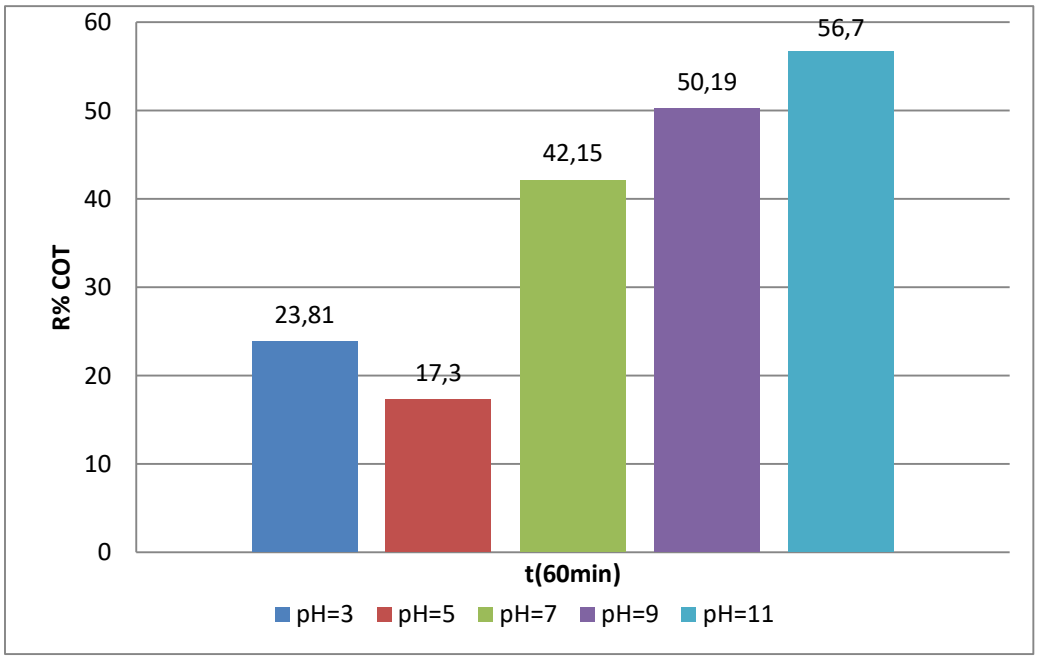


Figure IV.15*:* Rendements d'élimination du COT après un temps de réaction du 60min pour les différents pH.

Interprétations :

Les figures IV. 14 et IV.15 confirment les résultats précédents avec un rendement de 34,76 % de DCO et 56,7% de COT pour le pH égale à 11, Cela est dû au fait que la réaction d'oxydation se déroule en milieu basique.

Nous constatons aussi que l'oxydation est plutôt partielle car le rendement d'élimination de la DCO (34,76%) est largement plus faible que le rendement d'élimination de BM (72,77%)

Nous remarquons que les rendements d'élimination (BM, DCO, COT) sont plus faibles dans le cas de la catalyse hétérogène, car cette dernière est sujette au phénomène de transfert de matière, notamment la diffusion qui limite la vitesse de la réaction d'oxydation.

IV.4.2. Effet de la concentration du catalyseur [CA_i]:

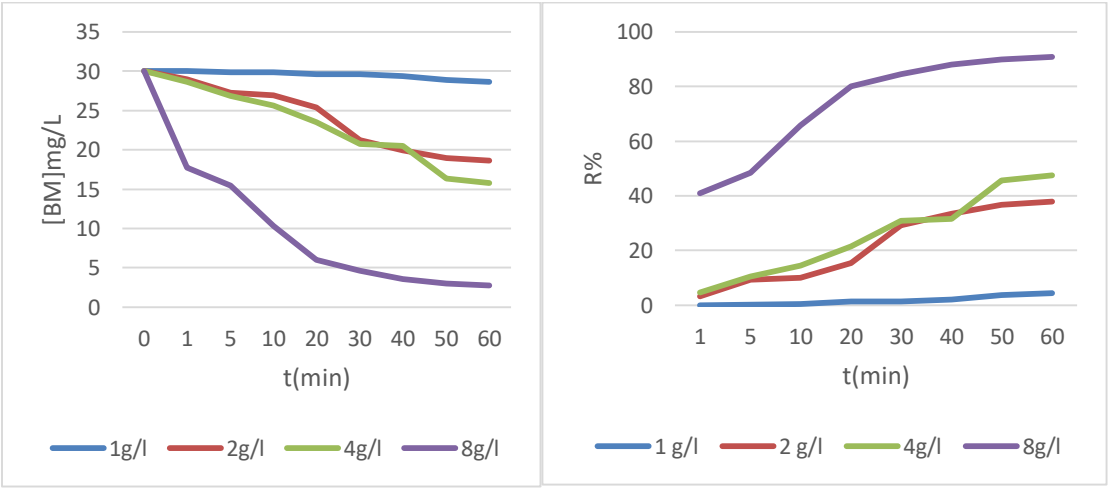
En vue d'apprécier l'effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de la réaction, Les essais ont été réalisés avec une concentration initiale de 30 mg/L de BM.

Essai 05 : Les conditions opératoires

[MB]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4, 45 .10^{-3} M, V=100 ml, pH = 11

Tableau IV-10 : Evolution du rendement de l'élimination du [BM] en fonction du temps pour les différentes concentrations de catalyseur [CA_i]

t (min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	1 g/l	0,00	0,26	0,43	1,30	1,33	2,03	3,70	4,50
	2 g/l	3,33	9,27	10,10	15,47	29,20	33,47	36,83	37,83
	4 g/l	4,67	10,57	14,47	21,57	30,90	31,67	45,57	47,43
	8 g/l	40,87	48,40	65,67	80,07	84,50	88,07	89,90	90,83



(A) (B)

Figure IV. 16 : (A)- Evolution de la [BM] en fonction du temps pour les différentes concentrations du catalyseur. (B)- Rendements d'élimination de la [BM] en fonction de temps pour les différentes concentrations du catalyseur.

Interprétations :

Les courbes de la figure IV.16 représentent l'évolution au cours du temps de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé de Fenton hétérogène pour des différentes concentrations du catalyseur

A partir des résultats observés on peut dire que le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur .avec un rendement d'élimination du BM de 90,83% pour une concentration de 8 g/l de catalyseur après 60 minutes de réaction.

Tableau IV- 17: Evolution de la DCO, du COT et du bleu de méthylène pour différentes concentrations du catalyseur (charbon actif imprégné de $FeSO_4$) après un temps de réaction de 60 min.

[CA_i] g /L	1	2	4	8
DCO mg/L d'o_2 (60min)	44	30	28	25
COT mg/L	18,21	11,54	11,01	10,73

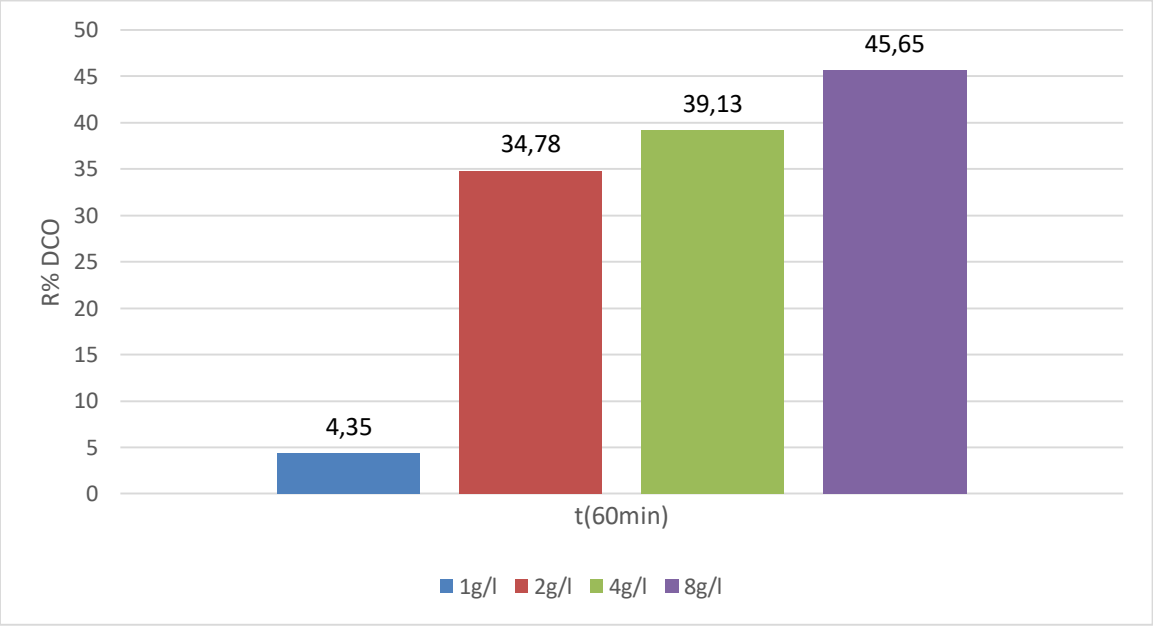


Figure IV. 17: Rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60 min pour les différentes concentrations du catalyseur.

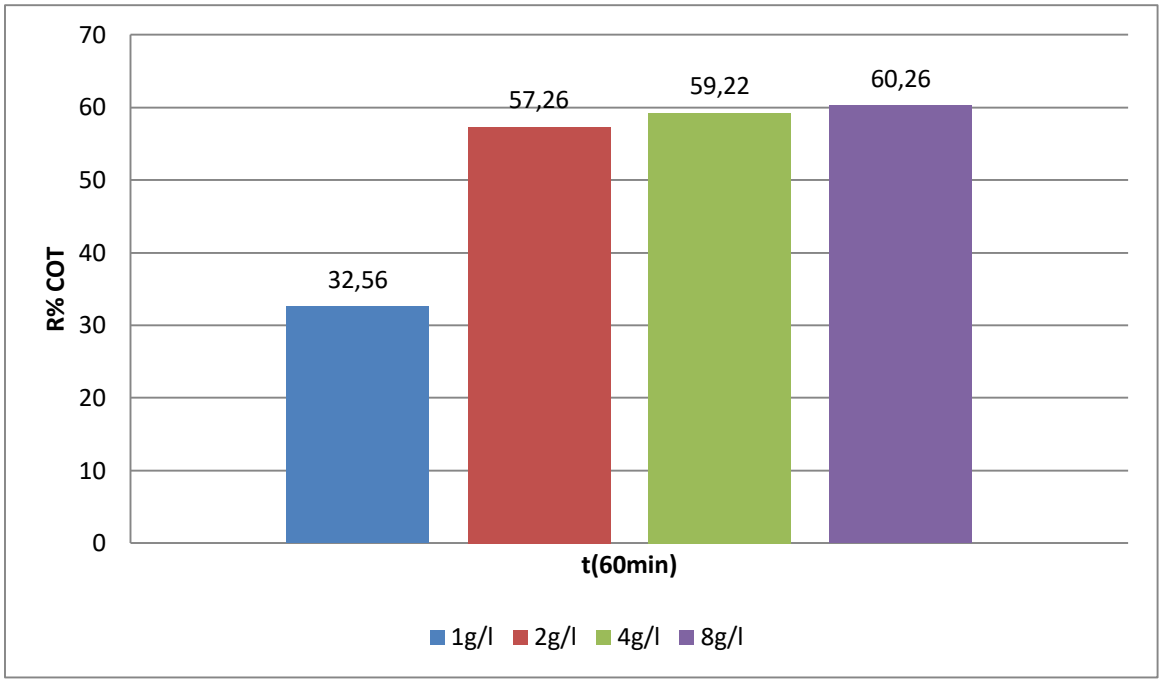


Figure IV. 18: Rendement d'élimination du COT après un temps de réaction de 60 min pour les différentes concentrations du catalyseur.

Interprétations :

On remarque à partir des figures IV. 17 et 18 que l'augmentation de la concentration du catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation**.**

Nous remarquons que les meilleurs rendements d'élimination de la DCO (45,65%) et du COT (60,26 %) correspondent à la concentration la plus élevée du catalyseur qui est de 8 g/l.

Nous observons que le rendement d'élimination du BM est de 90,83%, alors que le rendement d'élimination de la DCO est nettement plus faible (45,65%), ce qui fait que nous assistons à une oxydation partielle du BM.

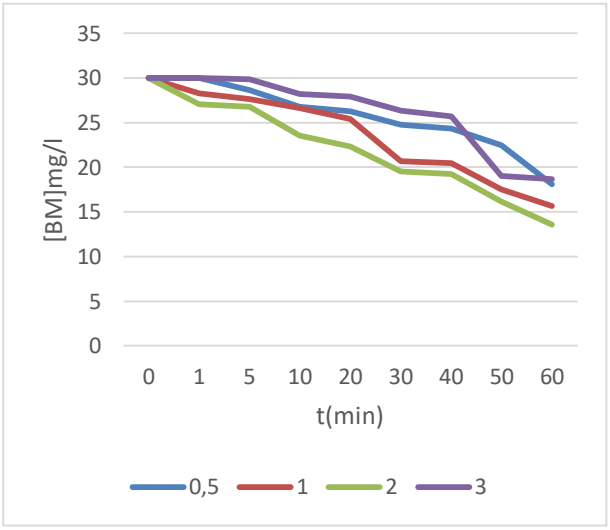
IV.4.3.Effet de la concentration du H_2O_2 :

Essai 6 : Les conditions opératoires :

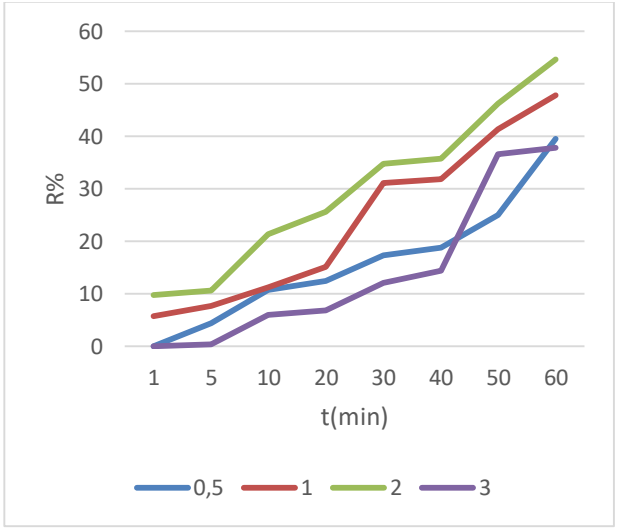
[MB] = 30 mg/l, $[CA_i]$ = 2 g/l, $[H_2O_2]_S = 4,45 .10^{-3}$ M , V = 100 ml, pH = 11.

Tableau IV-12 : Evolution du rendement de l'élimination du [BM] en fonction du temps pour les différents rapports de H_2O_2

t (min)		1	5	10	20	30	40	50	60
R%	0,5	0,00	4,50	10,83	12,43	17,40	18,87	25,10	39,57
	1	5,73	7,90	11,30	15,23	31,10	31,90	4143	47,87
	2	9,83	10,70	21,40	25,63	34,83	35,77	46,20	54,70
	3	0,00	0,40	6,03	6,90	12,10	14,43	36,63	37,87



(A)



(B)

Figure IV. 19 : *(A)*- Evolution de la [BM] en fonction de temps pour les différents rapports ($[H_2O_2]$ / $[H_2O_2]_S$). (B)- Rendement d'élimination de la [BM] en fonction de temps pour les différents rapports ($[H_2O_2]$ / $[H_2O_2]_S$).

Interprétations :

La figure IV .19 montre que le meilleure rendement d'élimination du bleu de méthylène est tout juste moyen (54,7%) et correspond à un rapport égale à 2, cette valeur est proche de celle du rapport égale à 1 qui est de 47,87%.

Nous pouvons dire que le rendement moyen est dû à une faible production des radicaux hydroxyles indispensables à l'oxydation du BM**.**

Tableau IV-13 : Evolution de la DCO et du COT pour différents rapports de H_2O_2 après un temps de réaction de 60 min.

rapport	0,5	1	2	3
DCO mg/L d'o_2 (60min)	37	32	27	42
COT mg/L	17,03	15,57	10,85	22,45

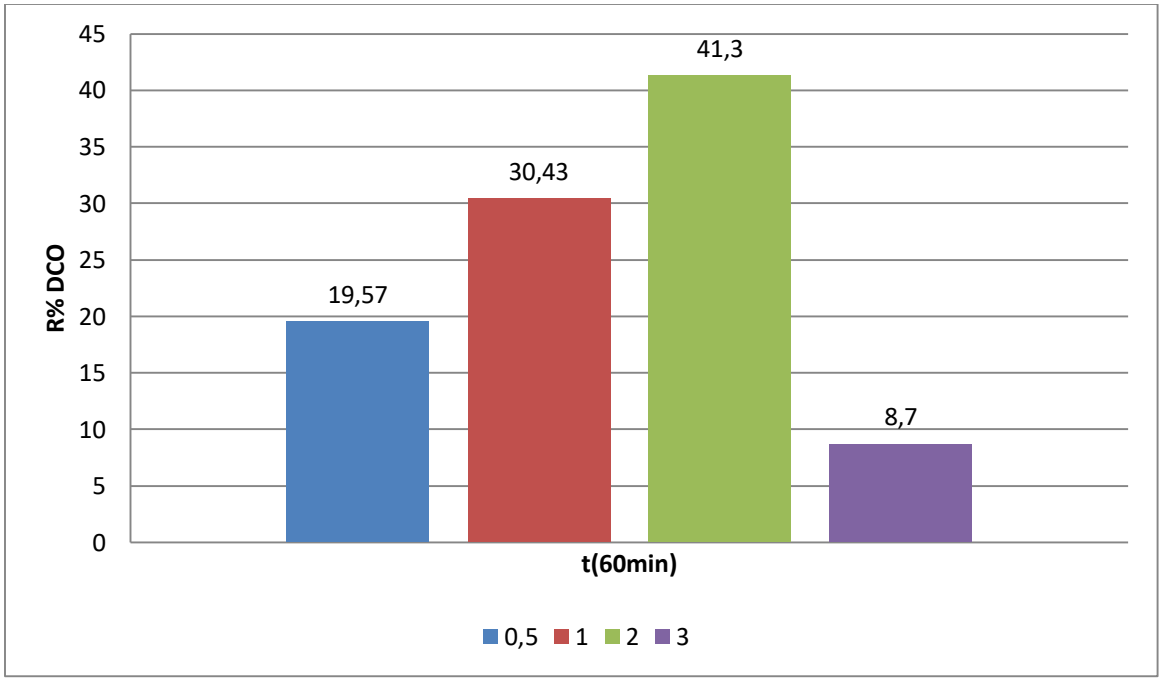


Figure IV.20: Rendement d'élimination de la DCO après un temps de réaction de 60 min pour les différents rapports ($[H_2O_2]$ / $[H_2O_2]_S$).

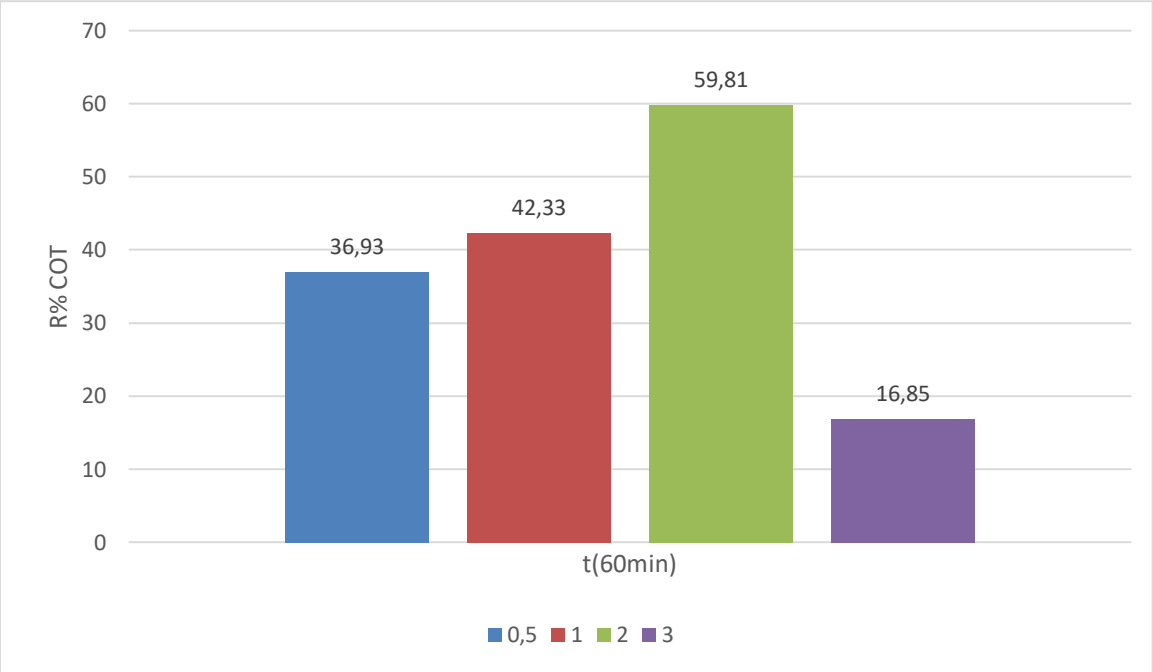


Figure IV. 21*:* Rendement d'élimination du COT après un temps de réaction du 60 min pour les différents rapports ($[H_2O_2] / [H_2O_2]_S$).

Interprétations :

D'après les résultats obtenus dans les figures IV.20 et 21, on constate que les meilleurs rendements d'élimination de la DCO (41,3%) et du COT (59,81%) sont conformes aux résultats concernant l'influence du rapport du H_2O_2 sur les rendements d'élimination du BM, avec un meilleure rendement pour un rapport égale à 2.

Les valeurs de la DCO respectent la norme algérienne concernant les rejets de l'industrie textile qui est de 250 mg/ld'O_2

Remarque : l'interprétation des essais d'oxydation à partir d'un charbon actif imprégné de catalyseur $FeSO_4$ reste délicate car on est en présence d'un phénomène d'oxydation qui est limité par un phénomène de diffusion qui va abaisser les vitesses de réaction.

CONCLUSION

Conclusion

Nous nous sommes intéressés à étudier l'élimination du bleu de méthylène, qui est un colorant toxique présent dans les rejets industrielles (textile , la tannerie ……) par des procédés d'oxydations avancés, Fenton homogène et hétérogène.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance de la molécule étudiée et du procédé Fenton. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur la solution aqueuse du bleu de méthylène avec une concentration initiale de 30 mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé étudié tel que : pH, [BM], R…..

Les résultats obtenus montrent que La dégradation de BM est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles, Ces derniers capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Les principaux résultats de notre étude sont les suivants :

Dans le cas du procédé Fenton homogène :

- Une décoloration très rapide (la première minute) du BM est observée pour un pH acide (pH = 2).
- La cinétique de décoloration est très dépendante de la concentration du catalyseur [Fe^{2+}] =25 mg/l.
- L'influence de la quantité de H_2O_2 est très importante pour l'élimination du BM grâce à la production d'une quantité plus élevé des radicaux $OH^{\cdot}$ Pour un rapport égal à 3.

Dans le cas du procédé Fenton hétérogène :

- Une décoloration rapide du BM est observée pour un pH basique (pH = 11).
- La cinétique de décoloration est très dépendante de la concentration du catalyseur [CA_i] =8 g/l.

- Pour l'influence de la quantité de H_2O_2 sur l'élimination du BM, on a trouvé que le meilleur rendement correspondait au rapport égal à 2.

Les résultats montrent bien la possibilité d'éliminer les colorants des eaux résiduaires en utilisant ces procédés d'oxydations avancés qui sont caractérisés par un rendement intéressant et une application très facile.

L'un des avantages de la catalyse hétérogène est la possibilité de réutiliser le catalyseur ce qui peut présenter un intérêt environnemental (moins de rejet de fer dans le effluents) et aussi économique.

Recommandations :

En perspective à cette étude nous pouvons proposer les points suivants :

- Etudier l'influence d'autres paramètres sur l'oxydation telle que la température,
- Etudier l'influence de pH entre 2 et 3 dans POA Fenton homogène afin de déterminer le pH optimale avec une grande précision, et dans le POA hétérogène, travailler sur différents pH dans le milieu basique pour déterminer le pH optimal.
- Etudier l'influence des rapports élevés (10 ,20 ……) du peroxyde d'hydrogène sur les rendements d'élimination du colorant
- Etudier l'effet de l'adsorption par charbon actif imprégné par le $FeSO_4$.
- Etudier l'effet de pH sur la charge globale de charbon actif imprégné par $FeSO_4$.

Références Bibliographiques

[1] -F. Z. SAIDI .Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Memoire magister : Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, Algérie (2013).

[2]- N. NAIT MERZOUG. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire Magister en Chimie physique et analytique, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Algérie. (2014)..

[3] -N. OUBAGHA. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire Magister en Chimie physique et analytique, Université de Mouloud Mammeri, Tizi ouzou,Algérie. (2011).

[4] -D. CHEBLI, D. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants

azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thése doctorat en Génie chimique, Université de Farhat Abbas, Sétif, Algérie(2012).

[5] -H .Mansour, B., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati,.,. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Rev. Sci. L'eauJournal Water Sci. 24 2011, 209–238.

[6]- R .FGHIRE, H.ELBOUHALI, M.ESSHAIMI, KHOUHADDO .Caractérisation d'un Colorant Naturel; Mémoire de la licence professionnelle Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006)

[7] -P.Satapathy, , B.Acharya, , N.Das.. Oxidative decolourisation of methylene blue using heat-treated sea nodule residue. Indian J. Chem. Technol. 18, 2011 483–487.

[8] -A.Franca, S., Oliveira, L.S. Ferreira, M.E.. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. Desalination 249, 2009 267–272.

[9]- Zhang, L., Nie, Y., Hu, C., Hu, X.,. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H 2 O 2. J. Hazard. Mater. 190, 2011 780–785.

[10]- Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)

[11]- G.CRINI; P-M. BADOT;N.MORIN-CRINI; G.TORRI: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France (2007)

[12]- N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi : Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007) 29-39.

[13]-O. Gulnaz, A. Kayaa, F. Matyar, B. Arikan: Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. J. Hazar. Mater. B 108 (2004) 183-188.

[14]- Thèse de doctorat présenté par Noureddine BARKA : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté ; université Ibn Zohr Agadir ; Maroc (2008)

[15]- V. K. Gupta, I.Ali, T.A. Saleh, A. Nayaka , S. Agarwal: Chemical treatment technologies for waste-water recycling. RSC Advances 2 (2012) 6380–6388.

[16]- M. Zendehdel, Z. Kalateh, H. Alikhani: Efficiency evaluation of nay zeolite and TiO2/nay zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. Iran. J. Environ. Health Sci. Eng. 8 (2011) 265-272.

[17]- D. A. CRAIG ; RANDALL A. C., BYUNG. Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. Wat. Res. 31(1997) 2655-2663.

[18]- K. Turhan, I.Durukan, S. A. Ozturkcan, Z. Turgut: Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. Dyes and Pigments 92 (2012) 897-901.

[19]- N .OUBAGHA Mémoire de magister présenté par Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ; université Mouloud Mammeri ;Tizi Ouzou (2011)

[20] -J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, Vet. Parasitol. 16 (1984) 35-41.

[21] -J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Vet. Parasitol. 17 (1985) 229-238.

[22]-ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université mentouri Constantine »

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

[24]- A.BEN AISSA étude de dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. « Université mentouri Constantine ». (2012).

[25] -N.Lamri « élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », thèse Magister. (2010)

[26]- H. IBOUKHOULEF. traitement des margines des huileries d'olive par procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton (H_2O_2/CU). (2014).

[27]- H. GAFFOUR. Elimination du 4-nitropholenol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen » (2011).

[28]-CHIMISTE.article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.

[29]-S. HAMMAMI.Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris » (2008)

[30]- F .ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. « Université du Québec »

[31] -L.ZIDANI .étude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photo catalyse–comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. thèse magistère « Université de Batna »

[32] -F .LARBI F, contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. « Université d'oron es-senia(2008).

[33] -Filipa Aleksandrova Velichkova.Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat.Université de Toulouse » (2014)

[34]-MEHEMET A.OTURA. NIHAL OTURAN et JEAN-JACQUES AARON. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée Thèse doctorat.

[35]-D.R.Merouni (2011) « traitements azoïque et anthraquinonique par procédésd'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem » (2011)

[36]-MANHAL ABOUZLAM. Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse doctorat « Université de poitieres ». (2014)

[37]-MENANA HADDOU.dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédé d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé fenton ; photo-fenton et photo catalyse. . Thèse doctorat. « Université Toulouse III - Paul Sabatier » (2010)

[38]-M.WAEAL ABOUSSAUD. Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'oxydation d'eaux usées pétrochimique. . Thèse doctorat. (2014).

[39]-Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K.,. Hybrid treatment systems for dye wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 37, 2007 315–377.

[40] -Schmit, F.. Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine. 2014

[41] -Sriskandakumar, T., Opembe, N., Chen, C.-H., Morey, A., King'ondu, C., Suib, S.L.,. Green decomposition of organic dyes using octahedral molecular sieve manganese oxide catalysts. J. Phys. Chem. A 113, 2009 1523–1530.

[42] -Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J.,. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. J. Hazard. Mater. 137, 2006 384–395.

[43] -I.W.Ouédraogo, E. Pehlivan, H.T. Tran,. S. Paré, Bonzi-Coulibaly, Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M.,. Removal of arsenic (V) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents. Toxicol. Environ. Chem. 1–12. 2016

[44] -R.Kannan, , S.G.Peera, ., A.Obadiah., S .Vasanthkumar, . MnO2 supported POM–a novel nanocomposite for dye degradation. Dig J Nanomat Biostru 6, 829–835. 2011.

[45] -O.Ioannidou, A.Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. Renew. Sustain. Energy Rev. 11, 2007 1966–2005.

[46] -A.Zabaniotou, , P.Madau, P.D. Oudenne, C.G. Jung, M.P Delplancke, A. Fontana . Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H 2 O–CO 2 mixture. J. Anal. Appl. Pyrolysis 72, 2004 289–297.

[47] -M.Molina-Sabio ; M.T Gonzalez, F.Rodriguez-Reinoso, A.Sepúlveda-Escribano. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. Carbon 34, 1996 505–509. doi:10.1016/0008-6223(96)00006-1

[48] -D.Bamba, B. Dongui, A. Trokourey, G.E. Zoro ;G.P. Athéba ,D.Robert , J.VWéber . Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. J Soc Ouest-Afr Chim 28, 2009. 41–52.

[49] -C.Ayral. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. 2009.

[50]- S .Desportes . Impregnation en voie seche en lit fluidise –application a la synthese de catalyseurs supportes . Présentée pour obtenir le garde de docteur de l'institut national polytechnique de toulouse .

ANNEXE

ANNEXE

1. Résultats expérimentales

Tableau 1 :

Effet du pH : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton
[MB]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M , V=100 ml, $[Fe^{2+}]$ = 25mg/l.

pH / t (min)	PH=2		PH=3		PH=5		PH=7	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6
1	5.87	1.12	3.85	0.75	4.30	0.83	26.51	4.96
5	3.02	1.03	3.50	0.68	3.73	0.72	26.43	4.87
10	1.45	0.27	1.34	0.25	2.25	0.42	26.01	4.85
20	1.32	0.25	1.23	0.23	2.12	0.40	23.51	4.43
30	1.30	0.24	1.22	0.22	2.09	0.39	21.83	4.11
40	1.01	0.23	1.14	0.22	2.06	0.39	10.64	2.00
50	0.67	0.22	1.02	0.20	2.05	0.39	10.54	1.99
60	0.60	0.20	1.00	0.20	2.02	0.38	8.65	1.64
DCO mg /l d'O_2(60min)	15		26		27		37	
COT (60min)	7.62		10.43		18.70		21.02	

Tableau 2 :

Effet de $[Fe^{+2}]$ **:** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton
[MB]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M, V=100 ml, pH = 2.

$[Fe^{+2}]$ / t (min)	Sans catalyseur		6.25		12.5		25		50	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6	30	6
1	29.33	5.50	26.91	5.04	16.82	3.15	6.51	1.22	5.13	0.92
5	29.02	5.38	17.26	3.24	12.14	2.30	4.75	0.91	4.42	0.85
10	27.26	5.31	16.31	3.06	7.14	1.35	3.84	0.75	3.75	0.72
20	26.29	4.91	9.95	1.88	2.26	0.42	1.55	0.29	1.69	0.32
30	25.35	4.79	4.00	0.75	1.83	0.34	1.41	0.27	1.61	0.30
40	23.52	4.61	2.34	0.44	1.58	0.30	1.38	0.26	1.60	0.30
50	22.97	4.39	1.92	0.36	1.55	0.29	1.37	0.26	1.57	0.30
60	20.22	4.31	1.88	0.34	1.51	0.28	1.33	0.25	1.56	0.29
DCO mg /l d'O_2 (60min)	35		33		31		29		33	
COT (60min)	23.24		13.44		9.96		8.03		14.30	

Tableau 3 :

Effet de $[H_2O_2]$ **:** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton
[MB]= 30 mg/l, $[Fe^{2+}]$ = 25mg/l, V=100 ml, pH = 2.

Rapport / t (min)	0.5		1		2		3	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6
1	30	5.67	27.66	5.18	24.43	4.57	21.73	4.07
5	15.84	2.97	15.56	2.90	16.02	3.00	17.41	3.25
10	12.50	2.35	11.81	2.22	14.17	2.67	8.91	1.67
20	8.52	1.61	6.28	1.19	6.61	1.25	5.31	1.02
30	4.67	0.86	1.69	0.32	1.12	0.21	1.02	0.19
40	4.43	0.83	1.60	0.30	1.02	0.19	0.95	0.18
50	4.38	0.82	1.57	0.29	0.98	0.18	0.90	0.17
60	4.03	0.80	1.51	0.28	0.90	0.18	0.88	0.16
DCO mg /l d'O_2(60min)	44		40		18		15	
COT (60min)	23.14		7.85		5.68		3.85	

Tableau 4:
Effet de pH **:** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène
[MB]= 30 mg/l, $[CA_i]$ = 2 g/l, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M, V=100 ml,

pH / t (min)	PH=3		PH=5		PH=7		PH=9		PH=11	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6	30	6
1	28.67	5.37	29.83	5.99	29.68	5.50	28.02	5.24	26.62	4.99
5	27.65	5.32	29.76	5.59	29.55	5.46	26.50	4.97	25.32	4.75
10	25.94	4.86	29.20	5.54	29.41	5.38	25.61	4.82	24.88	4.66
20	25.11	4.71	29.16	5.47	29.11	5.20	23.49	4.40	22.63	4.25
30	24.91	4.60	28.78	5.26	28.83	5.03	20.51	3.83	18.34	3.32
40	22.62	4.24	26.46	4.96	24.53	4.81	20.02	3.76	12.26	2.32
50	22.40	4.03	23.96	4.82	21.30	4.60	16.67	3.38	10.34	1.95
60	22.06	3.73	23.48	4.67	21.08	3.35	15.87	2.98	8.17	1.55
DCO mg /l d'O_2(60min)	43		45		35		33		30	
COT (60min)	20.57		22.33		15.62		13.45		11.69	

Tableau 5 :

Effet de charbon actif imprègne : Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène [MB]= 30 mg/l, $[H_2O_2]_S$ =4,45 .10^{-3} M, V=100 ml, pH = 11

$[CA_i]$ t (min)	1 (g/l)		2 (g/l)		4 (g/l)		8 (g/l)	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6
1	30.00	5.80	29.00	5.80	28.60	5.50	17.74	3.33
5	29.87	5.59	27.22	5.43	26.83	4.86	15.48	2.91
10	29.87	5.42	26.97	5.10	25.66	4.53	10.30	1.94
20	29.61	5.20	25.36	5.02	23.53	4.22	5.98	0.94
30	29.60	5.13	21.24	4.75	20.73	3.60	4.65	0.88
40	29.39	4.80	19.96	3.98	20.50	3.38	3.58	0.72
50	28.89	4.71	18.95	3.75	16.33	3.36	3.03	0.70
60	28.65	4.55	18.65	3.56	15.77	2.95	2.75	0.67
DCO mg /l d'O_2(60min)	44		30		28		25	
COT (60min)	18.21		11.54		11.01		10.73	

Tableau 6 :

Effet de $[H_2O_2]$ **:** Dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène [MB]= 30 mg/l, $[CA_i]$ = 2 g/l, V=100 ml, pH =11.

Rapport t (min)	0.5		1		2		3	
	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs	[BM]	Abs
0	30	6	30	6	30	6	30	6
1	30.00	5.84	28.28	5.30	27.05	5.03	30.00	5.80
5	28.65	5.60	27.63	4.99	26.79	5.02	29.88	5.60
10	26.75	5.33	26.61	4.98	23.58	4.47	28.19	5.41
20	26.27	5.16	25.43	4.87	22.31	4.42	27.93	5.26
30	24.78	4.92	20.67	3.92	19.55	3.67	26.37	4.94
40	24.34	4.80	20.43	3.88	19.27	3.56	25.67	4.84
50	22.47	4.22	17.54	2.95	16.14	3.02	19.01	3.56
60	18.13	3.41	15.64	2.94	13.59	2.55	18.64	3.55
DCO mg /l d'O_2(60min)	37		32		27		42	
COT (60min)	17.03		15.57		10.85		22.45	

2. Détermination de la demande chimique en oxygène : Méthode HACH

Objectifs et domaine d'application :

Ce mode opératoire décrit une méthode de détermination de la demande chimique en oxygène par digestion, à 105°c en réacteur, et lecteur colorimétrique .Elle s'applique aux eaux de surface, souterraines et résiduaires.

Principe :

Le test de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la quantité de matière organique oxydable par le dichromate de potassium K_2CrO_7, dans une solution d'acide sulfurique 50%.Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

L'oxydation s'effectué à une température de 150°C pendant 2h, la lecture se fait par colorimétrie.

Pour la gamme de DCO de 0 à 150 mg/L à 420 nm. La méthode consiste en la mesure de la concentration en chrome hexa valent restante qui est caractérisée par une coloration jaune.

Pour la gamme de 0 à 1500 mg /L (620 nm), la coloration obtenue est vert, elle corresponde à la quantité de chrome trivalent produite.

Réaction

$$MO + YK_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + VH_2O + nCr_2(SO_4)_3 + MK_2SO_4$$

Réactifs :

- Tubes DCO (0 à 150 mg /L) pour les faibles concentrations
- Tubes DCO (0 à 1500 mg /L) pour les fortes concentrations
- Eau déminéralisée

Appareillage :

- Pipette jaugée à 2ml
- Adaptateur de tube DCO sur DR/2000
- Portoir pour tube DCO
- Réacteur à 150°C (DCO 120 /240 V)
- Spectrophotomètre HACH type DR/200

Mode opératoire :

- Homogénéiser l'eau analysée en gitant pendant deux minutes

- Allumer le réacteur de CO et préchauffer à 150 °c
- Retirer le bouchon d'un tube
- Tenir le tube incline à 45 degrés. Prélever 2.00 ml d'eau à analyser et les introduire dans le tube.
- Fermer hermétiquement le bouchon de tube
- En tenant le tube par le bouchon au-dessus d'un évier, le retourner plusieurs fois pour mélanger le contenu. placé le tube dans le réacteur.
- Préparer un blanc en répétant les étapes 3 à 6 en remplaçant l'échantillon par de l'eau dés ionisée
- Chauffer les tubes pendant 2heures
- Eteindre le réacteur, attendre environ 20min le refroidissement des tubes à 120°C ou au-dessous.
- Retourner chaque tube plusieurs fois pendants qu'il est encore chaud placé les tubes sur un portoir. Attendre que les tubes soient refroidis.
- Lecture par colorimétrie :

Pour la gamme de 0-150

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour la demande chimique en oxygène (DCO), faible. Presser : 430 READ/ENTER. L'affichage indique : REGLER nm à 420.
- Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu' à ce que l'affichage indique : 420 nm.
- Presser READ/ENTER l'affichage indique : mg /l DCO
- Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers la droite.
- Essuyer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers la droite.
- Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur.
- Presser : ZERO. L'affichage indique : ATTENDRE. PUIS 0 mg /l DCO
- Essuyer l'extérieure d'un tube d'échantillon avec un tissus propre
- Placer le tube dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur, placé le couvercle sur l'adaptateur.

- Presser READ/ENTER l'affichage indique : ATTENDRE .puis les résultats mg /l de DCO s'affiche.

Pour la gamme de 0-1500

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour la demande chimique en oxygéné (DCO), faible. Presser : 435 READ/ENTER. L'affichage indique : REGLER nm à 620.
- Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu' à ce que l'affichage indique : 620 nm.
- Presser READ/ENTER l'affichage indique : mg /l DCO
- Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers la droite.
- Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur.
- Presser : ZERO. L'affichage indique : ATTENDRE. PUIS 0 mg /l DCO
- Essuyer l'extérieure d'un tube d'échantillon avec un tissus propre
- Placer le tube dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur, placé le couvercle sur l'adaptateur.
- Presser READ/ENTER l'affichage indique : ATTENDRE .puis le résultat mg /l de DCO s'affiche.

3.Analyseur du carbone organique total COT

Photo : Analyseur COT Formacs ^{HT}

ANNEXE

Principe de mesure

Méthode indirecte :

Le carbone organique total est la différence entre le carbone total (TC) et le carbone inorganique (IC), C.O.T. = T.C. – I.C

Méthode direct:

Dans les eaux naturelles et les échantillons contenant une composante d'IC importante par rapport au TC (IC>30% du TC), des erreurs importantes proviennent du fait de pratiquer une soustraction. Dans ce cas, le TOC est mesuré par la méthode NPOC (carbone organique non purgeable).

Nombre maximum d'échantillons : 150 positions

Échelle mesurable : 0.3 à 1000 mg C/L.

Réactifs :

- ✓ Biphtalate de potassium anhydre.
- ✓ Carbonate de sodium anhydre.
- ✓ Bicarbonate de sodium anhydre.
- ✓ Acide tétra sulfonique de phtalocyanine de cuivre (sel tétrasodique).
- ✓ Acide phosphorique 85 %.
- ✓ Acide chlorhydrique 37%.
- ✓ Éthanol pur.

Composition de l'analyseur COT

- Échantillonneur automatique.

- Analyseur Formacs ^{HT}.

- Un ordinateur muni du logiciel HT Access version 3.xx.

Mesure du COT (carbone organique total) :

La combustion catalytique à haute température permet la combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène où dans une Pression : 6- 8 bar à l'aide d'un compresseur. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion remplit de catalyseur à base de platine pour les eaux de consommation où à base de Cobalt – chromium pour les eaux de rejets. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite

détecté par un Infra Rouge Non Dispersif NDIR. Le détecteur de la gamme TOC-L permet d'atteindre facilement le seuil de détection très bas de 4 µg/l.

L'échantillon est prélevé et introduit dans la chambre de combustion par une seringue. En présence d'air, du catalyseur platine et de la température comprise entre 750°C et 950°C, la fraction carbonée est convertie complètement en CO_2. Après refroidissement, séchage, et purification, le CO2 est mesuré par le détecteur NDIR sous forme de pic. La concentration en TC (Carbone Total) est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans les strictes mêmes conditions.

D'autre part, les substances minérales de l'échantillon sont oxydées à une température de 150°C, puis l'anhydride de carbone obtenu est entrainé par l'oxygène vers le détecteur infrarouge. Ce dernier détermine la concentration du carbone inorganique IC de l'échantillon par rapport un étalonnage spécifique.

Le TOC est obtenu par soustraction de la valeur de TC et d'IC de l'échantillon.

Mesure du NPOC

En purgeant les échantillons après un ajout d'acide, l'IC est converti en CO_2 et extrait complètement de l'échantillon. Le POC (Carbone Organique Volatile) peut alors être perdu, c'est pourquoi le TOC mesuré est plutôt appelé NPOC. L'échantillon est ensuite envoyé dans la chambre de combustion.

Résumé :

Les procédés d'oxydation avancée POA Fenton homogène avec catalyseur (Fe^{2+}) et Fenton hétérogène avec catalyseur (charbon actif imprégné par le $FeSO_4$) sont notre choix pour éliminer les colorants. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle grâce à sa solubilité très élevé dans l'eau et sa toxicité qui peut influer directement sur les êtres vivants et l'environnement et son utilisation ultime dans l'industrie textile ……ect

La dégradation du BM a été suivie par spectrophotométrie-visible, la DCO et le COT sous l'influence de plusieurs paramètre (pH, [Fe^{2+}] ou [CA_i], rapport R).

les meilleurs résultats obtenus par le POA homogène (pH=2, [Fe^{2+}] =25 mg/l et R=3) avec un rendement d'élimination de 98% Ce qui a été confirmé par le DCO et le COT.

Dans le cas du POA hétérogène, en a trouvé les meilleures rendements d'élimination (pH=11, [CA_i]= 8 g/l et R=2), mais on a constaté des rendements d'élimination ([BM] ,DCO et COT) plus faibles. **Mots clés:** Bleu de méthylène, POA, polluant organique, dégradation ,Charbon actif imprégné .

Abstract:

The advanced oxidation processes Fenton POA homogeneous with catalyst (Fe^{2+}) and heterogeneous Fenton with catalyst (activated carbon impregnated with $FeSO_4$) are ourchoice to eliminatedyes. Methylene blue is taken as a model molecule because of its very high solubility in water and its toxicity that can directly affect living things and the environment and its ultimate use in the textile industry ..... ect

The degradation of BM was followed by spectrophotometry-visible, COD and TOC under the influence of several parameters (pH, [Fe^{2+}] or [CA_i], ratio R).

the best resultsobtained by the homogeneous POA (pH = 2, [Fe^{2+}] = 25 mg / l and R = 3) with a removalefficiency of 98% whichwasconfirmed by DCOandCOT.

In the case of heterogeneous POA, found the best removal efficiencies (pH = 11, [CA_i] = 8 g / l and R = 2), but elimination efficiencies were observed ([BM], COD and TOC) lower.

Keywords: Methyleneblue, AOPs, organicpollutant, degradation

Activated carbonimpregnated

Résumé

ملخص :

عمليات الأكسدة المتقدمة Fenton POA متجانسة مع محفز (Fe^{2+}) و Fenton غير متجانسة مع محفز (الكربون المنشط المشرب مع $FeSO_4$) هي خيارنا للقضاء على الأصباغ. يؤخذ الميثيلين الأزرق كجزيء نموذجي بسبب قابليته العالية للذوبان في الماء و سميته التي يمكن أن تؤثر بشكل مباشر على الكائنات الحية والبيئة واستخدامها لا النهائي في صناعة النسيج ..... إلخ

وأعقب تدهورBM بواسطة الطيف المرئي UV /Visible، DCO و COTتحت تأثير العديد من المعلمات (pH، $[Fe^{2+}]$ أو [CAi]، نسبة R).

أفضل النتائج التي تم الحصول عليها من POA متجانس (pH = 2، 25mg/l $[Fe^{2+}]$= و R = 3) مع كفاءة إزالة 98 ٪ وهو ما أكده DCO وCOT.

في حالة POA غير المتجانسة، وجدت أفضل كفاءات إزالة (pH= 11، [CAi] =8g /l و R = 2) ، لكن لوحظت كفاءة التخلص ([BM]، DCOوCOT) أقل.

الكلمات الرئيسيه : الميثيلين الأزرق;POA;الملوثات العضوية التدهور ; الكربون المنشط المشرب