UNIVERSITE ABDELHAMIDIBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE Des SCIENCES Et De La TECHNOLOGIE

DEPARTMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M …./2010

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION :CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Par

M^elle^. SLAMANI SAMIRA

Influence des composés inhibiteurs ou promoteurs dans le traitement d'un produit pharmaceutique et d'un colorant par un POA -procédé Fenton-

Soutenue le **24/05/2011** à **15h** devant le jury composé de :

Président : Mr A.GHOMARIProfesseur Université de Mostaganem

Examinateurs : Mme K. KHELIFAMaître de conférences Université de Mostaganem

Mr M R. GHEZZAR Maître de conférences Université de Mostaganem

Rapporteur : M^elle^ F. ABDELMALEK Professeur Université de Mostaganem

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

Ames très chers parents, pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté et tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard durant mes années d'études.

Que Dieu les protège.

A mes sœurs et mes frères et leurs épouses

A l'ensemble de laboratoire S.T.E.V.A pour leur sympathie et leur esprit d'équipe

A ma seule et chère copine ***Ghania***

Remerciements

Tout d'abord je me fais un agréable devoir de remercier Dieu qui m'a donné la puissance pour élaborer ce travail.

*Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (**S.T.E.V.A**) dirigé par **Mr A. ADDOU**professeur à l'Université de Mostaganemque je tiens à remercier, pour l'honneur qu'il m'a fait de m'accueillir dans son laboratoire (S.T.E.V.A-Université de Mostaganem). Sans lui, rien ou presque n'aurait été possible. Par son soutien permanent et sa confiance sans faille, il m'a permis de mener à bien ces deux années et demie de formation et recherche, qui se sont révélées être des plus enrichissantes.*

*Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance à M^{elle} le professeur **ABDELMALEK. F** pour son aide au cours de ce travail, ses conseils avertis dans bien des domaines m'ont permis de progresser et d'élargir mon champ de vision du travail de chercheur. Merci également d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie **Mr A.GHOMARI**professeur à l'université de Mostaganem, d'être mon président de jury, je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.*

*Je tiens à remercie **Mme KHELIFA. K**maitre de conférences à l'université de Mostaganem qui a bien voulu faire partie des membres de jury.*

*Merci à **MrM. R.GHEZZAR** maitre de conférences à l'université de Mostaganem qui a bien voulu examiner ce travailet qui a toujours répondu présent tant sur le plan de la formation que de la recherche.*

*J'adresse également mes plus vifs remerciements à **Mr MEROUANI. D** pour son aide, ses conseils, son dynamisme, son soutien et sa bonne humeur, ainsi que **M^{elle} Bourechech. Z.***

*Un remerciement exceptionnel à **M^{elle}SAIM Nacéra,**d'avoir toujours étécôté de moi dans les moments les plus durs.*

*Un grand merci aux collègues de magister : **Aouda,Kamilia**, **Bahia** et **Abdellah**.Je remercie tous les chercheurs du laboratoire **S.T.E.V.A.***

*Une personne mérite un grand merci : **Ghania .M**, celle qui a été à mes cotés dans les moments du bien et du mal.*

Résumé

Cette étude porte sur l'application de différents procédés d'oxydation avancée, POA (Fenton, photo-Fenton et solaire-Fenton, photo-Fenton Like et solaire-Fenton like) pour le traitement d'un colorant, Rhodamine B et d'une substance pharmaceutique, l'Ampicilline. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et trèsoxydantes, les radicaux hydroxyles •OH qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Le procédé Fenton a été appliqué pour l'oxydation du colorant et de l'Ampicilline après optimisation des réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux. Le rapport optimal étant de 3 et 11 respectivement pour Rhodamine B et l'Ampicilline.

les taux d'oxydation effective qui sont de 47,01 et 52,14% pour le procédé Fenton, 47,8 et 56,41 pour le procédé photo Fenton, et pour le procédé solaire Fenton 53,85 et 58,12% à un instant t égale à 15 et 60 mn pour le cas de colorant. Tandis que pour la substance pharmaceutique, les taux d'oxydation sont de 50 et 58,06% pour Fenton, 53,23 et 67,74% pour photo Fenton et 58,06 et 62,92% pour Solaire. Fenton. Le traitement de colorant a été étudiée en présence de scavenger la dégradation diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en urée ou bien en tert-butanol. De même pour l'Ampicilline. Un traitement de 60 mn conduit à un taux d'oxydation de 52,14% ; 49,47% ; et 43,96% pour le RhB seul, RhB en présence d'Urée (2,395g/l) et RhB avec l'Urée (23,95g/l) respectivement. L'oxydation atteint un taux de 52,14%, 33,33% et 27,59% pour Rh B seul, RhB avec Tert-B (0,005M) et RhB avec Tert-B (0,05M) respectivement. Dans le cas de l'Ampicilline, le traitement donne une inhibition de l'oxydation de 58,06% ; 42,03% ; 28% pour Amp seule, Amp avec l'Urée (0,6988g/l) et Amp en présence d'Urée (1,3976g/l) respectivement. Une oxydation de 58,06% ; 23,64% et 17,24% est obtenue pour Amp seule, Amp avec Tert-butanol (0,002M) et Amp en présence de Tert-butanol (0,004M) respectivement. Les concentrations en promoteur acide oxalique optimales sont différentes pour le colorant et la substance pharmaceutique. Cette concentration est de 0,2395g/l pour le colorant, ce qui donne une oxydation de 68,04% et 80,41% pour le photo Fenton et 70,91% ; 79,38% d'oxydation pour le solaire Fenton, à 15 et 60 mn. Tandis que pour l'Ampicilline,la quantité en acide oxalique est inférieure que précédemment étant de 0,028g/l permettant une oxydation optimale de 79,49% et 89,74% pour photo Fenton et 82,05% et 92,31% pour le solaire Fenton à 15 et 60 mn. Une étude comparative pour l'oxydation de ces substances a été effectuée en remplaçant les ions ferreux en ions ferrique dans le traitement photochimique, les résultats obtenus sont similaires. En Conclusion, on peut dire que le procédé Fenton est un traitement prometteur et que l'acide oxalique est un promoteur efficace qui améliore nettement la dégradation des polluants organiques que ça soit en présence d'UV artificiel ou la lumière naturel.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, Fenton, photo-Fenton, solaire-Fenton, Fenton Like, scavenger, promoteurs, décoloration, dégradation, colorant, Ampicilline.

Abstract

This study concerns the application of various advanced oxidation processes, AOP (Fenton, photo-Fenton and solar-Fenton, photo-FentonLike and solar-Fenton Like) to treatment of wastewater containing the persistent organic pollutants such as textile dyes. The characteristic of these processes is due to the generation of very reactive and very oxidizing species, hydroxyl radicals •OH which are able to oxidize any organic molecule until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

This study examines the application of different advanced oxidation processes, AOPs for the treatment of a dye, Rhodamine B and a pharmaceutical substance, the Ampicilline. Fenton process was applied for the oxidation of dye, and ampicilline after optimization of the reagents, hydrogen peroxide and ferrous ions. The optimum ratio is respectively 3 and 11, for Rhodamine B and Ampicilline. Oxidation rates are effective from 47.01 and 52.14% for the Fenton process, 47.8 and 56.41 for the photo Fenton process and 53.85 and 58.12% for solar Fenton in a time t equal to 15 and 60 minutes for the case of dye. While for the pharmaceutical substance, oxidation rates are 50 and 58.06% for Fenton, 53.23 and 67.74% for photo-Fenton 58.06 and 62.92% for Solar-Fenton. Treatment of dye was studied in the presence of scavenger, when the degradation decreases with increasing concentration of urea or tert-butanol. The same happened to Ampicilline. Treatment of 60 min led to a rate of oxidation of 52.14%, 49.47% and 43.96% for single RhB, RhB in the presence of urea (2.395 g / l) and RhB with the Urea (23.95 g / l) respectively. The oxidation rate reached 52.14%, 33.33% and 27.59% for Rh B alone, RhB with Tert-B (0.005 M) and RhB with Tert-B (0.05 M) respectively. In the case of ampicilline, the treatment gives an inhibition of the oxidation of 58.06%, 42.03%, 28% for single Amp, Amp with urea (0.6988 g / l) and Amp in the presence Urea (1.3976 g / l) respectively. Oxidation rate of 58.06%, 23.64% and 17.24% is obtained for single Amp, Amp with tert-butanol (0.002 M) and Amp in the presence of tert-butanol (0.004 million) respectively. The concentrations of oxalic acid promoter optimal are different for the dye and the pharmaceutical substance. This concentration is 0.2395 g / l for the dye, resulting in oxidation rate of 68.04% and 80.41% for the photo Fenton and 70.91%, 79.38% for solar Fenton in 15 and 60 min. While for Ampicillin, oxalic acid is much lower than previously, with a concentration of 0, 0.028 g / l to oxidation is optimal, we obtained 89.74% and 79.49% for Fenton and photo-Fenton, 82.05% and 92.31% for solar Fenton in 15 and 60 min. A comparative study for the oxidation of these substances was examined by using ferric ions instead of ferrous ions in the photochemical treatment, the results are similar. In conclusion, we can say that the Fenton process is a promising treatment and oxalic acid is an effective promoter improves significantly the degradation of organic pollutants that it is in the presence of artificial UV or natural light.

Keywords: Advanced OxidationProcess, Fenton, photo-Fenton, solaire-Fenton, Fenton Like, scavenger, promoter, decolorization, degradation, Hydroxylradicals, dye, Ampicilline.

الملخص

تبحث هذه الدراسة على تطبيق مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة POA(فنتون، فوتو-فنتون، فنتون بوجود الأشعة الشمسية، فوتو -فنتونلايك و فنتونلايك بوجود الأشعة الشمسية) لعلاج صبغة الرودامين_ب و مادة مستحضرات صيدلانية الأمبسيلين. خصوصية هذه العمليات هي إعادة تكوين أجيال في وسط كيانات جد متفاعلة و مؤكسدة هذه الجذور تتمكن من أكسدة أي جزء عضوي إلى المرحلة النهائية من الأكسدة بمعنى التمعدن (التحول إلى CO_2وH_2O).

تم تطبيق عملية فنتون لأكسدة الصباغة و الأمبيسيلين،و بعد تعظيم الاستفادة من المتفاعلات بيروكسيد الهيدروجين و أيونات الحديد، النسبة المثلى للرودامين ب و الأمبيسيلين هي على التوالي3 و 11. معدلات الأكسدة هي 47,01 و 52,14 ٪بالنسبة لعملية فنتون، 47,8 و 56,41٪ بالنسبة لعملية فوتو-فنتون و بالنسبة لعملية فنتون في وجود الأشعة الشمسية هي 53,85٪ و58,12٪ في زمن "ز"15 و 60 دقيقة و هذا بالنسبة للصباغة،بينما في حالة المادة الصيدلانية،معدلات الأكسدة هي50 و 58,06 ٪ بالنسبة لفنتونو53,23 و 67,74 ٪ بالنسبة لفوتو-فنتون و58,06 و 62,92 ٪ بالنسبة لفنتون بوجود الأشعة الشمسية .

تم علاج الصبغة في وجود معرقل مما أدى إلى انخفاض معدل التدرج بدلالة زيادة تركيز اليوريا و ثلاثي بيوتانول.الأمر نفسه ينطبق على الأمبيسيلين، المعالجة لمدة60دقيقة أدت إلى معدل أكسدة ة 52,14 ٪، 49,47 ٪ 43,96 ٪ بالنسبة للرودامين.ب فقط،الرودامين ب مع اليورويا (2,395 غرام / لتر)والرودامين مع اليوريا(23,95 غرام/لتر)على التوالي، تم الحصول على معدل أكسدة يقدر ب 58,06 ٪ ، 23,64 ٪ 17,24 ٪ من أجل الرودامين فقط،الرودامين مع ثلاثي- بيوتانول(0,002مول) و الرودامين في وجود ثلاثي البيوتانول (0,004مول)على التوالي. تركيزات حمض الأكساليك المثالية للرودامين تختلف عنها في الأمبيسيلين،هذا التركيز يعادل 0,2395 غ/ لتر بالنسبة للصبغة و الذي أدى إلى أكسدة تعادل 68,04 ٪ و 80,41 ٪ بالنسبة لفوتو-فنتون و 70,91 ٪ ، 79,38 ٪ بالنسبة لفنتون في وجود الأشعة في زمن 15 و 60 دقيقة، أما في حالة الأمبسيلين فحمض الأكساليك هو أقل بكثير مما يجري سابقا 0,028 غ / لتر الأمثل لأكسدة 89,74 ٪ و 79,49 ٪ لفوتو -فنتون و 82,05 ٪ و 92,31 ٪ لفوتو-فنتون في وجود الأشعة الشمسية لمدة 15 و 60 دقيقة على التوالي.قد تم تنفيذه لدراسة مقارنة للأكسدة من هذه المواد عن طريق استبدال أيونات الحديد الثنائيةبأيونات الحديد الثلاثية والنتائج كانت مماثلة.

و في الختام يمكننا القول أن عملية فنتون هي علاج واعد و حمض الأكساليك هو مروج فعال يحسن بشكل كبير من تدهور الملوثات العضوية سواء في وجود الأشعة فوق البنفسجية الاصطناعية أو الضوء الطبيعي.

الكلمات المفتاحية: عمليات الأكسدة المتقدمة،فنتون، فوتو-فنتون،فنتون بالأشعة الشمسية،فنتونلايك،معرقل،محفز،تلون، تدهور، أصبغة،أمبيسيلين.

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle seraconfrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commenced'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive làaujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature quenous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjuguéà un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volumed'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturelévaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable parl'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où lanature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejetstoxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souventchargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est trèsnéfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'unesévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive etpermettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que $CO_2 + H_2O$: ce sont les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ qui possède un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2, ClO_2 ou O_3. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène (Fe^{2+}/H_2O_2 (réactif de Fenton) , O_3/H_2O_2) ...) et des procédés photochimiques (UV seul, H_2O_2/UV , Fe^{3+} /UV, photo-Fenton, TiO_2/UV, O_3/UV,...), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédésélectriques (Glidarc, DBD.sonolyse, faisceau d'électrons, …).

Parmi ces procédés, nous avons opté pour le réactif de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) dont les applications sont nombreuses et prometteuses. Il intéresse particulièrement les industriels pour sa facilité de mise en œuvre. Le procédé Fenton peut-être associé à une irradiation artificielle ou naturelle qui serait avantageuse du point de vue économique.

L'objectif de cette étude est de montrer en premier lieu l'intérêt d'assister la réaction deFenton photochimiquement pour améliorer l'efficacité dutraitement. En premier lieu nous avons étudié l'association du rayonnement UV et lumière solaire au réactif de Fenton (procédé photo Fenton, solaire Fenton). Nous avons ensuite démontré l'influence sur le procédé Fenton des substances scavergers, fortement réactives vis-à-vis des radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$ (Urée, Tert-butanol). De même que l'influence de substance promotrices comme l'acide oxalique sur le système $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et Fe^{2+}/H_2O_2/solaire $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$et Fe^{3+}/H_2O_2/solaire. Finalement lieu nous avons procédé à une étude comparative des résultats obtenus par les différents procédés.

L'étude a porté sur la dégradation du colorant Rhodamine B et une substance pharmaceutique l'Ampicilline.

Notre travail, s'est articulé sur les deux parties suivantes :

1. **Partie bibliographique :** se divise en deux chapitres :
   - **Chapitre I :**concerne quelques donnéesthéoriques concernant les colorants,leurs familles, structures, lespropriétés colorantes. Nous avons également procédé à une rétrospective succincte sur les travaux portant sur l'élimination des rejets pharmaceutiques par différente POA.
   - **Chapitre II :** présente une synthèse bibliographique sur les procédé d'oxydation avancée, des généralités sur le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$,ainsi que des notions théoriques sur les réactif de Fenton, avantages et inconvénients, mécanisme de décomposition,…
2. **Partie expérimentale :**
   - **Chapitre III :** consacré aux polluants étudiés et les différentes méthodes de traitement et d'analyse employées au cours de nos expérimentations.
   - **Chapitre IV :**aborde la présentation et l'interprétation desrésultats expérimentaux de la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicillineen présences des composés inhibiteurs ou promoteurs par les différents procédésFenton.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale.

Sommaire

RESUME…….....
...i
INTRODUCTION GENERALE…….....A

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralité sur les rejets liquides « Colorants, rejets pharmaceutiques »

INTRODUCTION .……..…….....
..1
I.1. Généralité sur les colorants…….……...……1
I.1.1. Définition……..…1
I.1.2. La nature des colorants…….…...1
I.1.2.1. Les colorants naturels……...….1
I.1.2.2. les colorants synthétiques ……2
I.1.3. Théorie simplifiée des propriétés colorantes……...…2
I.1.3.1. Les groupes chromophores……....2
I.1.3.2. Les groupes auxochromes……..…2
I.1.4. Les principaux colorants……..2
I.1.5. Classification des colorants……5
I.1.5.1. Classification technologique……...…..5
I.1.5.2. Classification chimique…….…….5
I.1.6. la couleur…….…7
I.1.7.La formation de couleur……..…..7
I.1.7.1. méthode additive……...7
I.1.7.2.méthode soustractive……..8
I.2. Elimination des rejets pharmaceutiques…….....8
I.2.1. « Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater »……..…...8

I.2.2. «Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes »……..……11
I.2.3. « Optimization of Fenton process for treatments of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution »……14
I.3. Nécessité de traiter les effluents liquides…….18
I.3.1.Pourquoi les rejets liquides sont-ils dangereux ?.....18
Références bibliographiques…….19

Chapitre II : Procédés d'Oxydations Avancée -Procédé Fenton-

INTRODUCTION……..... 22
II.1. Les procédés d'oxydation avancée …….……...22
II.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles (•OH)……...…23
II.1.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles……...….23
II.1.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène ……..……24
II.1.2.2. Addition électrophyle sur une liaison non saturée……..…24
II.1.2.3.Transfert d'électronique ……24
II.1.3. Constantes cinétiques de réactions entre les •OH et composés organiques…….25
II.1.4. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA…….…….…….28
II.1.4.1. Procédés photochimiques……....….28
II.1.4.1.1.Photolyse de H_2O_2…….....29
II.1.4.1.2. Photolyse de O_3……29
II.1.4.1.3. Photocatalyse hétérogène à TiO_2……...…….30
II.1.4.2. Procédé Fenton…….....31
II.1.4.2.1. Applications……31
II.1.4.2.2. Les avantages et les inconvénients du système Fenton……..…32
II.1.4.2.3. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse…....33
II.1.4.2.4. Effet de la concentration des réactifs- rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur l'efficacité du procédé Fenton……..….35
II.1.4.2.5. Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton…….……..…...35
II.1.4.2.6. Le procédé photo-Fenton modifié (UV/Fe^{3+}-oxalate/H_2O_2)…….....37
II.2. Comparaison des Procédés d'Oxydations Avancées…….39

Références bibliographiques…… ……..……...41

PARTIE EXPERIMENTALE

ChapitreIII :Equipements et méthodes

INTRODUCTION……..…..…….…… .46
III.1. Polluants d'étude……..…….……46
III.1.1. Colorant « Rhodamine B » ……..…….46
III.1.2. Rejet pharmaceutique « Ampicilline »……..…….…48
III.2. Montage utilisé pour le traitement des rejets…….……49
III.3. Méthodologie analytique……...…50
III.3.2. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible…….…….…50
III.3.3. Mesure de la demande chimique en Oxygène (DCO)…….....52
Références bibliographiques……..……....54

Chapitre IV : L'application des procédés d'oxydation Avancée au traitement des rejets liquides –Procédé Fenton-

INTRODUCTION…… …55
IV.1. Influence de la température, du pH et de la concentration des réactifs sur le rendement de la dégradation……. 56
IV.1.1. Température……...…….56
IV.1.2.pH du milieu.……..56
IV.2. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement des solutions…….56
IV.2.1. Dégradation du Rhodamine B……....57
IV.2.1.a. Optimisation du H_2O_2…….....57
IV.2.1.b. Optimisation des ions ferreux..……...61

IV.2.1.c. Etude de la coagulation..……63
IV.2.2. Dégradation photochimiques de la Rhodamine B.……..…65
IV.2.2.1. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé de photo-Fenton
(UV/H_2O_2/Fe^{2+})……65
IV.2.2.2. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé Solaire Fenton (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{2+})……..……68
IV .2.2.3. Etude comparative entre la dégradation de Rh B par les procédé de photo-Fenton et Solaire
Fenton……..…70
IV.2.3. Dégradation de la Rhodamine B en présence des inhibiteurs des radicaux °OH……...71
IV.2.3.1. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'Urée par procédé Fenton…….……72
IV.2.3.2. Dégradation de la Rhodamine B en présence de Tert-butanol par procédé Fenton…...74
IV.2.3.3. Etude comparative de la dégradation du RhB en présence d'Urée et de tert-butanol par procédé
Fenton……...77
IV.2.4. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur «A-oxalique»....78
IV.2.4.1. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur «A- oxalique» par procédé photo-Fenton……..…….…..……..79
IV.2.4.2. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur «A-oxalique» par procédé solaire Fenton……...82
IV.2.4.3. Etude comparative de la dégradation du RhB en présence d'un composé promoteur « A-oxalique » pour les procédés photo-Fenton et solaire Fenton.…….…….85
IV.2.5. Dégradation du Rhodamine B par procédé Fenton Like..…….……...…..……87
IV.2.5.1. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé photo-Fenton Like (UV/H_2O_2/Fe^{3+})…...……...…….87
IV.2.5.2. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé solaire Fenton like (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})……89
IV.2.5.3. Etude comparative de décoloration de Rh B par procédé photo-Fenton like (UV/H_2O_2/Fe^{3+}) et Solaire Fenton Like (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})…..……91
IV.3. Dégradation d'un polluant pharmaceutique……..……93
IV.3. 1. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement du AMP..……93

IV.3.1.a. Optimisationdes ions ferreux……..93
IV.3.1.b. Optimisation du H_2O_2……..95
IV.3.1.c. Etude de la coagulation……96IV.3.2. Dégradation photochimiques de l'Ampicilline…….97
IV.3.2.1. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$)……..……...……
.97
IV.3.2.2. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé Solaire Fenton (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{2+})……..…….99
IV .3.2.3. Etude comparative entre la dégradation d'AMP par les procédé photo-Fenton et Solaire Fenton……...
100
IV.3.3. Dégradation de l'Ampicilline en présence des inhibiteurs des radicaux $OH^{\bullet}$……..101
IV.3.3.1. Dégradation de l'AMP en présence d'Urée par procédé Fenton…….....101
IV.3.3.2. Dégradation de l'AMP en présence de Tert-butanol par procédé Fenton…….……....103
IV.3.3.3. Etude comparative de la dégradation d'AMP en présence d'Urée et de Tert-butanol par procédé Fenton…….……105
IV .3.4. Dégradation de l'Ampicilline en présence d'un composé promoteur «A-oxalique »……106
IV.3.4.1. Dégradation de l'AMP en présence d'un composé promoteur «A-oxalique» procédé photo-Fenton…….……106
IV.3. 4.2. Dégradation de l'AMP en présence d'un composé promoteur « A-oxalique » procédé solaire Fenton……...108
IV.3.4.3. Etude comparative de la dégradation d'AMP en présence d'un composé promoteur « A-oxalique » pour les procédés photo-Fenton et solaire Fenton……..……..110
IV.3.5. Dégradation d'Ampicilline par procédé Fenton Like…….……...……111
IV 3.5.1. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton Like ($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$)……111
IV 3.5.2. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé solaire Fenton like (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})…….……...……..112

IV 3.5.3. Etude comparative de décoloration d'AMP par procédé photo-Fenton like ($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$) et Solaire Fenton Like (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})……113
IV.4 Etude comparative……115
IV.4.1.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline par procédé photochimique……..
116
IV.4.2.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de scavenger par procédé Fenton……..118
IV.4.3.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de l'acide oxalique par les procédé photo-Fenton et solaire Fenton…….119
IV.4.4.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline parprocédé photo et solaire Fenton et photo et solaire Fenton Like……..……..121
Références bibliographiques……..……..122

CONCLUSION GENERALE…….……..……...……..…126
ANNEXES……...…….……...……..……
128

INTRODUCTION

Ce premier chapitre rappelle tout d'abord quelques généralités sur les colorants à caractère organique et qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. De même qu'une rétrospective succincte sur les travaux portant sur l'élimination des rejets pharmaceutiques par des méthodes d'oxydation avancée. L'impact des effluents organiques et inorganiques sur l'environnement y est également abordé.

I.1. Généralité sur les colorants

I.1.1. Définition

Un colorant est une substance d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment …) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée.

Les première matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.[1]

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov. 1973. **Matières colorantes ; classification**)

A. Colorant

- matière colorante sous forme de poudre ;
- de couleur ou noir ;
- solubledans les solvants et les substrats ;

B. Pigment

- matière colorante sous forme de poudre,
- de couleur, blanc ou noir,
- insolubledans les solvants et les substrats.

I.1.2. La nature des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants: les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

I.1.2.1. Les colorants naturels

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, dans les fleurs et les fruits, peuvent présenter des différences de couleur (rouge des roses, bleu des bleuets et La pourprede Tyr).[2, 3]

I.1.2.2. les colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers.[4, 5]

I.1.3. Théorie simplifiée des propriétés colorantes

La théorie du pouvoir colorant a été introduite par WITT en 1876, à l'époque du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. [2]

I.1.3.1.Les groupes chromophores

La théorie du pouvoir colorant doit son origine à l'observation suivant laquelle lescomposés colorés se décolorent quand ils réagissent avec l'hydrogène, en le fixant. Commecette hydrogénation se produit dans les régions de la molécule des colorants qui présententune liaison multiple, les molécules colorées doit renfermer des groupes d'atomes insaturésresponsables de la couleur (groupes chromophores). Effectivement, les colorants organiquessont représentés dans le tableau I.1.[6]

I.1.3.2. Les groupes auxochromes

Outre ces groupes insaturés, les molécules colorées doivent, pour être des colorants,renfermer également des groupes salifiables qui permettent leur fixation sur les substrats(groupes auxochromes) : il s'agit essentiellement de groupes acidesou basiques, qui peuvent ou non modifier la couleur ducolorant. [7]

Tableau I.1.: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensitécroissante.[8]

Groupements chromophores	Groupements 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 (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d’électrons

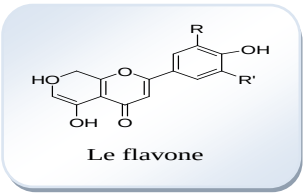
I.1.4.Les principaux colorants

Les colorants les plus importants sont les colorants azoïques, comme par exemple le rouge Congo. Ces colorants représentent environ 50 p. 100 de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large. Les autres colorants importants sont les colorants du triphénylméthane, comme le magenta et le violet de méthyle, les colorants de la

phtaléine, les colorants aziniques, comme le mauve, et les colorants anthraquinoniques, comme l'alizarine. Une nouvelle famille importante de colorants est celle des phtalocyanines, de couleur bleue ou verte, qui ont une structure chimique semblable à celle de la chlorophylle.[9]

I.1.4.1. Les anthocyanines

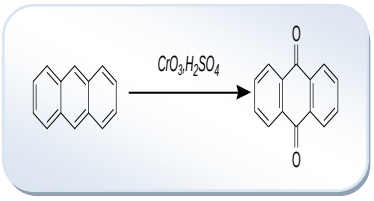
Les anthocyanes, molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capablesd'absorber la lumière visible, sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge,mauve, rose ou orange.[10]



Le flavone

I.1.4.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomesd'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos ($-NH_2$). On obtient descomposés de toutes les teintes. [11]



I.1.4.3.Les caroténoïdes

Ce sont les pigments naturels les plus répandus; ils possèdent surtout des teintesjaunes et rouges. La plupart comportent environ 40 atomes de carbone.

Exemple:

Le Carotène : pigment de couleur rouge, à longue molécule constituée d'une chaînehydrocarbonée ($C_{40}H_{56}$), dont on connaît trois isomères, α, β et γ.

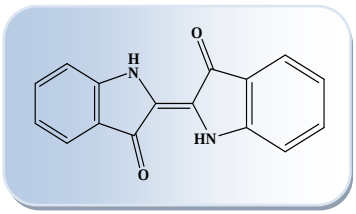
La coloration rose des plumes duflamant est dû à l'accumulation decarotène contenu dans son alimentation.

I.1.4.4. Les colorants indigoïdes

Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ilsont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots demer, ainsi que dans les plantes et les animaux.[12]

Exemple :

L'Indigo : Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même. l'emploi de l'indigo naturel pour la teinture remonte à environ 2500 ans av. J.-Csous forme de colorant bleu. Il était



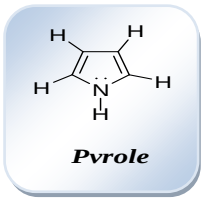
obtenu par macération des feuilles de plusieurs espècesd'indigotier, qui renferment un hétéroside, l'indican; celui-ci libère au cours de l'opération unaglycone (l'indoxyle), qui s'oxyde et se change en indigo. À partir du 20e siècle, l'indigonaturel fut remplacé par l'indigo de synthèse et par de nombreux colorants dit indigoïdes, desorte que la culture des indigotiers régressa fortement.

I.1.4.5. Les mélanines

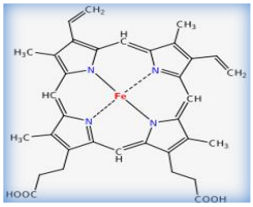
Mélanines sont des dérivés phénoliques complexes, bruns et noirs. Elles dérivent d'unacide aminé particulier (la tyrosine).La mélanine est le pigment responsable de la coloration de la peau, des cheveux, des yeuxchez l'homme. Et les téguments dans le règne animal.

I.1.4.6. Les pigments tétrapyrolliques

Ils sont des complexes métalliques, dont la structure de base est de quatre cyclespyrroliques, on les trouve dans les coquilles d'oeufs, les plumes, les os, l'urine, les levures etles feuilles vertes.



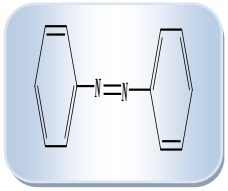
Leurs fonctions physiologiques jouent un rôle important chez les animaux, les plantes et lesmicro-organismes, Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine.



Hémoglobine

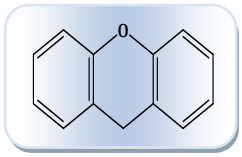
I.1.4.7. Les colorants azoïques

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue. Tous ces colorants sontobtenus synthétiquement. Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'ungroupement azoïque reliant deux noyaux benzéniques,les colorants azoïques résultant de lacopulation diazoïque des amines aromatiques primaires.



A. Colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composéle plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leurfaculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceursd'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.[13, 14]



- **Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes[15- 20]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [21]et Hawkins et al. [22, 23] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étage des larves (L3) de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthenes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques[24]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthenes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [25], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [26, 27]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

I.1.5. Classification des colorants

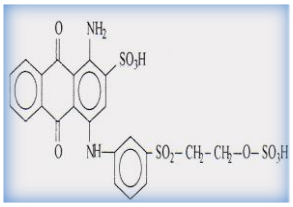
La classification des colorants les plus utilisées est celle du Couleur Index qui répertoriela majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de

classificationcomplémentaires: l'un utilise l'appellation usuelle, basé sur le mode d'utilisation etd'application du colorant, l'autre la structure chimique (numéros de Couleur index).

I.1.5.1. Classification technologique

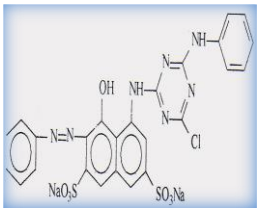
La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le moded'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinitépour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation…). La confidentialité sur lacomposition chimique peut être préservée. Elle comprend trois éléments: le nom générique dela classe d'application; la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au CouleurIndex. , par exemple, Le Disperse Bleue 106, est un colorant de couleur bleue, de la classed'application Disperse, insérée en 106è position parmi les colorants bleus Disperse. Certainesclasses d'applications sont plus spécifiques de secteurs d'utilisation. Les colorants Disperse etréactifs servent à teindre les textiles.[5]

Les colorants textiles les plus utilisés dans le monde sont: les colorants Disperse (desclasses chimiques azoïques, anthraquinoniques et nitro), qui colorent essentiellement lesfibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



Colorant bleu brillant (remazole R)

Les colorants réactifs (de la classe chimique azoïque et phthalocyanine) qui colorent plusspécialement les fibres cellulosiques (mais aussi la soie, la laine et le polyamide). Les basesd'oxydation sont présentes dans les colorations capillaires. Les colorants des plastiques,peintures et encres sont essentiellement des pigments.



Colorant rouge pour coton

I.1.5.2. Classification chimique

Les colorants dont la formule chimique est divulguée sont également classés dans le Couleur Index par un numéro de Couleur Index: « CI number ». À partir de la classification chimique du Couleur Index, sont classés les colorants en 10 classes.

1. Colorants nitro (CI 10300-10999), dont certains ont la diphénylamine comme structure debase.
2. Dérivés du triphénylméthane (CI 42000-44999), rarement utilisés.
3. Dérivés du xanthène (CI 45000-45999), dont la fluorescéine et l'éosine (usage médical).
4. Dérivés de l'acridine (CI 46000-46999). Les composés étaient auparavant utilisés commeantiseptiques.
5. Dérivés de la quinoléïne (emploi surtout dans les cosmétiques, les médicaments etl'alimentation).
6. Azines (CI 50000-50999).

7. colorants anthraquinoniques (CI 58000- 72999). C'est la deuxième classe de colorantstextiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marchédes colorants textiles.
8. colorants indigoïdes (CI 73000-73999). Ils sont utilisés pour la teinture des textiles etsont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve).
9. Phtalocyanines (CI 74000-74999). Ils sont formés. Ils sont retrouvés dans les couleursbleu turquoise et vert vif.
10. Bases d'oxydation. Ce sont des composés aromatiques, utilisés comme intermédiairesdans les colorations permanentes des cheveux. Ils représentent les sensibilisants les pluspuissants des colorations capillaires chez les coiffeurs et les clients se colorantles cheveux.[28]

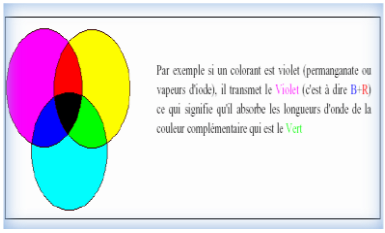
Les principales classes d'application des colorants, leurs caractéristiques et leurs utilisationssont rassemblées dans le tableau suivant :[29]

Classe d'application	Caractéristiques	Les utilisations
colorants acides métallifères ou non		Soie, laine, poils (mohair,cachemire…)
Composants azoïques d'accouplement : naphtols	Fabrication colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
colorants basiques		Acryliques
colorants développeurs		Coloration capillaire
colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres. Dans des bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosiques Soie
colorants dispersés	Très faiblement solubles dans l'eau	Polyester, Acétate, triacétate de cellulose, Polyamides, PVC Acryliques, Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	colorants blancs avec un pouvoirfluorescent qui donnent un aspectplus blanc	Toutes fibres
colorants alimentaires		Coloration des aliments
colorants formés *in situ*		
Mordants (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé, avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamides
colorants naturels	Présence de ces colorants dans lanature	
Base d'oxydation		Coloration capillaire
colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres. Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine, soie Certains polyamides
colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	
Soufre		Cellulosiques
colorants solubles dans les solvants		Matières plastiques
colorants de cuve	colorants insolubles appliqués sousforme soluble réduite puis réoxydésen forme insoluble après absorptionpar les fibres	Cellulosiques
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairementaux colorants): coloration sansopération chimique de teinture	Toutes fibres textiles, Plastiques, Encres, Peintures

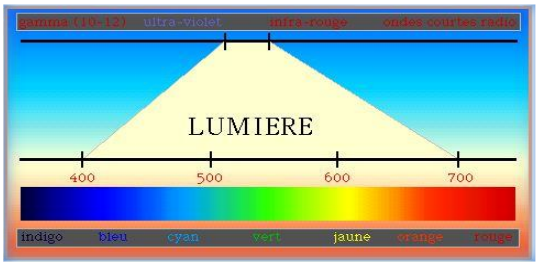
I.1.6. la couleur

La couleur est un phénomène fascinant, sensation visuelle associée aux longueurs d'onde de la lumière visible reçue par l'œil. Ou bien c'est l'impression produite sur l'oeil par les diverses radiations constitutives de la lumière Ressentie par l'homme et par certains animaux, cette

perception de la couleur résulte d'un procédé neurophysiologique complexe mis en jeu dans la rétine de l'oeil, qui capte la lumière grâce à des cellules en forme de bâtonnets et de cônes : alors que les bâtonnets enregistrent l'intensité globale de la lumière, les cônes sont sensibles à trois gammes de longueurs d'onde différentes, le cerveau se chargeant d'en faire une synthèse qui se traduit par une couleur.[30]



La couleur est due aux ondes lumineuses. Ces ondes naissent de sources produisant de la lumière (soleil). Notre œil ne peut percevoir que les ondes dont les longueurs sont comprises entre 400 et 800 nm. Les différentes longueurs d'ondes correspondent à des couleurs différentes.



Le soleil a un rayonnement qu'on appelle le rayonnement électromagnétique. La lumière faite partie de ce rayonnement, elle est située sur une longueur d'onde particulière. Les couleurs se situent elles aussi sur une longueur d'onde qui leur est propre. Les longueurs d'onde se mesurent en mètre, la lumière qui se situe sur une bande très étroite se mesure en nanomètre.[9]

La sensation rendue par une couleur est due au fait que l'encre correspondant à cette couleur absorbe tous les rayonnements sauf celui de la couleur en question. Par exemple l'encre rouge a la propriété d'absorber tous les rayonnements sauf celui correspondant au rouge.

I.1.7.La formation de couleur

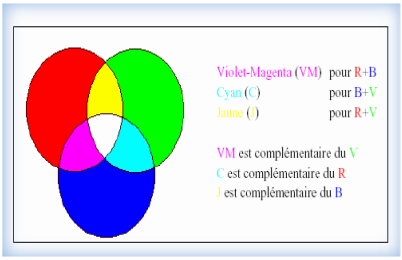
Elle peut se faire selon deux méthodes ; la méthode par soustraction, par addition ou par partition.[5 ,10]

I.1.7.1. méthode additive

De façon simplifiée, on peut considérer la lumière blanche comme formée de la superposition des trois couleurs de base : Rouge (R), Bleue (B) et Verte (V)

Quand deux "couleurs" sont transmises simultanément vers l'oeil ou sur un écran, leur superposition se traduit par les couleurs :

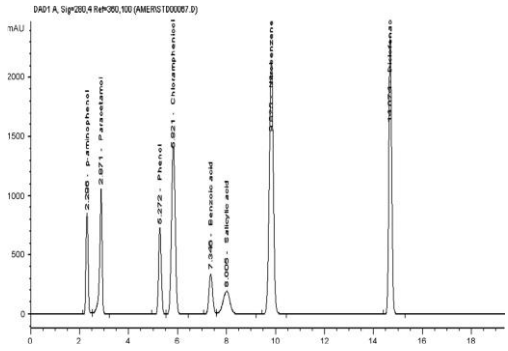
- Violet Magenta (VM) pour R+B ;
- Cyan (C) pour B+V ;
- Jaune (J) pour R+V.



I.1.7.2.méthode soustractive

La couleur d'un colorant est complémentaire de celle qu'il absorbe à partir de la lumière naturelle (blanche).

Par exemple si un colorant est violet (permanganate ou vapeurs d'iode), il transmet le Violet (c'est à dire B+R) ce qui signifie qu'il absorbe les longueurs d'onde de la couleur complémentaire qui est le Vert



I.2. Elimination des rejets pharmaceutiques

Nous allons présenter dans ce qui suit quelques méthodes d'élimination des composés pharmaceutiques à travers les travaux cités dans la littérature. Dans chacun des exemples, nous allons découvrir une technique donnée et son efficacité vis à vis de la dégradation des rejets.

I.2.1. « Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater »[31]

Cet article a été publié dans : journal of Hazardous Materials 167en 2009.

La dégradation des quatre composés pharmaceutique : le chloramphénicol, le diclofénac, l'acide salicylique et le paracétamol. La structure chimique de chaque produit est représentée dans la Figure I.1.

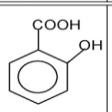
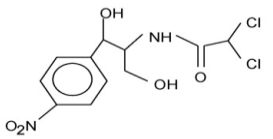
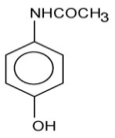
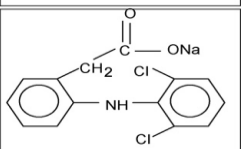
Salicylic acid	Chloramphenicol	Paracetamol	Diclofenac sodium
			
$C_7H_6O_3$	$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$	$C_8H_9O_2N$	$C_{14}H_{10}O_2NCl_2Na$

Figure I.1. Structure chimique de quelques composés pharmaceutique.

Procédure :

Cette étude repose sur la comparaison de deux méthodes de traitement ; procédé Fenton comme pré-traitement et un traitement biologique.

Le procédé Fenton a été effectué à température ambiante, les valeurs de pH pour l'oxydation et la coagulation contrôlée à 3,00±0,2 et 8,5±0,2 respectivement par addition de 0,1 N de H_2SO_4 ou NaOH. Le sel de fer ($FeSO_4$, $7H_2O$) qui est la source des ions Fe^{2+} à la solution sous une bonne agitation.

La quantité de H_2O_2 a été introduite dans le réacteur par une pompe de dosage pendant une période de 15 mn, tandis que les expériences de coagulation ont été menées avec la méthode d'essai pot.

Dans le traitement biologique, le pH a été maintenu dans la gamme de 7,0 à 8,0 ± 0,2. Les échantillons ont été soumis à certaines analyses (mesure de pH, demande chimique en oxygène

Figure I.2. Chromatogramme HPLC de quelques composés pharmaceutique.

« DCO », demande biologique en oxygène « DBO_5 » et carbone organique total « COT »). La Figure I.2.montre le chromatogramme HPLC des composés étudiés

Résultats expérimentaux:

- ***Caractérisation des eaux usées:***

Les caractéristiques physico-chimiques ont montré que les eaux usées étudiées contiennent de fortes charges des polluants organiques représentés par des valeurs de DCO, DBO_5, l'azote Kjeldahf (ATK), matières solides, l'huile, ...etc.

Le rapport DBO_5 /DCO varie de 0,25 a 0,30 avec une moyenne de 0,27; cela confirme que ces types d'eaux usées sont difficilement biodégradables.

L'analyse HPLC a montrée que les échantillons d'eaux usées brutes contiennent certains composés organiques réfractaires à des concentrations moyennes (voire Figure I.2.)

- ***Traitement biologique:***

Le pourcentage de la DCO obtenu est de 51% et 56% et le pourcentage de COT de 48% et 36% pour les eaux usées de DCO initiale : 11987 et 4100 mg O_2/l respectivement (Figure I.3.)

Ces résultats d'élimination de DCO et COT jugés insuffisants par les auteurs sont attribuées à la présence des composés organiques réfractaires qui sont difficilement biodégradables. Un certain nombre de travaux de recherche ont tenté d'explorer la combinaison de deux technologies ou plus pour atteindre le degré requis de traitement. Un parmi les procédés d'oxydation avancée suivi par un processus biologique a été proposé comme alternative intéressante pour le traitement des eaux usées contenant des polluants toxiques ou non-dégradables.[32-34]

- ***Elimination intégrée de produits pharmaceutiquesréfractaires (méthode Fenton suivie par des boues activées)***

Tableau .I.2. Caractéristiques physico-chimique des eaux usées de DCO initiale 11987 mgd'O_2/l traités par procédé Fenton suivipar traitement biologique.

Compound	Fenton treatmen			Biological treatment		Total % removal
	Raw	Treated	%Removal	Raw	Treated	

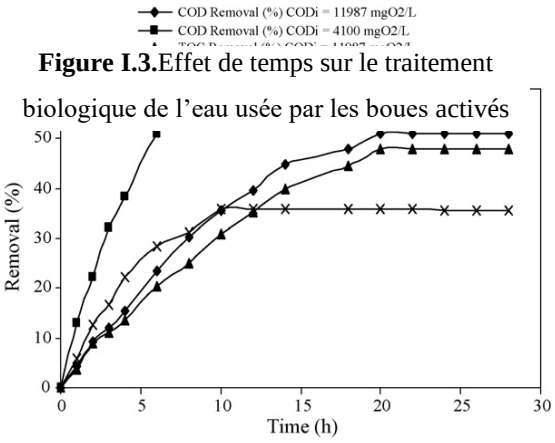


Figure I.3. Effet de temps sur le traitement biologique de l'eau usée par les boues activés

pH	12	8	-	7,9	1,25	-
TRS (mg/L)	37604	36003	4,26	33200	7,79	11,71
TSS (mg/L)	50	35	30,00	11	68,57	78,00
TDS (mg/L)	37554	36038	4,04	33189	7,91	11,62
COD (mgO2/L)	11987	3987,5	66,73	950	76,18	92,07
BOD (mg/L)	3000	1560	48,00	550,8	64,69	81,64
BOD:COD	0,25	0,39	-	0,57	-	-
TOC (mg/L)	4679,4	2007,9	57,09	423,6	78,90	90,95
Oil and grease (mg/L)	27,3	12	56,04	2,3	80,83	91,58
Phenols (mg/L)	69	12,5	81,88	0,035	99,72	99,95
TKN (mg/L)	1156,4	466	49,70	75,8	83,73	93,45
Nitrate (mg/L)	1,41	0,82	41,84	<0.1	99,39	99,65
Nitrite (mg/L)	0,787	<0.2	98,73	<0.2	100,00	100,00
Ammonia (mg/L)	585	106,4	81,81	4,2	96,05	99,28
Total alkalinity (mg/L)	640	531	17,03	215	59,51	66,41
Total phosphorus (mg/L)	4,4	<0.5	100;00	7,8[a]	NA	-
Sulphide (mg/L)	120	33,6	100,00	8,5	74,70	92,92
Sulfate (mg/L)	788	341,2	56,70	70,3	79,40	91,08

Reaction time = 1.5 h; COD/H_2O_2 = 1:2.2; pH 3; Fe^{2+}/H_2O_2 = 1:50; detention time = 12 h in biological treatment.

NA= not analysed.

a : Due to addition of phosphorus salt as a nutrient to the Fenton treated effluent.

Tableau .I.3. Caractéristiques physico-chimique des eaux usées de DCO initiale 4100 mgd'O_2/l traités par procédé Fenton suivi par traitement biologique.

Compound	**Fenton treatmen**			**Biological treatment**		**Total % removal**
	Raw	**Treated**	**% Removal**	**Raw**	**Treated**	
pH	9,8	8,0	-	8	-	-
TRS (mg/L)	12802	2430	81,0	1161	52	91,0
TSS (mg/L)	330	85	74,0	11	87	96,6
TDS (mg/L)	12472	2445	80,0	1150	53	90,7
COD (mgO2/L)	4100	525	87,0	38	93	99
BOD (mg/L)	1050	268	74,0	16	94	98
BOD:COD	0,26	0,5	-	0,85	-	-
TOC (mg/L)	1868,2	122,0	93,0	7,0	94	99
Oil and grease (mg/L)	17,4	3,8	78,0	0,5	87	97
Phenols (mg/L)	21,2	1,2	94,0	<0.01	0,0	100
TKN (mg/L)	546	129	76,0	13	90	97
Nitrate (mg/L)	0,7	0,15	78,6	<0.1	-	100
Nitrite (mg/L)	3,93	<0.2	100,0	<0.2	-	100
Ammonia (mg/L)	302,4	44	85,4	9,6	78	97
Total alkalinity (mg/L)	415	190	54,2	99	48	76
Total phosphorus (mg/L)	14,2	2,2	84,5	0,6	73	95
Sulphide (mg/L)	30,4	9,5	68,7	1,2	87	96
Sulfate (mg/L)	248,4	98,6	60,3	20	80	92

Reaction time = 1.5 h; COD/H_2O_2 = 1:2.2; pH 3; Fe^{2+}/H_2O_2 = 1:50; detention time = 10 h in biological treatment.

Le pourcentage de COT et DCO sont de 61,8% et 63,8% respectivement au bout de 1,5 h à pH 3. Une étude réalisée par Kuo et Lo[35] a révélé que Fe $(OH)^+$ est formé dans la gamme de pH 2 à 4. L'activité de Fe $(OH)^+$ dans les procédés Fenton et photo Fenton et la décomposition de H_2O_2 en milieu acide a été très rapide dans la production des radicaux $^{\bullet}OH$.

Les résultats figurants dans le tableau I.2. et I.3. ont confirmé que l'oxydation par Fenton est des plus efficaces dans le traitement de ce type d'eaux usées dans les conditions opératoires

optimales démontrés dans le cas étudié : temps de réaction 1,5h, pH 3, $(DCO/H_2O_2)_{opt}$ = 1 :2,2 . et $(Fe^{2+}/H_2O_2)_{opt}$ = 1 :50)

Conclusion :

Le procédé Fenton est considéré comme un processus de prétraitement, il augmente la biodégradabilité et /ou supprime les toxicités des eaux usées, qui représentent les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées brutes et de leurs effluents traités par le biais de processus de Fenton suivi par le traitement biologique (boues activées).

I.2.2. «Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes »[36]

Cet article est paru dans journal Water Reasearch 43 en 2009.

L'objectif de cette investigation est d'évaluer l'efficacité de l'élimination de l'ibuprofène (IBP) par des systèmes POA, en configurations hybrides (sono photocatalyses avec TiO_2 et Fe^{2+}).

Procédure :

La concentration initiale de l'IBP a été fixée en fonction de sa solubilité limite entre 0,016 et 0,039 mM. Le pH de la solution est ajusté à 3 par addition de H_2SO_4. La Figure I.4. montre l'équipement expérimentale « Suntest » (par irradiation UV-vis) et le réacteur sonochimique (par irradiation ultrasonique).

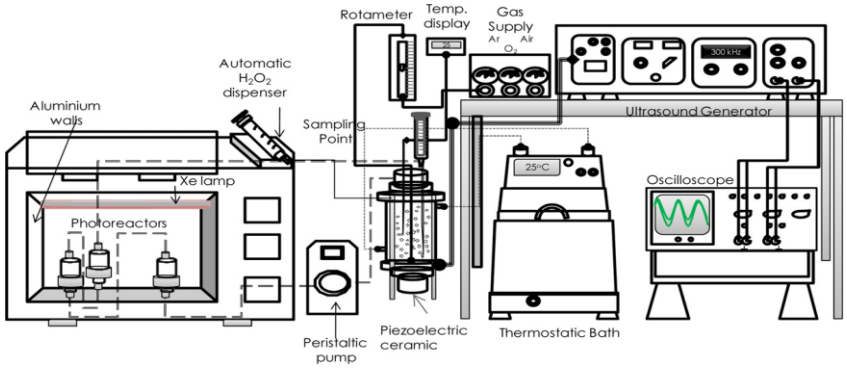


Figure I.4.L'Equipement expérimentale

La température a été contrôlée par refroidissement à 25 °C, la puissance ultrasonique a été ajustée à 80 W et la fréquence a été fixée à 300 KHz. L'énergie dissipée par ultrasons dans la réaction sous forme de chaleur a été de 41%, estimée par la méthode calorimétrique [37] ; le H_2O_2 a été injecté par unesource externe (seringue automatique).

Dans le cas de Sonophoto-catalyse, TiO_2 a été ajouté 30 min après le dégazage, départ simultané des rayons UV-vis et irradiation ultrasonnique ou l'ajout de H_2O_2 a été considéré comme le temps initial de la réaction. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers, la concentration de l'IBP, DCO et H_2O_2 ont été suivi pendant le processus de dégradation.

Résultats expérimentaux:

- ***Procédé Photo-Fenton et sonophoto-Fenton :***

L'avantage principale de ce système hybride est la synergie entre les processus, sonolyse et photo-Fenton, promouvoir le processus photo-Fenton par réaction de H_2O_2 générés par ultrasons. H_2O_2 provient de la recombinaison des espèces radicalaires $^{\bullet}OH$ et $^{\bullet}OOH$ (équation I.1) et I.2) généré à partir de la sonolyse de l'eau après l'implosion de la bulle de cavitation acoustique.

$$2^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \text{(I.1)}$$

$$2^{\bullet}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \text{ (I.2)}$$

Le H_2O_2accumulé par le sonolyse d'eaux est une nouvelle source de $^{\bullet}OH$ si le fer est présent par le biais de réaction de Fenton (l'équation I.3 et I.4)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH \text{ (I.3)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + {}^{\bullet}OH \text{ (I.4)}$$

La figureI.5.montre la dégradation d'IBP et la concentration résiduelle de H_2O_2 en photo-Fenton (FH) par rapport à la sono photo-Fenton (FS) et la figureI.6. montre la dégradation DCO pour les cas d'étudiées.

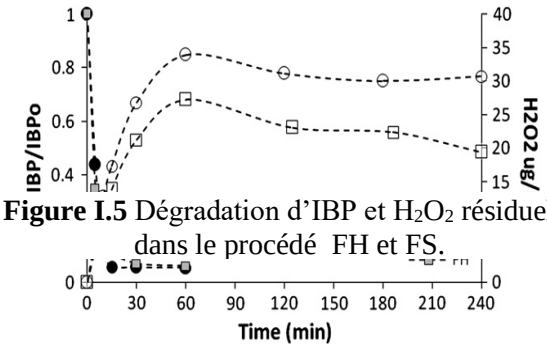


Figure I.5 Dégradation d'IBP et H_2O_2 résiduelle dans le procédé FH et FS.

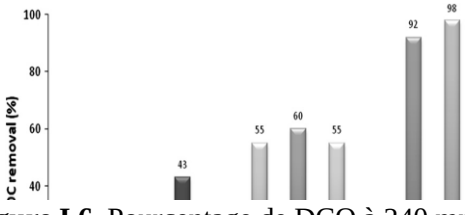
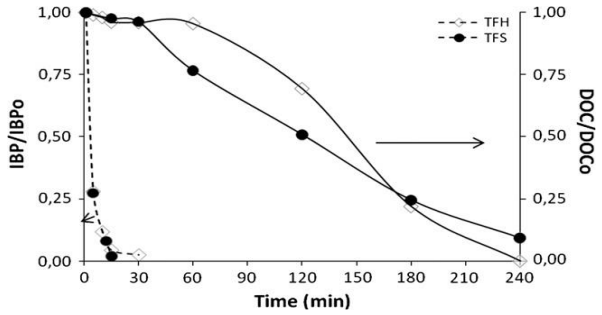
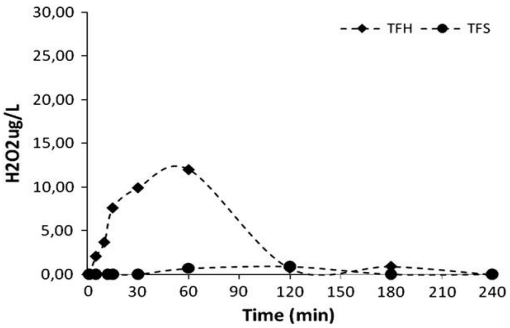


Figure I.6. Pourcentage de DCO à 240 mn

L'éliminati on de la DCO par procédé S et F sont de 6 et 43% respectivement avec une augmentation légère de 5% dans le système FH que l'on peut observer sur la figure I.6, aussi un supplément d'une quantité de 10 mmol/L de H_2O_2 finale reste en FS par rapport au FH. Le taux de dégradation d'IBP est 4,46 et 4,48 m mol.l^{-1}.min^{-1} respectivement.



Dans la principale contribution FH, les espèces $^{\bullet}OH$ proviennent de l'équation I.3 et sous la lumière de Fe^{3+} équation (I.5) ou $Fe(OH)^{2+}$ équation (I.6) :



$$Fe^{3+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^{\bullet}OH \quad \text{(I.5)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \text{ (I.6)}$$

Il ya trois zones crées durant la sonolyse d'une solution : la bulle de cavitation, l'interface supercritique et la solution. La création aura lieu à l'une de ces zones en fonction des caractéristiques du composés cible, en particulier la volatilité et le caractère hydrophile ou hydrophobe.

- ***Procédé photo catalyse et sono photo catalyse :***

Les facteurs expliquent la performance du systèmecouplé peuvent être séparé en deux groupes, comme suit :

1. **Action d'ultrasons envers la photolyse :**
   - Augmentation la surface du catalyseur due à l'agrégation provoquée par les ultrasons
   - Améliore le transfert de masse des composés organiques entre la phase liquide et la surface de TiO_2.
   - Réduit la recombinaison des charges et favorise la production des OH en raison de H_2O_2 résiduelle générée :

     $TiO_2 + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH$ (I.7)

2. **Action de la photolyse envers les ultrasons :**
   - Augmente la dégradation organique due aux particules de TiO_2 devenant des nucléus supplémentaires pour la formation de bulles de cavitation.

Procédé TiO_2/ H_2O_2 et TiO_2/ Fe^{2+}/ ultrasons

Figure I.7. montre les dégradations de l'IBP et H_2O_2 résiduelle dans le système sonophotocatalytique (TFS) et (TFH). Le montant finale de H_2O_2 résiduel dans les deux cas était de zéro(voir figureI.8.) en raison à la présence de fer et de TiO_2.

Figure I.8. Dégradation d'IBP **Figure I.7.** Concentration de H_2O_2 de pour en de catalyseur TiO_2 et Fe^{2+} avec(•) de configurations hybrides (TFS) et (TFH)

Conclusion :

La dégradation du IBP a été étudié de façon comparative par des procédés d'oxydation avancée. L'éfficacité des processus sur la dégradation de la DCO est classée selon l'ordre suivant :

F> T >S(obscurité) >photolyse; FH > FS=TS > TH > TF et TFH >TFS

Concernant la concentration H_2O_2 résiduelle : FS >FH ; TH> TS et TFH >TFS

I.2.3. « Optimization of Fenton process for treatments of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution » [38]

Cet article a été publié dans : journal of Hazardous Materials 170 en 2009.

La dégradation de l'amoxicilline, l'ampicilline, et cloxacilline a été évalué selon le procédé de Fenton.

Procédure :

La solution des rejets pharmaceutiques a été préparée par semaine et stocké à 4 °C.

Pour le procédé Fenton, le pH de la solution est ajusté à 3 par addition de H_2SO_4 ou NaOH, les quantités nécessaires en ions ferreux sont obtenues à partir de sel de fer sous forme ($FeSO_4$, $7H_2O$). Les échantillons ont été destinés à différentes analyses (demande chimique en oxygène DCO, demande biologique d'oxygène DBO_5, carbone organique dissoudre COD, mesure de pH, mesure de nitrate et d'ammoniac NH_3)

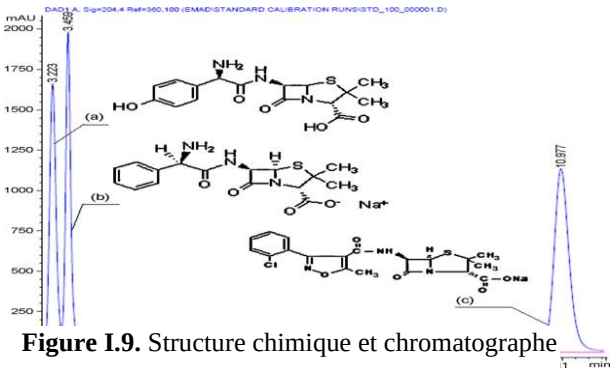


Figure I.9. Structure chimique et chromatographe HPLC des polluants organiques

Résultats expérimentaux:

- ***Effet de rapport molaire H_2O_2/ DCO :***

Pour définir le rapport molaire H_2O_2/ DCO, la concentration initiale de H_2O_2 a été modifié dans la gamme 15-54 mM avec une DCO initiale de la solution égale à 520 mg/l (16,25mM). Les DCO initiales des AMP, AMX et CLX sont 104, 105 et 103 mg /l respectivement. Les autres conditions de fonctionnement sont le pH fixé à 3 et le rapport molaire H_2O_2 /Fe^{2+} de 50.

Les résultats obtenus par l'effet du rapport molaire H_2O_2/ DCO sur la dégradation d'AMP, AMX et CLX en terme de rapport de dégradation DCO, biodégradabilité DBO_5/DCO et la dégradation de DCO, sont résumés dans le tableau I.4. après 60 min de temps de réaction.

Tableau I.4. Effet de rapport H_2O_2/DCO sur le rapport de dégradation $DCO_{dég}$(%),DBO_5/DCO et le rapport COD « $COD_{dég}$(%) »

H_2O_2/ DCO	$DCO_{dég}$(%)	DBO_5/DCO	$COD_{dég}$(%)
1	25,6	0,05	13,3
1,5	44,6	0,07	19,8
2	54,6	0,21	30,1
2,5	60,2	0,28	34,4
3	62,1	0, 31	35,6
3,5	60,9	0,29	34,4

Le tableauI.4. montre le maximum de dégradation DCO, biodégradabilité (DBO_5/DCO) et amélioration de dégradation de COD (Carbone Organique Dissout) pour un rapport optimal H_2O_2/DCO égale à 3 tel que la dégradation augmente parallèlement avec l'augmentation de rapport H_2O_2/DCO dans la gamme (1-3). Cependant dans la gamme supérieure à 3, en remarque une diminution de la dégradation (DCO, DBO_5/DCO, COD). Cela peut être due à une auto-décomposition de H_2O_2 en l'oxygène et en eau, ou le H_2O_2 est considéré comme un scavenger de $^{\bullet}OH$ (réaction I.8 et I.9) [39]. En outre, l'excès de H_2O_2 réagit avec les ions ferriques pour former $HO_2^{\bullet}$ réaction I.10. [40]

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \text{ (I.8)}$$

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \text{ (I.9)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \text{ (I.10)}$$

- ***Effet de rapport molaire H_2O_2/Fe^{2+} :***

En modifiant la concentration de Fe^{2+} dans la gamme 0,32- 24,3 mM dans les conditions de fonctionnement (H_2O_2/DCO = 3, pH=3, temps de réaction 60 mn), on obtient les résultats rassemblés dans le tableauI.5.

Tableau I.5. Effet de rapport H_2O_2/Fe^{2+} sur le rapport de dégradation $DCO_{dég}$(%), DBO_5/DCO et le rapport COD « $COD_{dég}$(%) »

H_2O_2/ Fe^{2+}	$DCO_{dég}$(%)	DBO_5/DCO	$COD_{dég}$(%)
2	72,7	0,20	41

5	75,6	0,29	50,5
10	79,8	0,38	50
20	7 3,1	0,37	38,2
50	73,1	0,31	34,4
100	62,1	0,15	18,5
150	42	0,08	14,9

Le rapport molaire optimale $(H_2O_2/ Fe^{2+})_{opt}$ est de 10, des rapports en dessous de 10 n'ont pas amélioré la dégradation des antibiotiques. Cela peut être due à une réaction directe du radical °OH avec des ions métalliques à haute concentration de Fe^{2+}[41] (réaction I.11)Les résultats identiques ont été trouvé par d'autres auteurs. [42-44]

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \text{ (I.11)}$$

- **Effet de pH :**

Les expériences ont été réalisé dans les conditions opératoires bien définies (H_2O_2/DCO= 3, H_2O_2/ Fe^{2+} =10, temps de réaction 60 min) en faisant varié le pH dans la gamme 2-4. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Effet du pH sur le rapport de dégradation $DCO_{dég}$(%), DBO_5/DCO et le rapport COD « $COD_{dég}$(%) »

pH	$DCO_{dég}$(%)	DBO_5/DCO	$COD_{dég}$(%)
2	49,0	0,13	33,9
2,5	57,7	0,19	43,5
3	81,5	0,33	54,3
3,5	76,9	0,35	50
4	75,6	0,25	48,4

Le pH optimal à 3. Ces résultats en bon accord avec d'autres travaux [40, 45, 46]

- ***Effet de concentration des antibiotiques initiaux et temps de réaction :***

Les expériences ont été réalisées dans les conditions de fonctionnement, en faisant varier la concentration initiale d'AMX, AMP et CLX 100, 250, 500 mg/l pour chaque antibiotique ou les DCO correspondantes sont de 529, 1229 et 2440 mg/l. Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Effet de concentration initiale des antibiotiques sur le rapport de dégradation $DCO_{dég}$(%), DBO_5/DCO et le rapport COD « $COD_{dég}$(%) »

antibiotiques (mg /l)	$DCO_{dég}$ (%)	DBO_5/DCO	$COD_{dég}$ (%)
100	81,4	0,37	54,3
250	76,4	0,36	43,1
500	75,6	0,36	47,1

Plus que la concentration des antibiotiques est augmenté plus la dégradation en termes de DCO DBO_5/DCO et COD sont diminues.

- ***Dégradation des antibiotiques en solution aqueuse :***

Figure .I.10. montre la dégradation des antibiotiques (AMX 104mg/l, AMP 105mg/l et CLX 103mg/l) en solution aqueuse (DCO= 520mg/l, 16,25mM) dans les conditions optimales de fonctionnement.

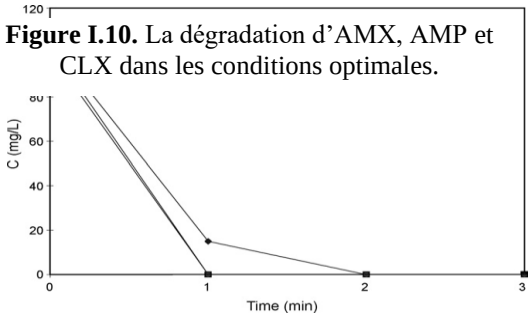


Figure I.10. La dégradation d'AMX, AMP et CLX dans les conditions optimales.

La dégradation est complète de tous les antibiotiques au bout de 2 mn. Les résultats sont en accord bien avec celle rapportée par Travo et al[47]. La minéralisation du carbone organique et des composés azotes sont vérifié par les résultats présentés dans la figure I.11. etI.12. La dégradation de DCO augmente de 31,2 % à 54,3%, la concentration d'ammoniac (NH_3) de 8 à 13mg/l.

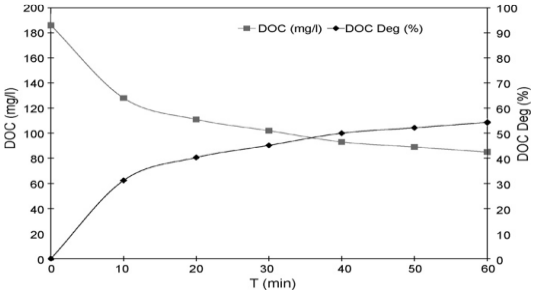


Figure I.12. Minéralisation d'AMX, AMP et CLX(DCO, DCC

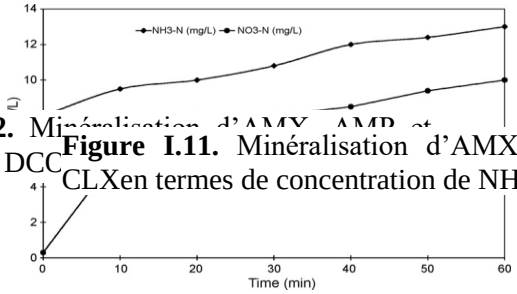


Figure I.11. Minéralisation d'AMX, AMP et CLXen termes de concentration de NH_3^- et NO_3^-

Conclusion :

➔ Les conditions optimales de fonctionnement sont : DCO/ H_2O_2/ Fe^{2+} 1 :3 :0,30 ; pH 3 pour une solution aqueuse d'AMX, AMP et CLX de 103 mg/l.

➔ La dégradation complète des antibiotiques à lieu au bout de 2 mn, la biodégradabilité passe de 0 à 0,37 en 10 mn, tandis que les pourcentages de DCO et COD sont de 81,4% et 54,3% respectivement.

I.3. Nécessité de traiter les effluents liquides

I.3.1.Pourquoi les rejets liquides sont-ils dangereux ?

➔ **Les dangers évidents**

- ***Eutrophisation :*** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- ***Sous-oxygénation*** **:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.[48]
- ***Couleur, turbidité, odeur*** **:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al[49]ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5 x 10-6 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

➔ **Les dangers à long terme**

- ***La persistance*** **:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:[50]
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- ***Bio-accumulation* :** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- ***Cancer* :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significativede leurs métabolites le sont [51]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. [52]
- ***Sous produits de chloration (SPD):*** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [53]

Références bibliographiques

[1]Perrin. R, Pscharff. J, « Chimie industrielle », 2^{éme} Edition Dunod, Paris, 1999, pp. 661-679.
[2]http://www.dotapea.com/, excellents site sur les colorants.
[3] M.A. Weaver and L.Shuyleworth, « Dyes and Pigments», 1982, pp. 81-85
[4]http://www.dotapea;com/, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures.
[5] Capon.M, Valette. C et Courilleau. V, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed. Cultures et Techniques.
[6] Perrin. R et Scharff. J.P, « chimie industrielle », 1997, Masson, Paris.
[7]Venkataraman.K, «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.III. John Xiley and Sons, New York, 1987.
[8] Zawlotzki Guivarch. E, «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat en chimie, Université de Marne-La-Vallée, France, 2004
[9] Breuer.H, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
[10]Hedayatullah.M, « Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, pp.95-97.
[11] Venkataraman.K, « The Chemistryof Synthetic Dyes », 1952 et 1971, Academic
[12]www.renoud.com (cours complets sérigraphies). Press, New York, vol.1,2,4.
[13]Weber.W.J, Vanvliet. B.M, « In: activated carbon adsorbtion of organic from the aqueous phase»,Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel
[14]Tragneg. U.K, Suiclan. M.T, Water Res,23, 1989, pp. 267- 273.
[15] BroomeJ.R, CallahamM.F, HeitzJ.R, Environ. Entomol. 4, 1975, pp. 883-886.
[16] CallahamM.F, BroomeJ.R, LindigO.H, HeitzJ.R, Environ. Entomol. 4, 1975, pp. 837-841.
[17] FairbrotherT.E, EssigH.W, CombsR.L, Heitz J.R, Environ. Entomol.10, 1981, pp. 506-510.
[18] Carpenter T.L, Respicio N.C, Heitz J.R, Environ. Entomol. 13, 1984, 1366-1370.
[19] Ballard J.B, VanceA.D, GoldR.E, J. Econ. Entomol. 8, 1988, pp. 1641-1644.
[20] BurgJ.G, WebbJ.D, KnappF.W, CantorA.H, J. Econ. Entomol. 82, 1989, pp. 171-174.

[21] HawkinsJ.A, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), Proceedings of aSymposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS,7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.
[22] HawkinsJ.A, HealeyM.C, Johnson-DelivoriasM.H, HeitzJ.R, Vet. Parasitol. 16, 1984, pp. 35-41.
[23] HawkinsJ.A, EvansR.R, NewbyT.J, M.H. Johnson-DelivoriasM.H, TylerT.D.L, Vet. Parasitol. 17, 1985, pp. 229-238.
[24] JamisonJ.M, KrabillK, HatwalkarA, JamisonE, TsaiC, Cell. Biol. Int. Rep. 14, 1990, pp. 1075-1084.
[25] BroomeJ.R, CallahamM.F, LewisL.A, LanderC.M, HeitzJ.R, Comp. Biochem. Physiol. C: 51, 1975, pp. 117-121.
[26] SpikesJ.D, StraightR, Annu. Rev. Phys. Chem. 18, 1967, pp. 409-436.
[27] YohoT.P, WeaverJ.E, ButlerL, Environ. Entomol. 2, 1973, pp. 1092-1096.
[28] Coulour Index, Vol. 4, 3rdEd, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, 1971
[29]M. Benathmane, « Mémoire de Magister », 2005, Université Mentouri Constantine
[30] M.L.Josien, N.Fuson, J.M.Lebas and T.M.Gregory, J.Chem.Phys.,1952, p.331.
[31]Badawy. M.I, Wahaab. R. A, El-Kalliny. A.S,Journal of Hazardous Materials, 167, 2009, pp. 567-574.
[32] Raj. D.S.S, Anjaneyulu. Y, «Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment», Process Biochem, 40, 2005, pp. 165-175.
[33]Lin. B, Yamaguchi. R, Hosomi. M, Murakami. A, «A new treatment process for photo-processing waste using sulfuroxidizing bacteria, granular activated carbon system followed by Fenton oxidation», Water Sci. Technol. 38, 1998, pp.163-170.
[34] Rosala. R., Rodrıgueza. A, Perdigon-Melona. J.A., Mezcuaa. M, Hernandoa. M.D, Letona. P, Garcıa-Calvoa. E, Aguerab. A, Fernandez-Albab. A.R, «Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater»,Water Res. 42, 2008, pp.3719-3728.
[35]Kuo. C.Y, Lo. S.L, «Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process», Chemosphere, 38, 2007, pp. 2041-2051.
[36]Mendez-Arriaga. F, Torres-Palma. R.A, Pe´trier. C, Esplugas. S,J. Gimenez, C. Pulgarin, WATER RESEARCH, 43, 2009, pp. 3984-3991.
[37]Mason. T.J, Lorimer. J.P, Bates. D.M,«Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art'. Ultrasonics», 30 (1) , 1992, pp. 40-42.
[38]Emad Elmolla, Malay Chaudhuri, Journal of Hazardous Materials 170, 2009, pp. 666-672
[39] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P, Ross A.B, « Critical reviewof rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^{\bullet}/O^{-}$) in aqueous solution», J. Phys. Chem. 17, 1988, pp. 513-886.
[40] Kavitha V., Palanivelu K, «Destruction of cresols by Fenton oxidation process»,Water Res. 39, 2005, pp. 3062-3072.
[41]Joseph. J.M, Destaillats. H, Hung. H.M, Hoffmann. M.R, « The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions », J. Phys. Chem. A 104, 2000, 301.
[42]Pera-Titus. M, Garcıa-Molina. V, Banos. M.A, Gimienez. J, Esplugas. S, «Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes », a general review, Appl. Catal. B 47, 2004, pp. 219-256.
[43]Casero D, Sicilia S, Rubio D, Perez-Bendito, «Chemical degradation of aromaticamines by Fenton's reagent»,Water Res. 31, 1997, pp. 1985-1995.
[44] Tang. W.Z, Huang P, « Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinatedaliphatic pollutants», Environ. Technol. 18,1997, pp. 13-23

[45] Tamimi. M, Qourzal. S, Barka.N, Assabbane. A, Ait-Ichou. Y, «Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system», Sep. Purif. Technol. 61, 2008, pp. 103-108.
[46] Sun.J, Sun.S, Fan.M, Guo.H, Lee.Y, Sun. R, «Oxidative decomposition of Pnitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process», J.Hazard. Mater. 153, 2008, pp.187-193.
[47]Trovol A.G, Melo S.A.S, Nogueira R.F.P, «Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-application to sewage treatment plant effluent », J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 198, 2008, pp. 215-220.
[48]Manahan S. E, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.
[49]Willmott. N. J, Guthrie. J. T, NELSON. G, «The biotechnology approach to color removal from textile effluent», JSDC, 1998, 114,pp. 38-41.
[50] Pagga. U, Brown. D, «The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests», Chemosphere, 1986, 15, 4,pp. 479-491.
[51] Ganesh. R, « Fate of azo dye in sludges. Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university», 1992, p193.
[52] Culp. J. S, Beland F. A,heflich R. H, et al, « Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green», Mutation research, 2002, pp. 506-507.
[53] Mills. C, Bull. R. J, Cantor.K. P, et al, «Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada», 1998, 19, 3.

INTRODUCTION

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Elles permettent la minéralisation totale de polluants en produits finaux ultimes CO_2, H_2O.

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle•OH.Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminéespar les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de larapidité de réaction des •OH.

II.1. Les procédés d'oxydation avancée :

Dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées au composés organiques réfractaires ou toxiques que, **les procédés d'oxydationavancée POA (ou AOP advancedoxidationprocess)** ont vu le jour dès les années 1970.

Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques[1], qui pourront par la suite subir un traitement biologique[2],ou les minéraliser totalement.[3]Durant ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique)[4].Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par**Glaze**[5], comme « des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes », dontlesquels les composés organiques, qui sont thermodynamiquement instables en oxydation, sontéliminés[6].

Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [7]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composésinorganiques.[5, 8]
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO_2, H_2Oet sels minéraux.[5,9]
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques. [5]
- Ils produisent des sous produits peu dangereux.[5]
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants.[2]

- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitementprincipal. [10]

II.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles (•OH)

Le radical hydroxyle est l'espèce possédant le pouvoir oxydant le plus élevée parmiceux basés sur l'oxygène (Tableau II.1.) (E°= 2,7 V/ESH [11]). En milieu alcalin fort, lesradicaux •OH existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O•- (pKa = 11,9[11]) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides (proche de 3) quisont utilisés dans cette étude, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matièreorganique par attaque électrophile.

Tableau II.1. Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acideacid (T=25°C).[12]

Réaction rédox	E° (V/ESH*)
$XeF + e^- \rightarrow Xe + F^-$	3,4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3,29
$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,70
$^{\bullet}OH + e^- \rightarrow OH^-$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3O_2^+$	1,77
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HO_2^{\bullet} + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène.

II.1.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle •OH est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation descomposés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques etorganométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

II.1.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène :

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveaudesquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à larupture homolytique d'une liaison C-H :

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \text{ (II.1)}$$

Le radical libre R$^{\bullet}$réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radicalperoxyde ROO$^{\bullet}$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à laminéralisation complète du polluant organique :[11]

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \text{ (II.2)}$$

$$ROO^{\bullet} + n({}^{\bullet}OH / O_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O \text{ (II.3)}$$

II.1.2.2. Addition électrophyle sur une liaison non saturée:

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaînelinéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.

$$RX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HORX^{\bullet} \text{ (II.4)}$$

$$ArX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOArX^{\bullet} \text{ (II.5)}$$

$$HOArX^{\bullet} + n(O_2 / {}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \text{ (II.6)}$$

II.1.2.3.Transfert d'électronique :

Ce mode d'action des $^{\bullet}$OH conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement auxcomposés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composésorganiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par additionélectrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avecles ions.

$$RX + {}^{\bullet}OH \rightarrow RX^{\bullet +} + OH^{-} \text{ (II.7)}$$

$$RX^{\bullet +} + n(O_2 / {}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \text{ (II.8)}$$

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positionsoccupées par des halogènes (attaque ipso), conduisant à la génération des phénolscorrespondants. Atkinson[13] a démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles estproportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activantou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de cesradicaux. Il est à noter que CCl4 et C2Cl6 ne subissent pas de dégradation par le radicalhydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

II.1.3. Constantes cinétiques de réactions entre les $^{\bullet}$OH et composés organiques

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir lestaux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sontdisponibles

pour les réactions entre les •OH et les substrats organiques dans l'eau (Tableau II.4.), il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation despolluants environnementaux.

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques S(réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon les réactions II.9 et II.10, S étant lesubstrat organique :

$$S(aliphatique)+{}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad \text{(II.9)}$$

$$S(aromatique)+{}^{\bullet}OH \rightarrow R(OH)^{\bullet} \quad \text{(II.10)}$$

La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode decinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_S à déterminer avecun composé de référence dont la constante cinétique est connue. Dans le cas ou l'on admetque la dégradation des deux composés S (substrat) et S' (composé de référence) ne résulte quede l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du tempssont données par les équations(II.11) et (II.12).

$$-d[S]/dt = k_s[OH^{\bullet}][S] \quad \text{(II.11)}$$

$$-d[S']/dt = k'_{s'}[OH^{\bullet}][S'] \quad \text{(II.12)}$$

L'intégration et le rapport des équations (II. 11) et(II.12) donnent l'équation (II.13) :

$$\ln([S]_0/[S]_t) = k_s/k'_{s'} \times \ln([S']_0/[S']_t) \quad \text{(II.13)}$$

La constante $k_{s'}$ étant connue, la pente du graphe $\ln([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\ln([S']_0/[S']_t)$ permet la détermination de k_s .

Avec les composés aromatiques ou oléfiniques, les radicaux hydroxyles ont uncomportement électrophile et réagissent facilement sur des liaisons insaturées. Ils peuventaussi réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisésdans le traitement des eaux (Tableau II.2.) par différents mode d'action.

Tableau II.2. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de •OH avec des composés minéraux et organiques.[14, 16]

Compose	k (mol^{-1} L s^{-1})	Compose	k (mol^{-1} L s^{-1})
CO^{2+}	8×10^5	Benzène	$7{,}8 \times 10^9$
HSO_4^{2-}	$3{,}5 - 17 \times 10^5$	Chlorobenzène	4×10^9
H_2O_2	$2{,}7 \times 10^7$	Trichloroéthylène	4×10^9
Fe^{2+}	$3{,}2 \times 10^8$	Aromatique	$108 - 10^{10}$

Cu^{2+}	$3,5 \times 10^{8}$	Phénols	$10^{9} – 10^{10}$
Ag^{+}	$1,2 \times 10^{10}$	Acide oxalique	$0,014 \times 10^{8}$
ClO^{-}	$8,8 \times 10^{9}$	Acide formique	$1,3 \times 10^{8}$
Cl^{-}	$4,3 \times 10^{9}$	Acide acétique	$0,2 \times 10^{8}$

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiènyles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, les dérivés aromatiques hydroxylés vontsubir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composésaliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique. Glaze et al[17]estiment que laconcentration des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de la matière organique reste trèsfaible. Elle varie entre 10^{-10} et 10^{-12} mol L^{-1}.

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques estl'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci estlié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé[17]. Il fautaussi noter que les radicaux hydroxyles ne réagissent pas sur les composés dépourvusd'atomes d'hydrogène et d'insaturations.

La Figure II.1. résume la dégradation de la matière organique par les radicaux hydroxylesselon deux cas :

- en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison etd'oxydoréduction après oxydation de la matière organique par les radicaux $^{\bullet}OH$;
- en présence d'oxygène, des radicaux peroxyle se forment par réaction entre lesradicaux $R^{\bullet}$ et O_2. Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxyde et superoxyde pourdonner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes parréaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

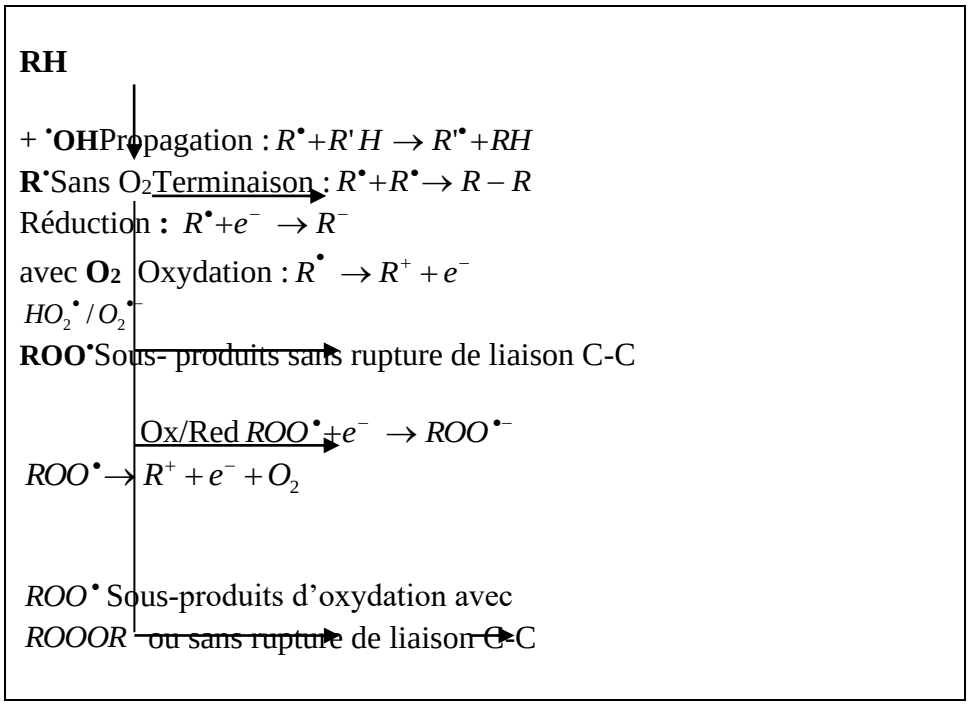


Figure II.13. Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle.[18]

II.1.3.1. Réactions parasites :

Les réactions des radicaux ·OH avec les composés organiques se déroulent à des vitessescinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion (10^{10} $mol^{-1}L\ s^{-1}$[14]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux deformation des ·OH et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par laréactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieuaqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice (HCO^{3-}/CO_3^{2-}, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3, H_2O_2, Fe^{2+}) (Tableau II.3). Ces réactionsparasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions dedégradation des polluants organiques.

Tableau II.3. Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux ˙OH par des ionsminéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire. [14, 19-23]

Réactions	k ($mol^{-1}L\ s^{-1}$)
$^{\bullet}OH + HCO_3^- \rightarrow HO^- + HCO_3^{\bullet}$	$8,5 \times 10^6$
$^{\bullet}OH + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3^{2-\bullet}$	$3,9 \times 10^8$
$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$	1×10^{12} (pKa=10,33)
$CO_2 \rightarrow HCO_3^- + H^+$	1×10^{12} (pKa=6,35)
$^{\bullet}OH + H_2PO_4^- \rightarrow H_2PO_4^{\bullet} + HO^-$	2×10^4
$^{\bullet}OH + PO_4^{3-} \rightarrow HO^- + PO_4^{2-}$	1×10^7
$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$2,7 \times 10^7$
$^{\bullet}OH + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + HO^-$	$7,5 \times 10^9$
$^{\bullet}OH + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + Fe^{3+}$	$3,2 \times 10^8$
$^{\bullet}OH + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$	$2,0 \times 10^9$
$^{\bullet}OH + Cl^- \rightarrow Cl^{\bullet} + HO^-$	$4,3 \times 10^9$
$^{\bullet}OH + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H_2O$	$1,4 \times 10^7$

II.1.4. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

Les POA sont définis par Glaze et al[17], comme étant des « procédés de traitementdes eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant desradicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisantepour effectuer la purification de l'eau ». Une large gamme de procédés d'oxydation avancéeest connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont trèsvariables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situde façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ouélectrochimiques.

II.1.4.1.Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédésphotochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement [24](généralement deslampes à haute pression de mercure ou arc a xénon) ou l'irradiation par des rayonnementssolaires[25]. La photochimie directe requière une durée de traitement longue avec unequantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète despolluants.

Le rendement de dégradation des polluants organiques par des POA photochimiquespeut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène[26]. Lesprocédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieuhomogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs telsque TiO_2, ZnO, etc. comme catalyseur.

II.1.4.1.1.Photolyse de H_2O_2

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueursd'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogèneaugmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-)absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HO_2^- + H_3O^+ \text{ pKa = 11,8} \qquad \text{(II.14)}$$

Á la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO2- et deH2O2 sont respectivement égaux à 240 mol^{-1} L cm^{-1} et 18,6 mol^{-1} L cm^{-1}.

Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiationUV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H_2O_2 à deslongueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles($HO^\bullet$) par coupure homolytique de la liaison O-O [27]. Ces radicaux peuvent ensuite initierune chaîne de réactions radicalaires :

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^\bullet \text{ (II.15)}$$

H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux $HO^\bullet$:

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet \text{ (II.16)}$$

$$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2^\bullet \text{ (II.17)}$$

La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :

$$2H_2O_2 + 2h\nu \rightarrow 2H_2O + O_2 \text{ (II.18)}$$

Le rendement quantique de la réaction initiale (II.15) est égal à la moitié du rendementquantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (II.18). Cette valeur a été confirméepar Baxendale et Wilson[28]. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radicalhydroxyle est très rapide. Sa photodécomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogènecomme produits de fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique global dephotolyse de H_2O_2 est important mais son faible coefficient d'extinction (18,6 mol^{-1} L cm^{-1})constitue le facteur limitant de ce procédé.

II.1.4.1.2.Photolysede O_3

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans letraitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires[29]. Le coefficient d'absorption molaire ε de O_3 à 254 nm est de l'ordre de 3600 mol^{-1} Lcm^{-1}. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est complexe, parce que les radicaux$^\bullet OH$ sontproduits à travers différents chemins réactionnels :

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \text{ (II.19)}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2^\bullet OH \text{ (II.20)}$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2 \text{ (II.21)}$$

Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 est (3600 mol^{-1} L cm^{-1}) largement supérieur àcelui de H_2O_2 (18,6 mol^{-1} L cm^{-1}) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas lesmêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampeUV à basse pression de mercure

II.1.4.1.3.Photocatalyse hétérogène à TiO_2

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation desmicropolluants organiques [30, 31] par la photocatalyse. Il s'agit d'un semi-conducteur quiabsorbe de la lumière à λ< 385 nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grandestabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédéphotocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trouspositives.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \text{ (II.22)}$$

Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\bullet-}$ [32]:

$$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \text{ (II.23)}$$

L'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner $^{\bullet}OH$, OH^-et O_2comme il estmontré sur les réactions suivantes :

$$2O_2^{\bullet-} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- + O_2 \text{ (II.24)}$$
$$H_2O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH \text{ (II.25)}$$

D'autre part les h^+(trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^-adsorbé, en radical $^{\bullet}OH$ [33, 34]selon les réactions suivantes :

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}{}_{ads} + H^+ \text{ (II.26)}$$
$$TiO_2(h^+) + OH^-{}_{ads} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{ads} \text{ (II.27)}$$

Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étantdonné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbé sur les surfaces des particules. On peutaussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surfaceselon la réaction :

$$TiO_2(h^+) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet+}{}_{ads} \text{ (II.28)}$$

Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendementquantique. Cependant beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un TiO_2 dopécaractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé.

Laphotocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires commesource d'énergie.[31]

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO_2 a été étudié par Vinodgopal et al[35]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carboneactivé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques-uns demicropolluants organiques.[36]

II.1.4.2.Procédé Fenton

Fenton décrivit à la fin du 19ème siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydationde l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide[37]. Des travaux ultérieursont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était unoxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers,colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques[38, 41]. Quarante ans plus tard,Haber et Weiss[42] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de laréaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet \quad k = 55\ mol^{-1}L\ s^{-1}[43] \qquad (II.29)$$

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

- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.29) 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 pasde pollution supplémentaire.

Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pourconduire à leur minéralisation. Mais ce procédé, comme il sera expliqué au paragraphesuivant, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constanten réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène etpeut augmenter les coûts de traitement.

II.1.4.2.1.Applications

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides[44], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire[44, 45];
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologiquecombiné à la coagulation [2];
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : lesindustries de textile[46, 47],pharmaceutique (comme un prétraitement)[48],teinture [49], les colorants [50], des huilerie d'olive[51, 52], pétrolière[53] et cosmétique[54];
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires[55]ettraitement des saumures[56, 57];

- Traitement des eaux usées de traitement de surface[58];
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation[59];
- La dégradation de biphénols[60];
- Traitement des lixiviats de décharge[61];
- Oxydation du phénol[62];
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc[63];
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols[63].

II.1.4.2.2. Les avantages et les inconvénientsdu système Fenton

➢ **Les avantages**

En plus de la génération des radicaux $HO^{\bullet}$, les avantages majeurs du RF sont :

- les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques etdisponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur etl'environnement;
- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique[2];
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse[2];
- le processus est technologiquement simple [2];
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer unefraction de polluants [2, 64];
- les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ne nécessite pas un matériel spécifique.

➢ **Les inconvénients**

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 parla réaction : $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$ d'où son ajout continu en cours detraitement;
- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitéepar la gamme de pH;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composésorganiques;
- la production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requispour optimiser le procédé Fenton.

Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressentau couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-

Fenton),Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxylespour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

II.1.4.2.3.Mécanisme de décomposition de H_2O_2par Fe^{2+}ou Fe^{3+}en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation deradicaux hydroxyles et hydroperoxyles, en mettant en jeu la formation de complexes du fer[42, 65- 68]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordinées dans les sphères decoordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le tableau I-6dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espècesprésentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme dedégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer II et III peuvent être découpées en quatretypes :

- L'hydrolyse de Fe^{3+}(Eq. II.30à II.35 du Tableau II.4.),
- L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} inclut la formation des complexes FeIII-hydroperoxique : $[FeIII(HO_2)]^{2+}$ et $[FeIII(OH)(HO_2)]^{+}$,en équilibre acido-basique à pH ≤ 3 (k=1,8 × 10-4 mol L-1) (Eq. II.38à II.40) et leurdécomposition moléculaire en Fe2+ et radicaux hydroperoxyles $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ (Eq. II.41à II.43). $[FeIII(OH^-)(HO_2^-)]^{+}$ se forme à partir de $[FeIII(OH)]^{2+}$ (réaction II.39) qui est l'espècedominante à pH > 2,3 (Eq.II.30).
- Les étapes de propagation de chaîne. Selon Gozzo[69], l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. II.36) passerait par la formation d'un complexe $[FeII(H_2O_2)(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeII(HO_2)(H_2O)_5]^{+}$ ou $[FeII(HO_2^-)(H_2O)_6]^{+}$ qui se décomposerait en milieu acide en $[FeIII(OH^-)(H_2O)_5]^{2+}$ puis $[FeIII(H_2O)_6]^{3+}$ (Eq. II.33). Dans les réactions II.44. à II.48, le feroscille entre les formes Fe^{2+}et Fe^{3+} par réaction avec les radicaux $^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet-}$,tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans laréaction II.49 et les radicaux hydroperoxyle produits sont en équilibre avec leur baseconjuguée (Eq. II.50).
- Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. II.51à II.55).

Tableau II.4. Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalyséepar Fe^{2+}/Fe^{3+}.[41, 68,70- 79]

N°	Réaction	Constante de réaction

(II.30)	$Fe^{3+} + H_2O = [FeIII(OH)]^{2+} + H^+$	2,9 ×10^{-3}mol L^{-1} (pKa = 2,3)
(II.31)	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$	7,62×10^{-7} (mol L^{-1})^2
(II.32)	$Fe^{III}(OH)^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$	pka = 3,6
(II.33)	$Fe(OH)_2^{+} + H_2O = Fe(OH)_3(s) + H^+$	pka = 7,9
(II.34)	$2Fe^{3+} + 2\,H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	0,8 × 10^{-3}mol L^{-1}
(II.35)	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3^{0} + 3H^+$	1 × 10^{-12} mol L^{-1}
(II.36)	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$	53 mol^{-1} L s^{-1}
	$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + [Fe^{II}(HO_2^-)(H2O)_5]^{+} + H_3O^+$	
(II.37)	$[Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_5]^{+} \rightarrow [\,Fe^{III}(HO^-)(H_2O)_5\,]^{2+} + OH^-$	
	$[\,Fe^{III}(HO^-)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [\,Fe^{III}(H_2O)_6\,]^{3+} + OH^-$	
(II.38)	$Fe^{2+} + 3/2H_2O_2 = [Fe^{III}(OH^-)(HO_2^-)]^{+} + H^+$	K =3,1 × 10^{-3}
(II.39)	$[\,Fe^{III}(OH_2^-)\,]^{2+} + H_2O_2 = [\,Fe^{III}(OH^-)(HO_2^-)\,]^{+} + H^+$	K = 2,0 × 10^{-4}
(II.40)	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe^{III}(HO_2^-)]^{2+} + H^+$	3,1 ×10^{-3}
(II.41)	$[\,Fe^{III}(OH_2^-)\,]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$	2,3 × 10^{-4} s^{-1}
(II.42)	$[\,Fe^{III}(OH^-)(OH_2^-)\,]^{+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$	2,7 × 10^{-3} s^{-1}
(II.43)	$[\,Fe(OH_2^-)\,]^{2+} + [Fe(OH^-)]^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$	5 × 10^7 (mol^{-1} L s^{-1})
(II.44)	$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	4 × 10^8 mol^{-1} L s^{-1}
(II.45)	$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	8 × 10^5 mol^{-1} L s^{-1}
(II.46)	$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	< 2 × 10^3 mol^{-1} L s^{-1}
(II.47)	$Fe^{3+} + O_2^{-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5 × 10^7 mol^{-1} L s^{-1}
(II.48)	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Fe^{III}\,(HO_2)^{2+}$	1,2 × 10^6 mol^{-1} L s^{-1}
(II.49)	${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	3,0 × 10^7 mol^{-1} L s^{-1}
(II.50)	$O2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2$	1× 10^{10} mol^{-1}L s^{-1}(pKa = 4,8)
(II.51)	$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	1.8 × 10^6 mol^{-1} L s^{-1}
(II.52)	$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + HO^-$	9,7 × 10^7 mol^{-1} L s^{-1}
(II.53)	$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$	0,71 × 10^{10} mol^{-1} L s^{-1}
(II.54)	${}^{\bullet}OH + O_{2_}{}^{\bullet} + \rightarrow HO^- + O_2$	1,01 × 10^{10} mol^{-1} L s^{-1}
(II.55)	${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2$	5,2 × 10^9 mol^{-1}L s^{-1}

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton(Eq. II.36) est intéressante pour la production des radicaux ˙OH, tandis que les réactions II.44- II.46 et II.48 consomment les radicaux ˙OH et $HO_2^{\bullet}$. Ainsi une part substantielle des oxydantsest indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le systèmeFenton, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions II.36, II.38- II.39, II.44- II.45 et II.48,conduisant à leur précipitation sous forme $Fe(OH)_3$, et les ions Fe^{2+} ne sont pas suffisammentrégénérés par les réactions II.41– II.43et II.47 – II.48 notamment les réactions limitantes II.41- II.42 et II.46dont

les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le systèmeFenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

II.1.4.2.4.Effet de la concentration des réactifs- rapport [H_2O_2]/[Fe^{2+}] sur l'efficacité du procédé Fenton

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [80]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

II.1.4.2.5.Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UVpermet d'améliorer les vitesses d'oxydation[69,70]. Cette amélioration résulte d'unerégénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnellesconduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion Fe^{3+} se trouve en grande partie sousforme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250<λ<400 nm nettementmieux que l'ion Fe^{3+}. La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet deproduire de HO$^\bullet$supplémentaire d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par larégénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + 3H^+ \quad \text{pH = 3-4} \qquad \text{(II.56)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^\bullet OH \qquad \text{(II.57)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + {}^\bullet OH \qquad \text{(II.58)}$$

La vitesse de photoréduction deFe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical HO$^\bullet$dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car chaque espèce de fer ferrique neprésente pas la même photo-réactivité. Les valeurs de rendement quantiques pour lesdifférentes espèces du fer ferriques sont présentées sur le tableau II.5.

Tableau II.5. Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+}.[72,81]

λ (nm)	Espèces	ε (L. mol^{-1} cm^{-1})	ϕ (Rendement quantique de production de HO$^\bullet$)

254	Fe^{3+}	1500	0,065
254	$Fe(OH)^{2+}$	1000	-
313	$Fe(OH)^{2+}$	2000	0,14
360	$Fe(OH)^{2+}$	400	0.017

Il convient également de signaler que la plupart de ces données sont issues de travaux réaliséspar irradiation visible et ayant pour objectif de mieux comprendre la chimie des milieuxaquatiques.Par rapport au réactif de Fenton. L'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fentonpermet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe^{2+}. Les ions ferreux formés parphotoréduction du Fe^{3+}participent ensuite à la formation de radicaux $HO^{\bullet}$.

Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à deslongueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle.

Comme pour le procédé H_2O_2/UV :

$$H_2O_2 + 2h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad \text{(II.59)}$$

Le rendement quantique de photolyse de H_2O_2 est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pasfonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de $HO^{\bullet}$par photolyse de H_2O_2(ϕ=1) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe^{3+} ($\phi \approx$ 0.07 à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe^{3+}car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que H_2O_2 à 254 nm (Fe^{3+}: $\varepsilon \approx$1500 à 3500 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$;H_2O_2 : $\varepsilon \approx$ 18,6 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

Lors de la mise en oeuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que lesprincipales vois de production de $HO^{\bullet}$seront (voir Figure II.2.) :

- photoréduction directe du Fe^{3+},
- photolyse de H_2O_2 (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorptiondes photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse,
- réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 avec les ions Fe^{2+} formés parphotoréduction du Fe^{3+}.

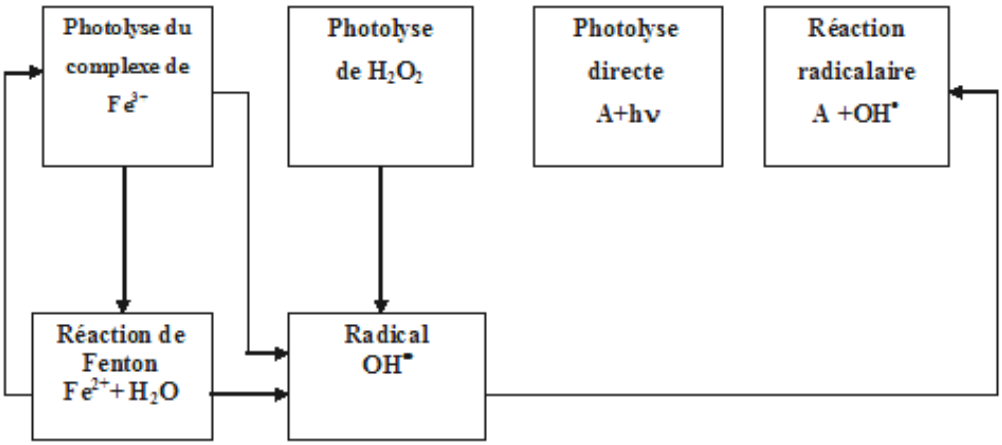


Figure II.14. Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton. [82]

A est le micropolluant à dégrader

- **Avantages**

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont lessuivants :

- un apport supplémentaire de radicaux •OH par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexeferrique $Fe(OH)^{2+}$);
- une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- une minimisation de la réduction des •OH par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduitdans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [83];
- élimination de la formation de boues de process.

- **Inconvénients**

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe(rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électriqueconsommée est à prendre en compte.

II.1.4.2.6.Le procédé photo-Fenton modifié (UV/Fe^{3+}-oxalate/H_2O_2)

Le réactif de Fenton est très efficace dans un domaine de pH restreint (2<pH<4). Le manqued'efficacité du procédé constaté à des valeurs de pH plus élevées est généralement attribué àla formation de précipités d'oxyhydroxydes ferriques. La formation de ces précipités peut être évitée par l'ajout de ligands du fer ferrique.

Ils ont étudié la dégradation du pesticide 2-4 D par le peroxyde d'hydrogène et des complexes de Fe^{3+} à pH 6. Parmi les nombreux ligands testés, certains complexes ferriques ont révélé une activité catalytique vis-à-vis de la dégradation des pesticides[84]. Le mécanisme de dégradation des pesticides est analogue à celui obtenue en absence de ligands. Le fer ferrique est réduit en fer ferreux qui réagit avec H_2O_2 pour former le radical hydroxyle comme dans le cas du réactif de Fenton. La dégradation de composés organiques par le système de Fe^{3+} complexé et le

peroxyde d'hydrogène peut être accélérée par les radiations UV ou visible. Certains complexes ferriques (comme ceux contenant de l'oxalate ou du citrate) ne sont pas actifs à l'obscurité mais le deviennent en présence de lumière[85]. Cette amélioration est due à la photolyse des complexes ferriques qui conduit à la formation de fer ferreux.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de composés organiques par le procédé photo-Fenton modifié (en présence d'un ligand de fer). D'après leurs études, ce procédé nécessite des doses de fer moins importantes que les procédés Fenton et photo-Fenton et une dose d'irradiation inférieure aux procédés H_2O_2/UV et photo-Fenton[86].

La réaction de photodécomposition (transfert de charge du ligand vers le métal) des complexes Fe^{3+}/oxalates $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ s'écrit comme suit :

$$\left[Fe(C_2O_4)_3\right]^{3-} + h\nu \rightarrow \left[Fe(C_2O_4)_2\right]^{2-} + C_2O_4^{\bullet-} \text{ (II.60)}$$

$$C_2O_4^{\bullet-} + \left[Fe(C_2O_4)_3\right]^{3-} \rightarrow \left[Fe(C_2O_4)_2\right]^{2-} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \text{ (II.61)}$$

$$C_2O_4^{\bullet-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + 2CO_2 \text{ (II.62)}$$

La photolyse du complexe de Fe^{3+} est suivie par la dissociation du radical oxalate $C_2O_4^{\bullet-}$, ce dernier réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le $O_2^{\bullet-}$, ou $O_2^{\bullet-}$ est en équilibre avec $HO_2^{\bullet}$ (pKa= 4,8)[87]. Le produit de dismutation de $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ est H_2O_2 selon les réactions suivantes :

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \text{ (II.63)}$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \text{ (II.64)}$$

Le peroxyde d'hydrogène formé à partir de $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ entre en réaction avec Fe^{2+} donnant lieu à la réaction de Fenton. La constante de vitesse d'oxydation Fe^{2+} par $HO_2^{\bullet}$ et par H_2O_2 dépend essentiellement de la spéciation du Fe^{2+}[88]. Safarzadeh-Amiriet al[89], et Kim et Vogelpohl[90]ont montré l'existence d'un pH optimale égale à 3 pour le système Fe^{3+}- Oxalate/H_2O_2/UV. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à pH 6,5.

Le procédé photo-Fenton modifié n'est pas dans tous les cas plus efficace que le procédé photo-Fenton. Waite et *al.*ont montré que la dégradation du phénol par le procédé photo- Fenton est inhibée par l'oxalate[85]. Ce phénomène est vraisemblablement expliqué par la formation du complexe Fe^{3+}/oxalate/phénolate dont la photoréactivité est beaucoup plus faible que celle du Fe^{3+}/oxalate[90]. Dans certaines conditions d'irradiation, la dégradation de colorants par Fe^{3+}/H_2O_2/UV est également ralentie quand on ajoute de l'oxalate[91]. Par conséquent dans certains cas. Le procédé photo-Fenton peut être préférable au système Fe^{3+}-oxalate/H_2O_2/UV.

L'intérêt du procédé photo-Fenton modifié réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaire et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. En contrepartie, l'addition de composés organiques comme $C_2O_4^{2-}$dans un procédé destiné à éliminer ou réduire

une pollution carbonée peut apparaître contradictoire surtout si le procédé est couplé avec un traitement biologique. D'autre part les auteurs donnent peu d'éléments pour la mise en place de ce procédé en réacteur continu, notamment en ce qui concerne la persistance d'oxalate dans le milieu réactionnel.

II.2. Comparaison des Procédés d'Oxydations Avancées

Letableau II.1.regroupe les principaux avantages et inconvénients des POA. D'après cettecomparaison, on peut conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économiquepar rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourds pour lesindustriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours àla hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminerles réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants ou encore pour éliminer les bouesformées.

Tableau II.6. : Comparaison des Procédés d'Oxydation Avancée.[3]

Technique	Avantages	Inconvénients
O3/UV	▪ oxydant puissant ▪ production relativementsimple ▪ formation de H_2O_2	▪ traitement très onéreux ▪ réactions limitées par le transfert de masse de O_3 ▪ dégradation plus lente que les radicaux *HO*° ▪ efficacité et durée de vie de la lampe limitée

		▪ faible pénétration des rayons UV dans les eaux troubles ▪ sous produits d'oxydation inconnus ▪ minéralisation incomplète
Procédés Fenton	▪ oxydant puisant ▪ décoloration rapide de lasolution ▪ minéralisation des colorants organiques	▪ nécessite un apport constant en H_2O_2 ▪ régénération du catalyseur limitée
H2O2/UV **H_2O_2/Fe $^{3+}$/UV**	▪ source directe de radicaux*HO*° ▪ activation par UV et/ousel de fer ▪ rendement quantique dela photolyse≈1	▪ transport, stockage et manipulation de H_2O_2 ▪ nécessite l'ajout de réactif chimique ▪ efficacité et durée de vie de la lampe limitée ▪ coefficient d'absorption H_2O_2 faible ▪ eaux usées troubles posent des problèmes ▪ production de sous produits inconnus
Photocatalyse hétérogène	▪ installation simple ▪ dégradation efficace des organiques	▪ application industrielle problématique àcause du rendement quantique faible ▪ limitation par le transfert de masse ▪ récupération nécessaire du photocatalyseuraprès réaction ▪ colmatage des filtres ▪ efficacité et durée de vie de la lampe limitée ▪ eaux usées troubles posent des problèmes
Electro-Fenton	▪ Pas de réactif chimique excepté uncatalyseur métallique (Fe^{3+}, Fe^{2+} parexemple) ▪ Simple d'utilisation ▪ Minéralisation efficace des organiquesaromatiques	▪ Efficacité de courant diminue au cours dutraitement ▪ Évolution de la réaction parasite deproduction de H_2 pour des courants trop forts ▪ Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevés

Références bibliographiques

[1]Dore. M, « Chimie des oxydants et traitements des eaux », Tec et Doc, Lavoisier Paris, 1989, pp. 373-457.
[2] Chen. S, Sun. D, Chung J.S, « Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. » J. of HazardousMaterials, 144, 2007, pp. 577-784.
[3] ZawlotzkiGuivarch. E, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques», Université de Marne-La-Vallée, 2004.

[4]Gallard. H, De laat. J, Legube. B, « Etude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2 et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 », Revue des sciences de l'eau. REV. Sci. eau 12, 1999, pp. 713-728.
[5]Zhou .H, Smith. D.W « Advanced technologies in water and wastewater treatment », Can. J. Civ. Eng 28 (Suppl 1)2001, pp. 49-66.
[6]Pera-Titus. M, Garcia- Molina. V, Banos M. A, Gimenez. J, Esplugas S, «Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes », a general review. Appl. Catal. B: Environ 47 (4),2004, pp. 219-256.
[7]Brisset.J.L, Roussy. J, Petrier. C, Gondrexon. N, Eystratov. A,« Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants », Tec et Doc,2002, pp. 159-217.
[8]Mokrini. A, Oussi.d, Esplugas. S, « Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide », Water Science and Technology 35(4), 1997, pp. 95-102.
[9] Badawy. M.I., Ghaly. M.Y, Gad-Allah. T.A, «Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 2006, pp. 166-175.
[10] Balcioglu. I.A, Arslan. I. Sacan. M.T, « Homogenous and heterogeneous advanced oxidation of two commercial reactive dyes », Environmental Technology 22,2001, pp. 813-822.
[11] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P, Ross A.B, «Critical review of rate constantfor reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) inaqueous solution »,J. phys. Chem. Ref. Data, 17:2,1988, pp. 513-759.
[12]Antelman M.S, Harris F.J. The Encyclopedia of chemical electrodes potentials, PlenumPress, NY 1982.
[13] Atkinson D.B, Smith M.A, « Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonicflows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. J»,Phys.Chem.,98:23,1994,pp. 5797-5800.
[14]Haag R.W, David Yao C.C, « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with severaldrinking water contaminants», Environ SciTechnol, 26, 1992, pp. 1005-1013.
[15]Hoigné J, Bader H, «Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganiccompounds in water. Part II: Dissociating organic compounds»,Wat Res., 17,1983, pp.173-183.
[16] Cater S.R, Bircher K.G, Stevens R.D.S. A second generation enhanced oxidationprocess for groundwater remediation. In: Proceedings of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air, Toronto Canada,1990.
[17]Glaze W, Chapin D. «The chemistry of water treatment processes involving ozone,hydrogen peroxide and ultraviolet radiation»,Ozone Sci. Eng., 9, 1987, pp. 335-342.
[18]Le G.T. « Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/H_2O_2 et Fe(III)/H_2O_2», Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers, 2003
[19]Staehelin J, Bühler R.E, Hoigne J,«Ozone decomposition in water studied by pulseradiolysis II, $HO^{\bullet}$ and $HO_4^{\bullet}$ as chain intermediate», J. Phys. Chem., 88:24, 1984, pp. 5999-6004.
[20] Fenton H.J.H. «Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion», J. Chem Soc., 65, 1984, pp. 899-910.
[21] SpadaroJ.T, Isabelle L, Renganathan V, «Hydroxyl radical mediated degradation of azodyes: evidence for benzene generation », Environ. Sci. Technol., 26, 1994, pp. 1389-1383.
[22]Bandara J, Morrison C, Kiwi J, «Degradation/decoloration of concentrated solutions oforange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton typereagents»,J. Photochem.Photobiol. A: Chem., 99, 1996, pp. 57-66.
[23] Benitez F.J, Acero J.L, Real F.J, «The role of hydroxyl radicals for the decomposition ofp-hydroxyphenylacateic acid in aqueous solutions »,Wat. Res., 35:5, 200, pp. 1338-1343.
[24] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y, «Comparative study on the quantum yield of directphotolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution», J. Agric. Food Chem.,42, 1994, pp. 2625-2630.

[25]Kochany J, Maguire R.J. ,«Sunlight photodegradation of metolachlor in water», J. Agric.Food Chem., 42, 1994, pp. 406-412.
[26]Legrini O, Oliveros E, Braun A.M. ,«Photochemical processes for water treatment»,. Chem.Rev., 93, 1993, pp. 671-698.
[27] Nicole I, De Laat J, Dore M, Duguet J.P, Bonnel C. , «Use of UV radiation in watertreatment: measurment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry», Water Res.,24, 1990, pp. 157-168.
[28]Baxendal J.H, Wilson J.A. ,«The photolysis of hydrogen peroxidee at high lightintensities», Trans. Faraday Soc., 53, 1957, pp. 344-356.
[29]Hoigné J. ,«Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone andadvanced oxidation process. In: Hrubec J (Ed.), The Handbook of EnvironmentalChemistry (5) Part C, Quality and treatment of drinking water , Part II, Berlin: Springer,1998.
[30] Herrmann. J.M, Guillard. C, Arguello. M, Aguera. A, Tejedor. A, Piedra.L, Fernandez-Alba. A, «Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods », Catal. Today 54, 1999, pp.353-367.
[31]Konstantinou. K.I, Albanis A.T, « Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways », ApplCatalB : Environ. 42, 2003, pp.319-335.
[32]Trillas. M, Peral. J, Donenech. X, « Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO_2 in a follow system », J. Chem. Technol. Biotechnol. 67, 1996, pp.237-242.
[33] Hoffmann. M.R, Martin. S.T, Choi. W etBahnemann. D.W, « Environmental applications of semiconductor photocatalysis ». Chem. Rev, 95, 1995, pp. 69-75.
[34] Prairie. R.M, Evans. R.L, Stange. M.B, Martinez. S.L, « An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals», Environ. Sci. Technol. 27, 1993, pp.1776-1782.
[35] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K.A, Kamat P.V,«Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxgen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO2 particulate films», J. Phys. Chem., 98, 1994, pp. 6797-6803.
[36]Torimoto. T, Ito. S, Kuwabata. S, Yoneyama.H,«Effects of adsorbents used as supports fortitanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide»,. Environ. Sci. Technol., 30, 1996, pp. 1275-1281.
[37] Fenton H.J.H, «Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion», J. Chem Soc., 65, 1984, pp. 899-910.
[38] Spadaro J.T, Isabelle L, Renganathan V,«Hydroxyl radical mediated degradation of azodyes: evidence for benzene generation», Environ. Sci. Technol., 26, 1994, pp. 1389-1383.
[39]Bandara J, Morrison C, Kiwi J, «Degradation/decoloration of concentrated solutions oforange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton typereagents», J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 99, 1996, pp. 57-66.
[40] Benitez F.J, Acero J.L, Real F.J, «The role of hydroxyl radicals for the decomposition ofp-hydroxyphenylacateic acid in aqueous solutions »,Wat. Res, 35:5, 2001, pp. 1338-1343.
[41] De Heredia J.B, Torregrosa J, Dominguez J.R, Peres J.A, «Kinetic model for phenoliccompound oxidation by Fenton's reagent»,Chemopshere, 45, 2001, pp.85-90.
[42] Haber F, Weiss J, «The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts», Proc.Roy. Soc. A., 134, 1934, pp. 332-351.
[43] Le T.G, De Laat J, Legube B, «Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation offerrous ion by H_2O_2», Water Res., 38, 2004, pp. 2384-2394.
[44] Martins. A.F, Vasconcelos. T.G, Wilde.M.L,«Influence of variables of the combinedcoagulation–Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent»,Journal of Hazardous Materials B127,2005, pp. 111-119.

[45] RIVAS. F.J, BELTRAN. F, CARVALHO. F, ACEDO. B, GIMENO. O, « Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process », J. Hazard Mater. 116, 2004, pp.95-102.
[46]ArslanAlaton. I, Teksoy. S, «Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity», Dyes and Pigments 73, 2007, pp. 31-39.
[47]Liu. R, Chiu. H.M, Shiau C.S., Yu-Li Yeh. R, Hung Y-T, « Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes », Dyes and Pigments 73, 2007, pp. 1-6
[48] San Sebastian Martinez. N, Figuls Fernandez. J, Font Segura. X, Sanchez Ferrer. A, « Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent », Journal of Hazardous Materials B101, 2003, pp. 315-322.
[49] Gulkaya. I, Surucu.G.A, Dilek. F.B, « Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater », Journal of hazardous materials B136, 2006, pp. 763-769.
[50]Wang. S, «A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater », Dyes and Pigments 76, 2008, pp. 714-720.
[51] Beltran-Heredia. J, Torregrosa. J, Garcia. J, Dominguez. J.R, Tierno. JC, « Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment », Water Sci. Technol 44, 2001, pp. 103-8.
[52] Rivas F.J, Beltran F.J, Gimeno .O, Frades. J, « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent », J .Agric. Food Chem 49, 2001, pp. 1873-1880.
[53] Gao. Y, Yang. M, Hu. J, Zhang. Y, « Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe2+ from acidic waste liquor », Desalination 160, 2004, pp. 123-130.
[54] Bautista. P, Mohedano. A.F, Gilarranz.M.A, « Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment », Journal of Hazardous Materials 143, 2007, pp. 128-134.
[55] Beltran. F.J, Gonzalez. M, Rivas. F.J, Alvarez. P, « Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water », Water Air Soil Pollut 105, 1998, pp. 685–700.
[56] Rivas. F.J, Beltran.F.J, Gimeno. O, Alvarez. P, « Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation », II. Process modelling, J. Hazard. Mater 96, 2003a, pp.259–276.
[57]Rivas. F.J, Beltran.F.J, Gimeno. O, Alvarez. P, « Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, J. Hazard. Mater 96, 2003b, pp. 277-290.
[58] Kurt. U, Avsar. Y, Gonullu. M.T, « Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types », Chemosphere 64, 2006, pp. 1536-1540.
[59] Georgi. A, Scierz.A, Trommler. U, Horwitz. C.P, Collins.T.J, Kopinke. F-D, « Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range », Applied Catalysis B: Environmental 72, 2006, pp. 26-36.
[60] Ioan. I, Wilson. S, Lundanes. E, Neculai. A, « Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenolAdegradation », Journal of hazardous materials142, 2007, pp. 559-563.
[61] Zhang. H, Choi. H.J, Huang. C.P, « Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor », Journal of hazardous materials B136, 2006, pp. 618-623.
[62] Carriazo. J, Guelou. E, Barrault. J, Tatiboue. J.M, Molina. R, Moreno. S, «Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe », Water Research 39, 2005, pp.3891-3899.
[63] Flotron. V, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires », Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies, 2004.
[64] Benatti. C.T, Granhen Tavares C.R, Guedes.T.A, « Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology », Journal of Environmental Management 80, 2006, pp.66-74.
[65] Walling C, Weil T, «Fenton's reagent revisited»,Int J. ChemKinet., 6, 1974, pp. 507-516.

[66] Barb W.G, Baxendale J.H., George P, Hargrave K.R, « Reaction of ferrous and ferric ionswith hydrogen peroxide», Nature, 163, 1949, pp. 692-694.
[67] Barb W.G, Baxendale J.H, George P, Hargrave K.R, « Reaction of ferrous and ferric ionswith hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction», Trans Farday Soc., 47, 1951, pp. 591-616.
[68] De Laat J, Gallard H, «Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) inhomogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling», Environ. Sci.Technol., 33:16, 1999, pp. 2726-2732.
[69]Gozzo F, «Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presenceof organic substrates», J. Mol.Catalysis A: Chem, 171, 2001, pp. 1-22.
[70] Smith R.M, Martell A.E. Critical stability constants; New York: Plenum Press, 1976.
[71] Milburn R.M, Vosburgh W.C. A , «spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III)ion. II. Polynuclear species», J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, pp. 1352-1355.
[72] Kinght R.J, R.N Sylva., «Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in lightand heavy water at 25°C », I. Inorg. Nucl.Chem, 37, 1975, pp. 779-783.
[73] Turner D.R, Whitfield M, Dickson A.G, «The equilibrium speciation of dissolvedcomponents in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure»,Geochim.Cosmochim.Acta., 45, 1981, pp. 855-881.
[74] Kiwi. J, Lopez. A, etNadtochenko. V, « Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-) ».Environ. Sci. Technol., 34 (11), 2000, pp. 2162-2168.
[75] Gallard H, De Laat J, Legube B, « Effect of pH on the oxidation rate of organiccompounds by FeII/H_2O. Mechanisms and simulation», New J. Chem., 22:3, 1998, pp. 263-268.
[76] Rush J.D, Bielski B.H.J, «Pulse radiolytic studies of HO_2/O_2^- with Fe(II)/Fe(III) ions. Thereactivity of $HO_2/O_2^-$with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction», J. Phys. Chem., 89: 23, 1985, pp. 5062-5066.
[77] Rotschild W.G., Allen A.O, «Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions I. Effect ofoxygen concentration in 0.8 N sulfuric acid»,Radiat. Res., 8, 1958, pp. 101-110.
[78] Bielski B.H.J, Cabelli D.E, Arudi R.J,.Ross A.B, « Reactivity of HO_2/O_2^- radicals inaqueous solution», J. Phys. Chem. Ref. Data., 14, 1985, pp. 1041-1100.
[79] Sehested K, Rasmussen O.L, Fricke H, «Rate constant of °OH with HO_2, O2- and H_2O_2+from hydrogen peroxide in pulse-irradiated oxygenated water», J. Phys. Chem., 72:2, 1968, pp. 626-631.
[80]Neyens .E, Baeyens. J, A, « review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique », Journal of Hazardous Materials B98, 2003,pp. 33-50.
[81]Faust.B.C and Hoigne. J, «Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicalsin clouds, fog and rain. Atmospheric Environment», 24, 1990, pp. 79-89.
[82] Kim. S.H, Geissen.S.U and Vogelpohl.A, « Land field leachate treatment by photoassisted Fenton reaction », WatSciTechnol, 25, 1997, pp.239-248.
[83]Pignatello J.J, Y Sun. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in waterby the photoassisted Fenton reaction. Water. Res., 8, 1995, pp. 1837-1844.
[84]Sun. Y and Pignatello. J.J, « Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe3+/H2O2 and Fe3+/H2O2/UV », J. Agric. Food. Chem, 41, 1993c, pp. 1139-1142.
[85]Waite. T.D, «Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment», Environ SciBiotechnol, 1, 2002, pp. 9-15.
[86]Roewer. G and Kempe. G, «Photolyse von terarenFe(III)-komplexenmit oxalate und phenolat-liganden», J ParktChem, 323, 1981, pp. 864-868.
[87]Bielski. B.H., Cabelli. D.E, Aruda. R.L, et Ross. A.B. « Reactivity of $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution », J. Phys. Chem. Reference Data, 14, 1985, pp. 1041-1077.
[88] Sedlak. D.L and Hoigne.J, « The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmosopheric waters », Atoms Environ, 1993, 27, pp. 2173-2185.

[89] Safarzadeh-Amiri. A, Bolton. R.J and Cater. R.S, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », Wat Res, 31, 1997, pp.787-798.
[90] Kim. S. M and Vogelpohl. A, « Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process» .ChemEngTechnol, 21, 1998, pp. 187-191.
[91]Nadtochenko V and Kiwi J, « Photoinduced adduct formation between orange II and [Fe^{3+}(aq)] or Fe(ox)33--H_2O_2», J ChemSoc – Faraday Trans, 93, 1997, pp. 2373-2378.

INTRODUCTION

L'utilisation des substances organiques dans l'industrie se développe de plus en plus et pose un problème major à l'environnement et la santé publique. Dans ce chapitre nous présentons les polluants de l'étude et le montage utilisé qui a servià notre travail, nous avons présenté également les conditions opératoires, ainsi que les méthodes d'analyses.

III.1.Polluants d'étude

Dans cet étude, nous avons choisies deux rejets liquides qui sont largement utilisés dans l'industrie; colorant « **Rhodamine B** » et produit pharmaceutique « **Ampicilline** ».

III.1.1. Colorant « Rhodamine B »

III.1.1.a Définition

La **rhodamine B** est un composé organiquecolorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O.[1]

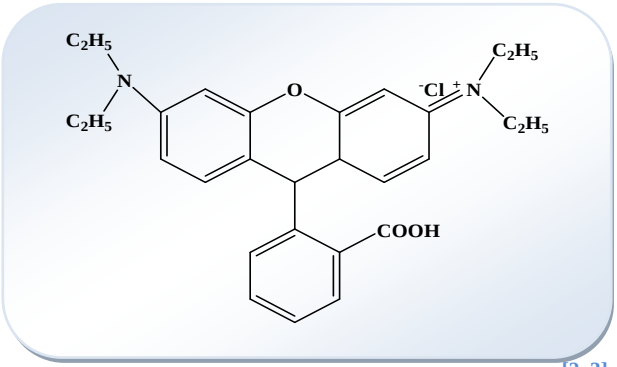


Figure III.1. Structure chimique du Rhodamine B.[2, 3]

Il est important de noter que la rhodamine Bmolécules existent dans un équilibre acide-base et de leurs différentsformes ont maxima d'émission différentes. Rhodamine B est une sorte de teinture xanthène, dont les optiques propriétés dépendent de nombreux facteurs, tels que des solvants, la concentration, valeur du pH...etc[4, 5]

Le groupe carboxyleparticipe à un équilibre acide-base typique, que l'acide et les formes de base sont fortement colorées et lumineuses[6], la Figure III.2. présenteles différentes formes de la rhodamine B.

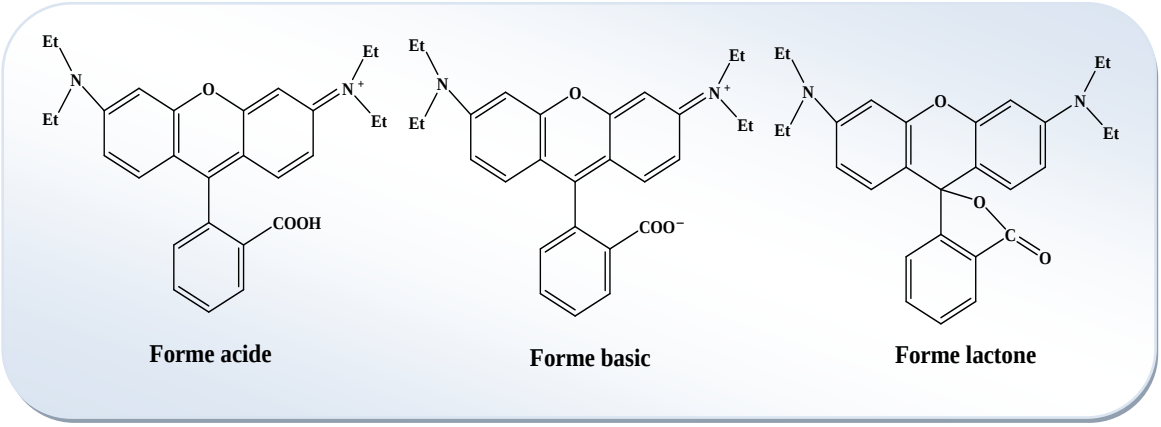


Figure III.2. Moléculaire (ionique) structures de rhodamine B espèces d'équilibre.

III.1.1.bPropriétés physiques et chimiques[1]

- **NomUIPAC :** Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène] diéthylammonium
- **Apparence :** poudre rouge à violet.
- **Masse volumique :** 0,79 $g \cdot cm^{-3}$
- **Point de fusion :** 210-211 °C

Tableau III.1. Propriétés de la rhodamine B[7, 8, 9]

Paramètres	valeurs
Nom proposé	Rhodamine-B
Classe	Rhodamine
Ionisation	base
Solubilité dans l'eau	0,78%
Solubilité dans l'éthanol de	1,47%
Absorption maximale	56,5
Couleur	Rouge
Formuleempirique	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Poids de formule	479,029

III.1.2. Rejet pharmaceutique « Ampicilline »

III.1.2.a Définition

L'ampicilline est une amino-pénicilline (Figure III.3.), et en tant que telle, un antibiotique à spectre large. Elle a été largement utilisée pour traiter les infectionsbactériennes depuis 1961.

Elle est capable de pénétrer dans une bactérie à Gram-négatif. Elle inhibe la troisième et dernière étape de la synthèse de la paroi cellulaire bactérienne, conduisant ainsi à la lyse cellulaire.[10]

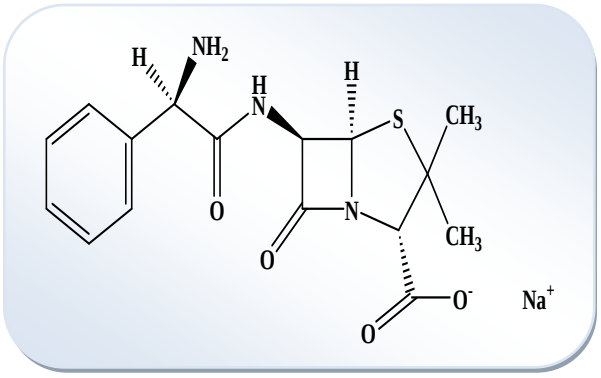


Figure III. 3. Structure chimique d'Ampicilline.[10, 11, 12]

L'ampicilline a une structure fortement dépendantepH.Dans les solutions acides (pH <2,9), il présente un caractère cationique; à un pH entre 2,9 et 7,2, il montre une structure zwitterion, et àpH> 7,2, une structure anionique prédomine comme dans la Figure. III.4.[13]

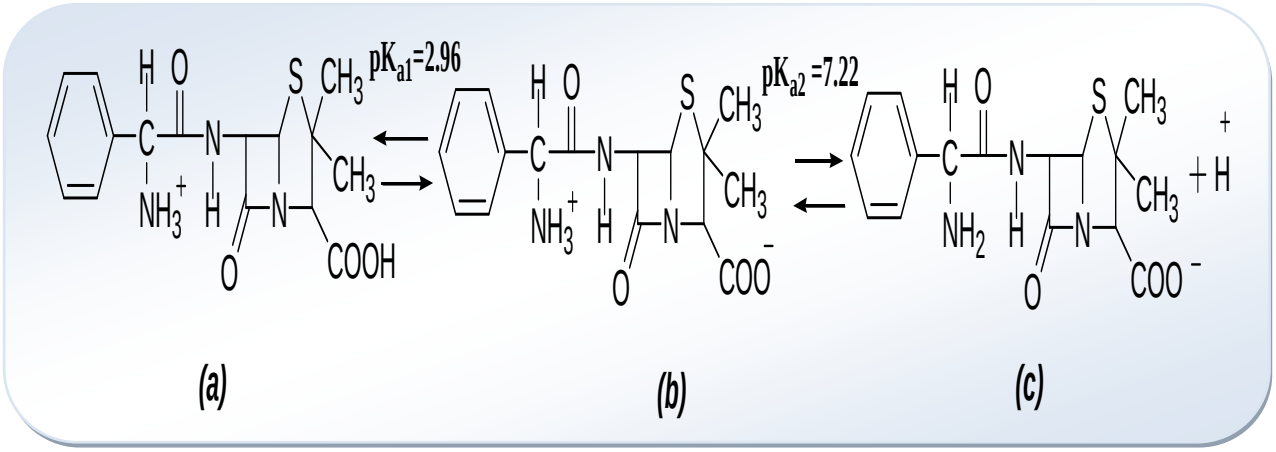


Figure III. 4. La dépendance de charge ampicilline sur le pH

III.1.2.bPropriétés physiques et chimiques[10]

- **Formule empirique :**$C_{16}H_{19}N_3O_4S$
- **Masse molaire :** 349,405 $g.mol^{-1}$
- **T° de fusion :**décomposition 208 °C
- **Solubilité :** 10,1 $g.L^{-1}$eau à 21 °C
-

III.2. Montage utilisé pour le traitement des rejets

Le dispositif de traitement a pour principe de généré les radicaux hydroxydes $^{\bullet}OH$ au sein d'une solution de rejet pour ledégrader. Le réacteur est une cellule cylindrique en verre (bécher), la contenance de la cellule est de 400ml. Le fer ferreux est ajouté au rejet au début de l'expérience.

Le fer ferreux (Fe^{2+}) et le fer ferrique (Fe^{3+}) sont ajoutés au rejet au début de l'expérience; l'ajoute de H_2O_2 a été considérée comme le temps initial de la réaction.

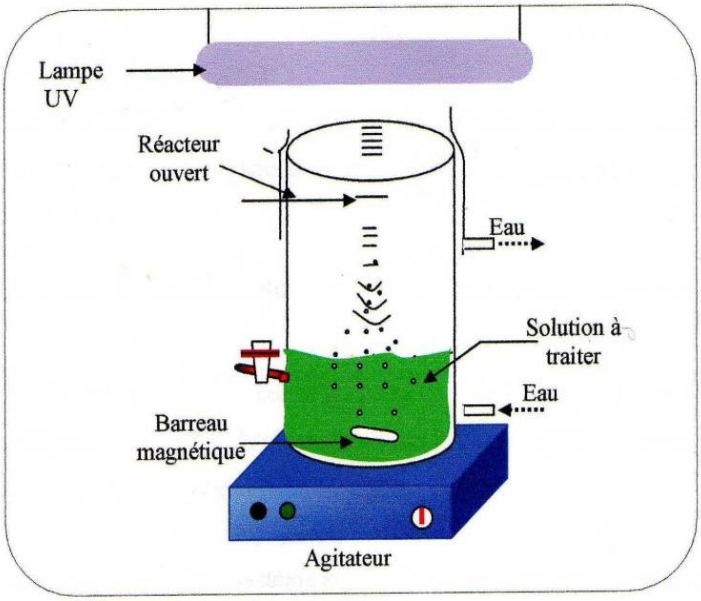


Figure III.5. Schéma du montage utilisé pour l'irradiation chimique.

Une lampe à mercure à deux longueurs d'onde 254 et 365 nm protégée par un tube en quartz placée au-dessus de la solution a été utilisée comme source d'irradiation. Une agitation magnétique a été assurée pour tous les traitements.

Photographie III.1. Réacteur Fenton

III.3. Méthodologie analytique

Les principales techniques analytique mises en œuvre au cours de l'étude sont :

- la spectroscopie UV/Visible pour suivi de la décoloration.
- la méthode volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).
- la méthode électrochimique pour la détermination du pH.

III.3.1.Mesure de pH

Il est important de connaitre le pH des effluents car les autres paramètres physico-chimiques y sont très souvent liés.

III.3.2. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible

Une spectrophotométrie mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon). Plus cette espèce est concentré plus elle absorbé la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT.

Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution d'un chromophore, 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.[14]

$$A = \log(I_0 / I) = \varepsilon.l.C \qquad \text{(III.1)}$$

Où :

A : absorbance;

ε : coefficient d'extinction molaire.

C : concentration de l'échantillon.

l : épaisseur de la cuve.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible 'OPTIZEN 2021' équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 mm.L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel « OPTIZEN VIEW ».

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

L'estimation des taux de décoloration (R%) sont estimés à partir des absorbances relevées au maximum d'absorption des spectres selon la formule suivante:

$$\text{Taux de décoloration R (\%)} = 100 * \frac{A_0 - A_t}{A_0} \qquad \text{(III.2)}$$

Où :

A_0 : absorbance initiale de l'échantillon.

A_t : absorbance de l'échantillon pour une durée de traitement donnée.

III.3.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) [15]

Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) (catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4$ $(NH_4)_2SO_4.7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution

avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

Mode opératoire

5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

Equations mises en jeu

- Réaction (1) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium

$K_2Cr_2O_7$ $K_2O + Cr_2O_3 + 3/2\ O_2$(~~III.3)~~ ⟶

- Réactions (2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $Cr_2O_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction (1) par les ions Fe^{2+}

$Fe^{2+}Fe^{3+} + e^-$ ⟶

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- 2\ Cr^{3+} + 7$ ~~H_2O~~ ⟶

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6Fe^{2+}6Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$ (III.4)

L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé.

Résultats et interprétations

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml.

La valeur de DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO(mgd'O_2/l) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad \text{(III.5)}$$

Où,

V_2 : Volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en mL de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml) ;

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

Références bibliographiques

[1]Rhodamine Bhttp://fr.wikipedia.org/wiki/ Rhodamine B
[2]Xue. X, Hanna. K,Deng. N, «Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two typesof iron (II, III) oxide »,Journal of Hazardous Materials, 166, 2009, pp. 407–414
[3]Chang. S-H, Wang. K-S,LI. H-C, Weyb. M-Y,Choub. J-D, « Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorptionwith Fenton pre-oxidation »,Journal of Hazardous Materials, 172, 2009, pp. 1131–1136
[4] Lopez. A. I, Rohatgi-Mukherjee.K.K, Chem. Phys. Lett. 128, 1986, pp. 474.
[5] Martinez. M.V, Lopez. A .F, Banuelos.P. J, Lopez. A. T,Lopez. A. I, J. Phys. Chem. B 108, 2004, pp. 20030.
[6]Rosenthal.I,Peretz.P, Muszkat. K.A, J. Phys. Chem. 83, 1979, pp. 350.
[7]Gad. H. M.H, EL-Sayed. A. A, «Activated carbon from agricultural by-products for the removal ofRhodamine-B from aqueous solution»,Journal of Hazardous Materials, 168, 2009, pp. 1070-1081
[8]Kadirvelu. K, Karthika.C,Vennilamani. N, Pattabhi. S, «Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies»,Chemosphere, 60, 2005, pp. 1009-1017
[9]Muthuraman.G, Teng. T.T,« Use of vegetable oil in supported liquid membrane for the transport of Rhodamine B», Desalination 249, 2009, pp. 1062-1066
[10]Ampicilline http://fr.wikipedia.org/wiki/ Ampicilline
[11]Elmolla.E, Chaudhuri.M, «Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution», J. Hazard.Mater. 170, 2009, pp. 666-672.

[12]Rozas. O, Contreras. D, Angelica. M. M, Perez-Moya. M,Mansilla. H. D,« Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment ofampicillin solutions », Journal of Hazardous Materials 177, 2010, pp. 1025-1030
[13]Alekseev.V.G, Volkova. I.A,«Acid–base properties of some penicillin», Russ. J. Gen.Chem, 73, 2003, pp. 1616–1618.
[14] Pierre. L, Raphy. D, «Spectrophotométrie», Ecublens, 1994.
[15] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999.

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de vérifier l'efficacité de la catalyse homogène dans le traitement des eaux contenant soit un colorant ou une substance pharmaceutique. Rhodamine B et l'Ampicilline, sont pris comme molécules modèles dans ce travail. Nous avons étudié en premier lieu l'oxydation de ces molécules par le procédé Fenton (système Fe^{2+}/H_2O_2) dans le but de :

- de montrer l'influence de concentration H_2O_2 et Fe^{2+} sur le taux de dégradation des rejets.
- d'étudier la part de la coagulation dans la dégradation par Fenton, ce qui permet d'estimer l'oxydation effective.

En deuxième lieu, nous avons étudié l'influence sur le système Fe^{2+}/H_2O_2 de substances dites Scavengers, fortement réactives vis-à-vis des radicaux hydroxyles, telles que l'Urée, le Tert-butanol. De même, l'influence de substances promotrices comme l'acide oxalique a été étudiée sur les systèmes Fe^{2+}/H_2O_2/UV et Fe^{2+}/H_2O_2/solaire, Fe^{3+}/H_2O_2/UV et Fe^{3+}/H_2O_2/solaire.

Nous avons procédé à une étude comparative des obtenus dans les différents procédés Fenton, photo-Fenton, Solaire -Fenton, Fenton Like avec comme objectif :

- d'étudier l'efficacité de procédé photo-Fenton par rapport au solaire Fenton dans la dégradation des solutions des polluants.
- d'étudier l'efficacité de procédé photo-Fenton (UV/ Fe^{2+}/ H_2O_2, Solaire/ Fe^{2+}/ H_2O_2) et Fenton Like (UV/ Fe^{3+}/ H_2O_2, Solaire/ Fe^{3+}/ H_2O_2)

La dégradation oxydative et la transformation des polluants organiques par le système (H_2O_2/Fe^{2+}) (connu sous le nom de réactif Fenton) est connue depuis 1894. Cette méthode a l'avantage d'utiliser le peroxyde d'hydrogène un oxydant parmi les plus économiques et un second avantage est l'utilisation des ions ferreux comme catalyseur. Le fer étant le second métal et le quatrième élément le plus répandu sur terre. Dans l'eau, le fer se présente sous forme d'ions ferreux et ferriques qui donnent des complexes avec l'eau et les ions hydroxyles. En fonction du pH et de la température.

IV.1. Influence de la température, du pH et de la concentration des réactifs sur le rendement de la dégradation

Différents paramètres interviennent sur la réaction de Fenton, notamment le pH de la solution aqueuse, la température et la concentration en réactifs. Dans cette étude les deux premiers

paramètres (pH et T°) ont été maintenus constants, leurs valeurs seront données dans les paragraphes suivants. Cependant l'influence des concentrations relatives en réactifs a été étudiée.

IV.1. 1. Température

L'énergie d'activation de la réaction de Fenton (réaction d'amorçage de la chaîne radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton) étant très faible, l'effet de température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif. Toutes nos expériences ont été réalisées à température ambiante (intervalle 20 – 25°C). Il faut rappeler cependant que même en opérant sur une large gamme de température (+10 à 40°C), Rivas et al[1]n'ont pas noté d'influence significative de ce paramètre sur la cinétique de dégradation des eaux usées d'huileries.

IV.1.2.pH du milieu

L'efficacité du système Fe^{2+}/H_2O_2 pour l'oxydation de composés organiques étant optimale pour les valeurs autour du pH 3[2], cette valeur a été prise comme pH de la solution dans toutes nos expériences.

La diminution de l'efficacité pour des pH supérieurs est généralement attribuée à la précipitation de fer ferrique. Il peut aussi être attribué à une décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène[3],oxydation du Fe^{2+} par un oxydant autre que H_2O_2[2] , ou bien une réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ne produisant pas des radicaux hydroxyles.[4]

Pour des pH inférieurs à 3, Sanz et al[5]n'ont observé aucune dégradation de phénols, cela est probablement due au faible taux de régénération du Fe(II) à ce pH.

IV.2. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement des solutions

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux $^{\bullet}OH$ suivant la réaction (VI.1.) (Réaction de Fenton)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \qquad \text{(VI.1)}$$

Dans le cas d'excès de Fe^{2+}, le système Fe^{2+}/H_2O_2 se transforme rapidement en système H_2O_2/Fe^{3+}

Une cinétique de catalyseur (renouvellement de Fe^{2+}) est alors mise en jeu par réaction du H_2O_2 sur Fe^{3+} suivant la réaction (IV.2)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \text{(IV.2)}$$

Swaminathan et al[6] ont observé l'influence de la concentration des réactifs sur la cinétique de dégradation dans le cas de quelques colorants : une augmentation de la concentration en Fe^{2+} accélère principalement la cinétique, celle de H_2O_2 en accroit de plus l'efficacité. A condition de rester dans des proportions optimales, autrement une forte concentration de peroxyde d'hydrogène entrainerait sa décomposition. Un excès en réactifs provoquerait un effet Scavenger.

Nous avons suivi le même protocole d'étude pour le colorant (Rhodamine B) et la substance pharmaceutique (Ampicilline). Les concentrations initiales pour les deux polluants sont respectivement de ([RhB]= 500 µM et [AMP]= 400 µM) caractérisés par les DCO initiales respectives de 561,6 et 297,6 mg d'O_2/l.

IV.2.1. Dégradation du Rhodamine

IV.2.1.a. Optimisation du H_2O_2

Parmi les paramètres qui interviennent sur la réaction de Fenton, la concentration en réactifs à travers le rapport Fe^{2+}/H_2O_2considéré comme un paramètre très important pour le processus Fenton.

Pour obtenir la concentration optimale, nous avons varié la concentration de H_2O_2 de 3,73 à 186,5 mM en fixant la concentration de Fe^{2+} à 1mM.

Les concentrations du H_2O_2 ont été calculées à partir de la stœchiométrique de la réactionsuivante :

$$C_{28}H_{31}C1N_2O_3 + 73H_2O_2 \rightarrow 28CO_2 + 2NO^-_3 + CI^- + 3H^+ + 87H_2O$$

L'efficacité du système Fe^{2+}/H_2O_2 pour l'oxydation de composés organiques étant optimalepour les valeurs autour du pH 3[2], cette valeur a été prise comme pH de la solution danstoutes nos expériences.

Les échantillons ont été prélevéà des intervalles de temps réguliers au cours du traitement (0, 1, 2, 3, 5,10,…). Nous avons ajusté le pH de tous les échantillons à une valeur de 9 avec une solution concentrée de NaOH pour ensuite effectuer une centrifugation de 10 minutes.

L'absorbance du surnageant a été mesurée par un spectrophotomètre UV /Visible à la longueur d'onde de 553 nm, déterminé par le balayage entre 200 et 700 nm.

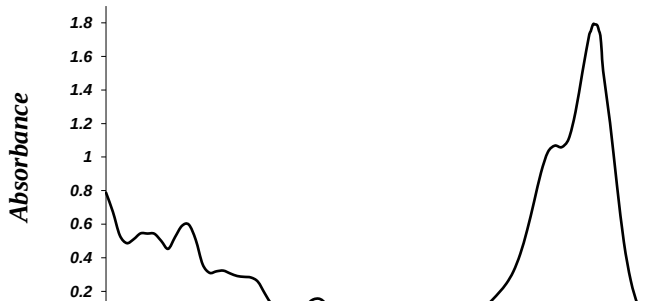


Figure IV.15. Spectre UV-vis du Rhodamine B (500µM)

Le Rhodamine B est caractérisé par une bande très importante dans le visible dont l'absorbance maximale se situe à 553 nm avec un épaulement à 520 nm. Les bandes dans l'ultraviolet sont localisées respectivement à 260 et à 350 nm attribuées aux cycles benzéniques.

Les taux de décoloration et de dégradation obtenus par les formules(IV.3) et (IV.4) sont rassemblés dans les tableaux IV.1. et IV.2. et représentés graphiquement par Figure .IV.2 et Figure .IV.3.

$$R(\%) = 100 * \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \text{ (IV.3)}$$

$$DCO(mgd'O_2 / l) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \text{ (IV.4)}$$

Tableau IV.7. Influence de la concentration de H_2O_2 sur le taux de décoloration du RhB par procédé Fenton

[H_2O_2] (mM)	**3,73**	**7,5**	**18,7**	***37,3***	***186,5***
temps (mn)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	83,95	68,44	65,57	62,24	66,82
2	91,85	74,15	72,07	70,31	68,41
3	96,11	77,39	77,76	73,66	75,68
5	97,39	81,42	86,25	78,66	81,68
10	97,50	91,65	97,87	91,53	92,16
20	97,70	98,84	99,40	98,72	99,69
30	97,73	99,72	99,91	99,40	100,00
45	97,78	99,97	100,00	99,91	100,00
60	97,73	99,89	100,00	100,00	100,00

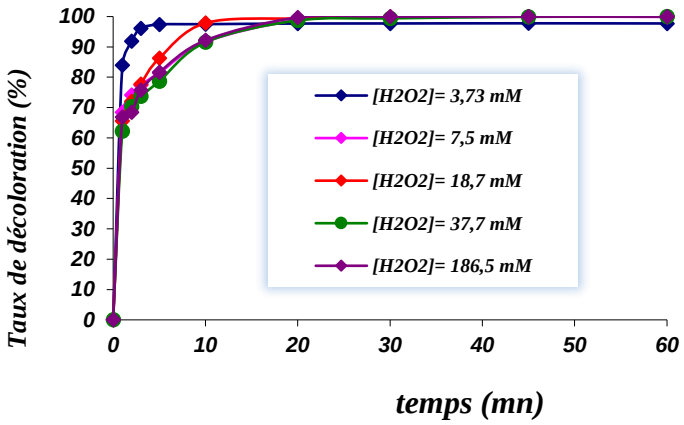
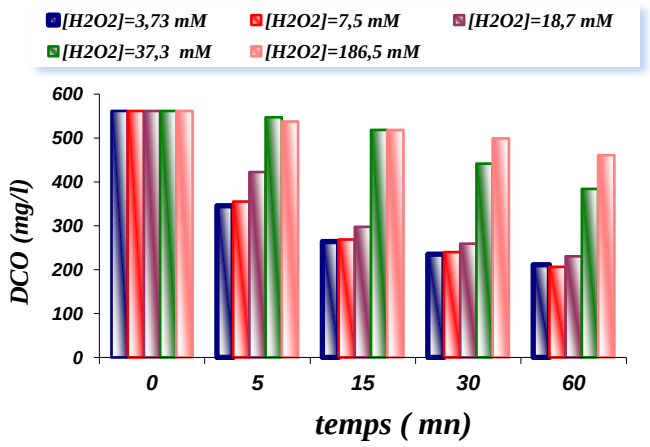
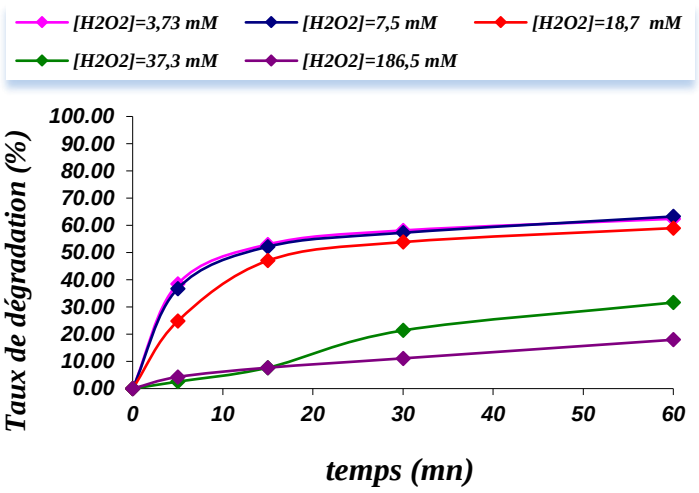


Figure IV.16. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton pour différents concentration de H_2O_2 ([RhB]= 500 µM; [Fe^{2+}] =1 mM; pH=3)

Tableau IV.8. Influence de la concentration de H_2O_2 sur les DCO et taux de dégradation de RhB par procédé Fenton

[H_2O_2](mM)	3,73		7,5		18,7		37,3		186,5	
temps (mn)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)
0	561,6	0,00	561,6	0,00	561,6	0,00	561,6	0,00	561,6	0,00
5	345,6	38,46	355,2	36,75	422,4	24,79	547,2	2,56	537,6	4,27
15	264	52,99	268,8	52,14	297,6	47,01	518,4	7,69	518,4	7,69
30	235,2	58,12	240	57,26	259,2	53,85	441,6	21,37	499,2	11,11
60	211,2	62,39	206,4	63,25	230,4	58,97	384	31,62	460,8	17,95





(A) **(B)**

Figure IV. 17. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de RhB par procédé Fenton ([RhB]= 500µM; [Fe^{2+}] = 1 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

Les figures IV.2. et IV.3.montrent qu'en augmentant la concentration de H_2O_2 de 3,73 à 7,5 mM pour un temps de réaction de 1h, les taux de décoloration varient de 97,73%à 99,89%, et les taux d'abattement de DCO varient de 62,39 à 63,25% respectivement.

Pour une concentration de H_2O_2 supérieur à 7,5 mM, on remarque une diminution du taux de dégradation de 58,97; 32,62 et 19,95% respectivement pour les concentrations de H_2O_2 de 18,7, 37,3 et 186,5mM.Donc, le taux de dégradation atteint le maximum pour une concentration optimale de H_2O_2de7,5 mM. Nous remarquons aussi que les taux obtenus diminuent avec l'augmentation de la COD initiale (résultats [RhB]= 100 µM. Annexe). Les résultats identiques ont été trouvé par Chang et al[7], où on observe l'influence de la concentration deH_2O_2, il a été noté un taux de décoloration égale à 97% au bout de 2 mn de traitement pour une concentration initial de Rh B 100 mg /l, mais la plupart des DCO a retiré lors de la première 10 mn ou le taux de dégradation égale à 67%.

Ces résultats sont en accord avec ceux de H. Zhang et al[8], qui ont observé qu'une augmentation de la concentration de H_2O_2accélérait principalement l'efficacité du procédé. D'autres chercheurs ont montré qu'un grand excès de H_2O_2 agit comme piège à radicaux, réduit la concentration des $OH^{\bullet}$[9, 10]. Donc le taux de dégradation atteint des maximums pour une valeur optimal de concentration de H_2O_2 égale à 7,5 mM.

IV.2.1.b. Optimisation des ions Ferreux

Nous avons varié la concentration de Fe^{2+} de1 à 5mM en maintenant la concentration optimale de H_2O_2 (7,5 mM) trouvée dans l'expérience précédente, les autres conditions opératoires

demeurent inchangées.Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.3., IV.4. et représentés par les figures IV.4 et IV.5.

Tableau IV.9. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de décoloration du RhB par procédé Fenton

[Fe^{2+}] (mM)	1	2.5	5
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00
1	68,44	90,23	99,12
2	74,15	95,48	99,52
3	77,39	99,23	99,94
5	81,42	99,32	100,00
10	91,65	99,77	100,00
20	98,84	99,74	100,00
30	99,72	100,00	100,00
45	99,77	100,00	100,00
60	99,89	100,00	100,00

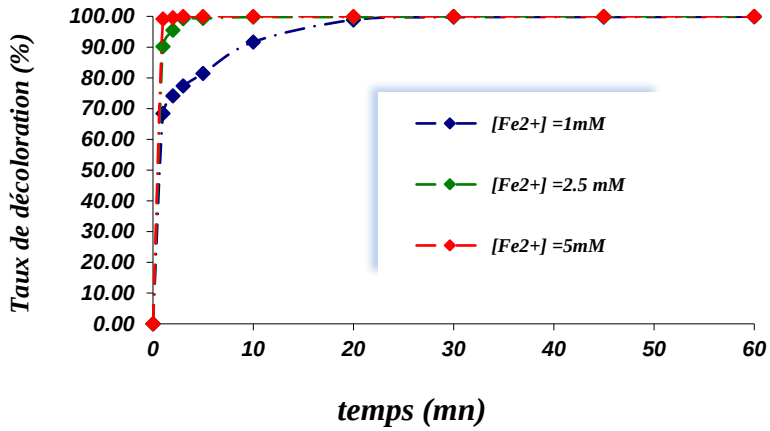
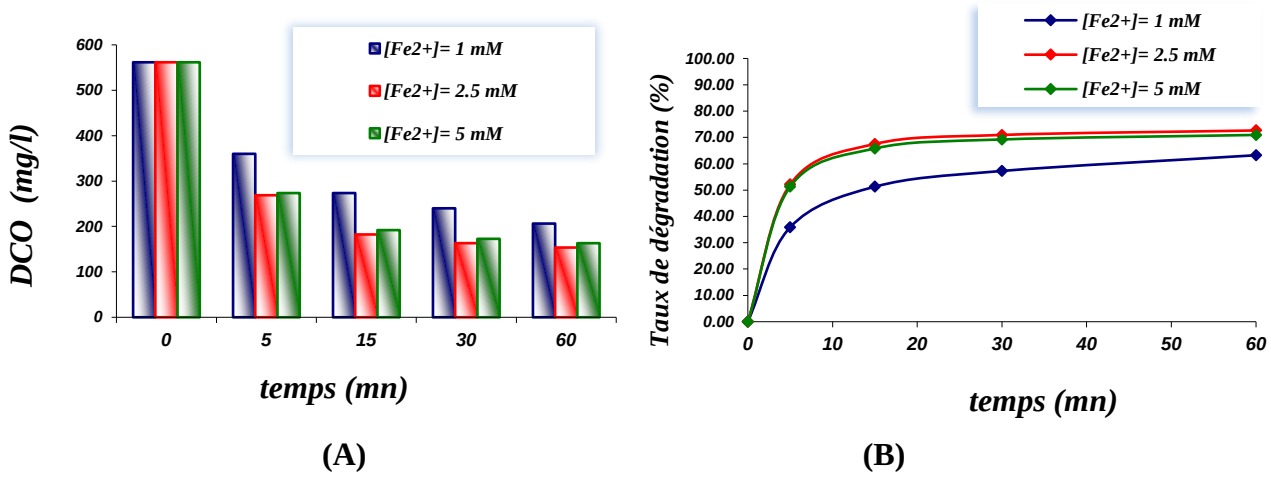


Figure IV. 18. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton pour différents concentration de Fe^{2+} ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2] =7,5 mM; pH=3)

Tableau IV.10. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur les DCO et taux de dégradation de RhB par procédé Fenton

[Fe^{2+}] (mM)	1		2.5		5	
temps (mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	561,6	0,00	561,6	0,00	561,6	0,00
5	360	35,90	268,8	52,14	273,6	51,28
15	273,6	51,28	182,4	67,52	192	65,81
30	240	57,26	163,2	70,94	172,8	69,23
60	206,4	63,25	153,6	72,65	163,2	70,94



(A) **(B)**

Figure IV. 19. Effet de la concentration de Fe^{2+}sur la dégradation de RhB par procédé Fenton ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2] =7,5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

Les résultats ont montré que les taux de dégradation de DCO varient de 35,90 à 63,25 % de 52,14 à 72,65% et de 51,28 à 70,94% pour les concentrations de Fe^{2+}, 1, 2,5 et 5mM respectivement.

Les taux de décoloration et de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} jusqu'à une valeur limite (2,5mM) au de là de laquelle ces taux diminuent.Ce qui implique que la concentration initial de Fe^{2+} influe sur la dégradation de Rhodamine B.

Les résultats identiques ont été trouvés par Swaminathan et al[6]ont observé une augmentation de la concentration en Fe^{2+} accélérait principalement la cinétiquede dégradation dans le cas de quelques colorants. De même Chan et al[11] ont fait les mêmes constatations en étudiant l'influence des quantités en réactifs sur la dégradation de l'atrazine. Il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe^{2+} et H_2O_2 pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition du procédé Fenton[12]

A partir de l'étude précédente, nous avons abouti aux valeurs optimales des concentrations de peroxyde d'hydrogène $(H_2O_2)_{opt}$ =7,5 mM, et de fer ferreux $(Fe^{2+})_{opt}$= 2,5 mM correspondant un rapportH_2O_2/Fe^{2+} 7,5 :2,5=3

IV.2.1.c. Etude de la coagulation

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la coagulation car le procédé Fenton employé dans notre étude est accompagné du phénomène de coagulation.

En effet, en ajoutant les différentes doses de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,le pH est ajusté à 3,0 ± 0,2 et maintenu à cette valeur tout au long du traitement, même après l'addition de la quantité nécessaire de H_2O_2. Après 15 mn d'agitation, la réaction est stoppée avec NaOH(pH = 9).

L'utilisation des ions ferreux $FeSO_4$. $7H_2O$ et l'ajustement de pH à une valeur supérieur à 9 provoquent la formation d'hydroxydes ferreux et ferriques qui entraine la matière organique lors de leur dépôt en solution.

Le passage au pH basiques des échantillons a été nécessaire pour éliminer toutes traces d'ions ferreux qui interférent lors de la DCO et pour empêcher le phénomène de post-réaction.

Nous avons donc jugé nécessaire de faire l'étude de la coagulation au pH basique dans les mêmes conditions que les échantillons traités par Fenton, sauf que nous n'ajoutons pas le peroxyde d'hydrogène. Ce qui nous permet de faire la part de l'oxydation de la matière organique contenue dans le Rhodamine B par rapport à la coagulation.

Un volume de 100 mlde Rhodamine B de DCO initiale 561,6 mg d'O_2/l a été mélangé à une solution d'ions ferreux à différentes concentration considéré comme coagulant, Le mélange obtenu a été amené à un pH de 9 puis centrifugé. Les taux de coagulation ont été évalués en mesurant la décoloration et l'abattement de la DCO. Les taux de décoloration et dégradation sont mentionnés dans le tableau IV.5. et illustrés par la figure IV.6., dans le cas du traitement Fenton et de la coagulation. Ce qui permet une étude comparative et l'évaluation de l'oxydation effective.

Tableau IV.11. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur le tauxde décoloration de dégradation coagulation de Rh B

[Fe^{2+}] (mM)	Décoloration (%)		Dégradation (%)			
	R_{Coag} (%)	R_{Fen} (%)	DCO_{Coag}(mg/l)	R_{Coag} (%)	DCO_{Fen}(mg/l)	R_{Fen} (%)
1	11,02	90,74	465.6	17.09	273.6	51,28
2,5	15,00	96,28	446.4	20.51	182.4	67,52
5	18,41	99,12	436.8	22.22	192	65,81
7.5	29,89	99,66	417.6	25.64	201.6	64,10
10	40,23	99,86	393.6	29.91	206.4	61,54

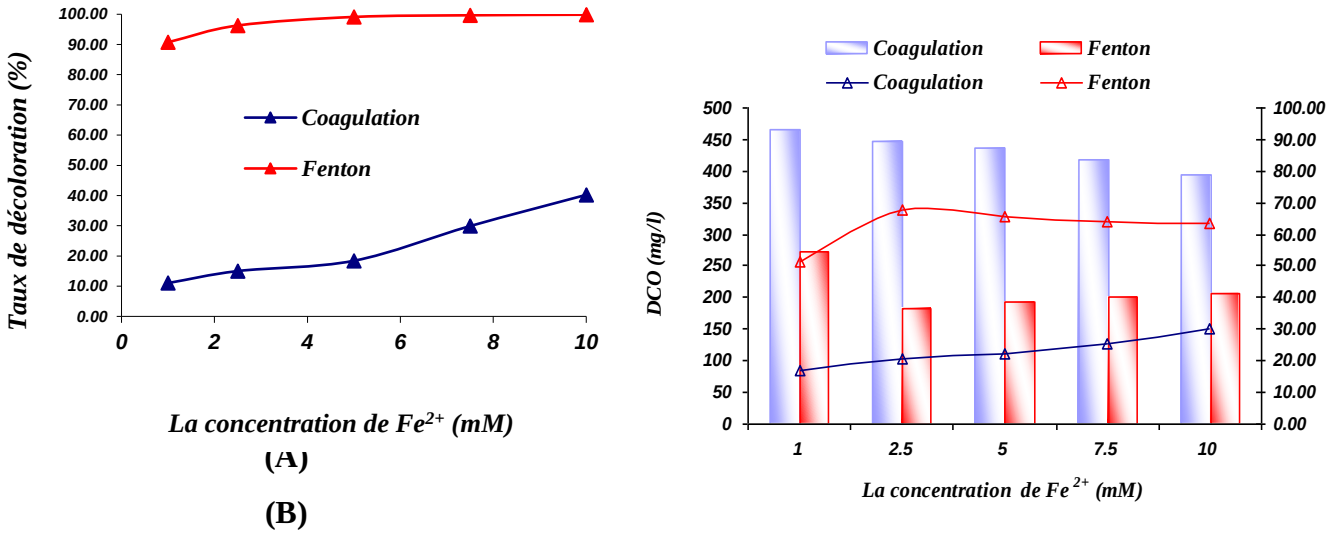


Figure IV.20 . Comparaison entre procédé Fenton et coagulation par Fe^{2+} pour Rhodamine B

(A) Taux de décoloration (%) **(B)** Dégradation (%).

La figure IV.6.exprime l'évolution du taux de décoloration et de dégradation dans les deux cas coagulation et après traitement par Fenton. D'une manière générale, on peut dire que l'oxydation proprement dite est majoritaire dans le procédé Fenton. Ceci est confirmé par le taux de décoloration et de dégradation obtenu pour [Fe^{2+}] = 2,5 mM qui sont de respectivement de 96,28% et 67,52% auxquels correspondent des taux de coagulation de15% et 20,51%. La coagulation est donc négligeable pour la concentration optimale en ions ferreux

IV .2.2. Dégradation photochimiques de la Rhodamine B

La dégradation de ce colorant est possible par différents processus photo chimiques qui utilise une source lumineuse artificielle. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et aboutissent rarement à la dégradation complète des polluants.

L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydation avancée photochimiques peut être considérablement augmentée en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressé aux procédés de dégradation photochimiques, en particulier la photocatalyse homogène dans le « procédé photo-Fenton » avec les systèmes UV/ H_2O_2/ Fe^{2+}, lumière solaire/H_2O_2 /Fe^{2+} .

IV .2.2.1.Etude de la cinétique dedécoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé photo-Fenton(UV/ H_2O_2/ Fe^{2+})

Les résultats obtenus en utilisant le procédé Fenton (Fe^{2+}, H_2O_2) ne sont pas significatif, c'est pourquoi nous avons essayé d'améliorer la dégradation de la Rhodamine B par un autre procédé d'oxydation qui est la photo-Fenton (UV/H_2O_2/Fe^{2+}). Nous avons travaillé selon le même protocole que pour le traitement par Fenton, à part que nous avons placé une lampe UV au dessus du réacteur.

Rappelons que les réactifs mis en jeu sont le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux utilisés selon le rapport optimale (H_2O_2 : Fe^{2+}=7,5 : 2,5).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.6. et IV.7.etexprimés graphiquement par les figures (IV.7.) et (IV.8.) donnant l'évolutiondes taux de décoloration et la dégradation en fonction du temps de traitement.

Tableau IV.12. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé Fenton et photo-Fenton.

Procédé	Fenton	Coagulation	Photo Fenton	Coag-PF
temps (mn)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	90,23	7,95	98,32	7,95
2	95,48	8,64	98,61	8,64
3	99,23	8,41	98,84	7,84
5	99,32	11,14	98,81	8,92
10	99,77	14,03	98,72	9,32
20	99,74	11,93	98,78	9,72
30	100,00	10,45	98,66	10,06

45	100,00	10,85	98,66	10,63
60	100,00	11,14	98,58	11,02

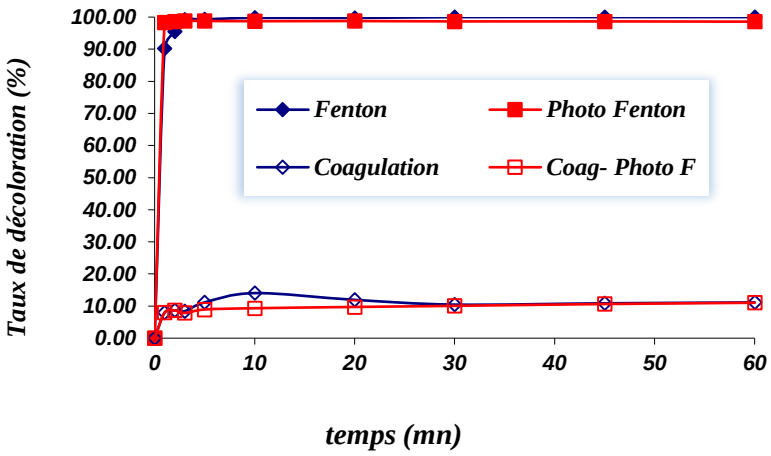


Figure IV.21. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé photo-Fenton

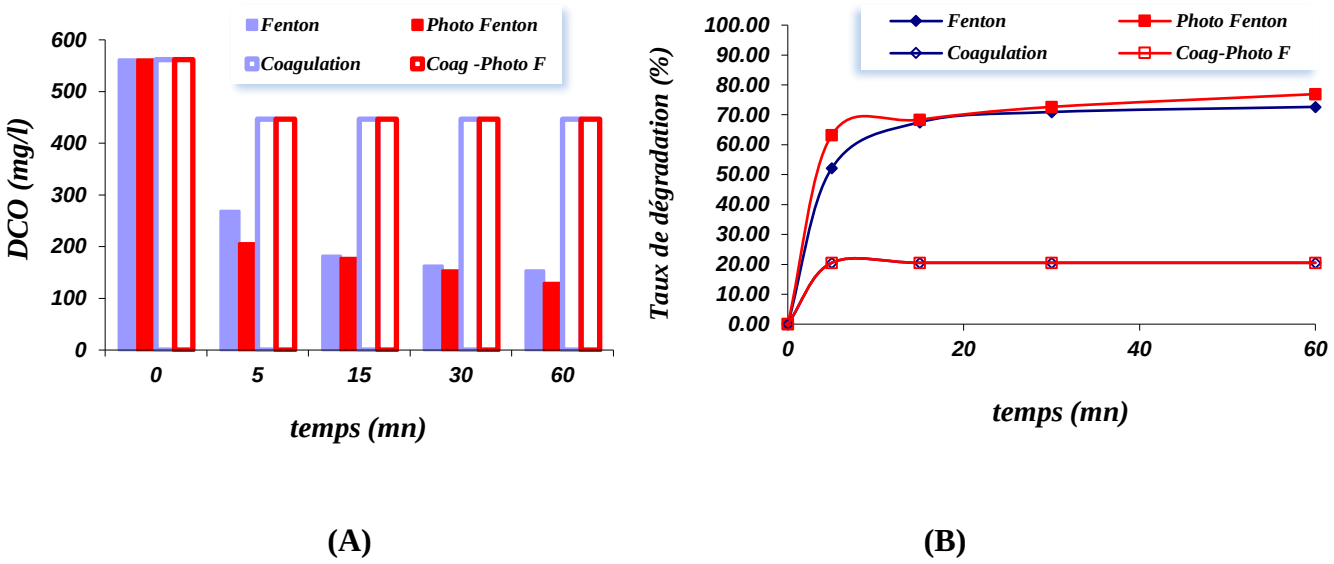
([RhB]= 500 µM; [H_2O_2] = 7,5 mM ; [Fe^{2+}] = 2,5 mM; pH=3)

La figure IV.7. montre que la décoloration est presque totale au bout de 2 minutes atteignant les taux de 95,48% et 98,61% pour respectivement,le procédé Fenton et photo-Fenton. Toutefois, la coagulation accompagnant les deux processus est relativement faible (11,14 et 13,98 %)

Tableau IV.13. Etude cinétique de la dégradation duRhB par procédé Fenton et photo-Fenton.

Procédé	**Fenton**		**Coagulation**		**Photo Fenton**		**Coag-PF**	
temps (mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	561,6	0,00	561,60	0,00	561,6	0,00	561,60	0,00
5	268,8	52,14	446,40	20,51	206,4	63,25	446,40	20,51

15	182,4	67,52	446,40	20,51	177,6	68,38	446,40	20,51
30	163,2	70,94	446,40	20,51	153,6	72,65	446,40	20,51
60	153,6	72,65	446,40	20,51	129,6	76,92	446,40	20,51



(A) **(B)**

Figure IV. 22. Etude cinétique de la dégradation de RhB par procédé photo-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2,5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

La figure IV.8. montre une augmentation de la dégradation en fonction du temps de traitement atteignant un taux de 72,65% dans le procédé Fenton, après 60 mn. Tandis que pour le procédé photo-Fenton, ce taux est de 76,9%. En tenant compte de la coagulation qui a lieu en utilisant ces deux traitements, on trouve que le taux d'oxydation réel est de 52,14% et 56,41% pour respectivement le procédé Fenton et photo-Fenton.

IV .2.2.2.Etude de la cinétique de décoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé Solaire Fenton (Lumière solaire/ H_2O_2/ Fe^{2+})

Nous avons travaillé selon le même protocole que pour le traitement photo-Fenton, à part que nous avons utilisé la lumière Solaire (lumière naturelle). Les conditions opératoires demeurent inchangées ($[H_2O_2]_{opt}$= 7,5 mM, $[Fe^{2+}]_{opt}$= 2,5mM, pH=3).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.8.etIV.9.et illustrés par les figures (IV.9.) et (IV.10.).

Tableau IV.14. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé Fenton et solaire-Fenton.

Procédé	Fenton	Coagulation	Fenton-solaire	Coag- SF
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	90,23	7,95	98,18	12,56
2	95,48	8,64	99,03	12,50
3	99,23	8,41	99,18	12,39
5	99,32	11,14	99,43	13,47
10	99,77	14,03	99,49	14,03
20	99,74	11,93	99,40	13,64
30	100,00	10,45	99,43	13,81
45	100,00	10,85	99,38	13,58
60	100,00	11,14	99,03	13,98

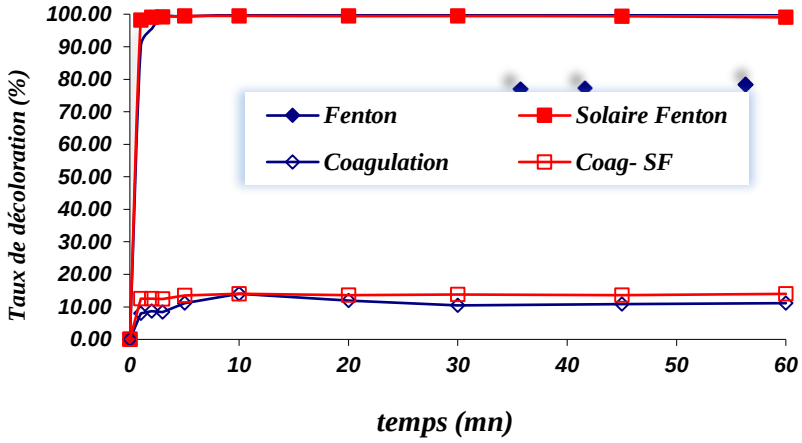


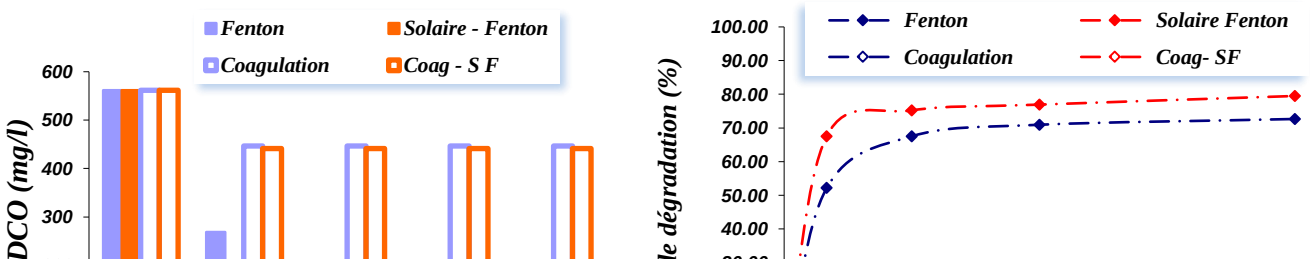
Figure IV.23. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Solaire-Fenton

([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2,5 mM; pH=3)

La figure (IV.9.) indique que la décoloration est quasiment totale au bout de 2 minutes de traitement, le taux de coagulation étant de 12%.

Tableau IV.15. Etude cinétique de la dégradation duRhB par procédé Fenton et solaire-Fenton.

Procédé	Coagulation		Fenton		Solaire-Fenton		Coag-SF	
temps(mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	561,60	0,00	561,6	0,00	561,60	0,00	561,60	0,00
5	446,40	20,51	268,8	52,14	182,40	67,52	441,60	21,37
15	446,40	20,51	182,4	67,52	139,20	75,21	441,60	21,37
30	446,40	20,51	163,2	70,94	129,60	76,92	441,60	21,37
60	446,40	20,51	153,6	72,65	115,20	79,49	441,60	21,37



(A) **(B)**

Figure IV.24. Etude cinétique de la dégradation de RhB par procédé Solaire-Fenton ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2]= 7,5 mM ; [Fe^{2+}] = 2.5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

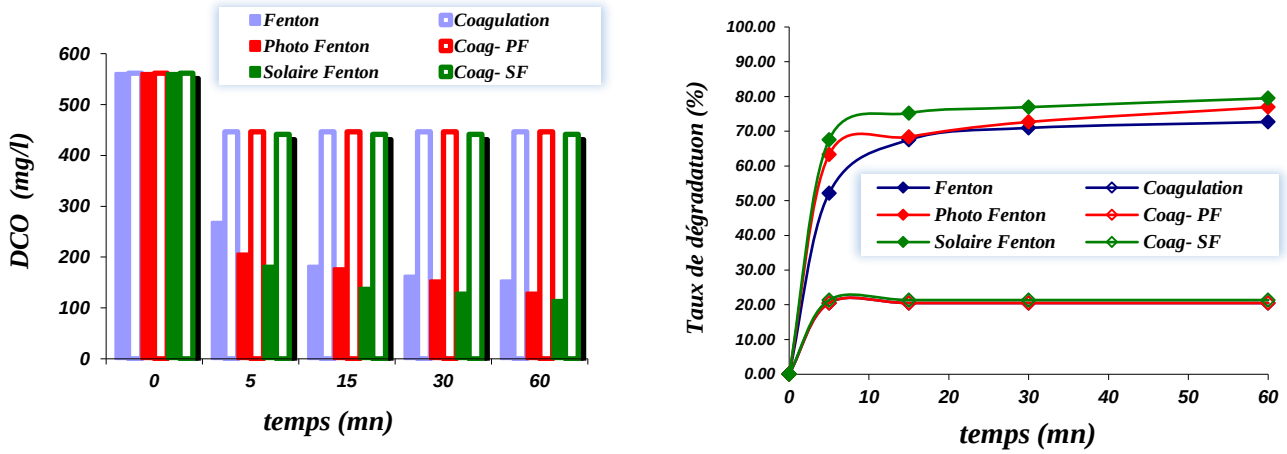
La figure IV.10.montre une diminution de la DCO en fonction de temps, la valeur initiale de 561,6 mg d'O_2/l chute à 153,60 mg d'O_2/lpour le procédé Fenton et 115,20 mg d'O_2/lpour le procédé solaire-Fenton. Les taux de dégradation obtenus sont de 72,65 et 79,49%, après abstraction de la coagulation, on obtient des taux d'oxydation de 52,14 et 58,12% pour les deux processus.

IV .2.2.3. Etude comparative entre la dégradation de Rh B par les procédé photo-Fenton et Solaire-Fenton

La figure IV.11. illustre les trois procédés d'oxydation avancée utilisées pour traiter le Rhodamine B de DCO initial 561,6 mg d'O_2/l.

Tableau IV.16. Etude cinétique de la dégradation du RhB par les procédés Fenton, photo-Fenton et solaire-Fenton.

Procédé	**Fenton**		**Photo-Fenton**		**Solaire-Fenton**	
temps (mn)	DCO (mg/l)	DCO (mg/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	561,6	561,6	561,6	0,00	561,60	0,00
5	268,8	268,8	206,4	63,25	182,40	67,52
15	182,4	182,4	177,6	68,38	139,20	75,21
30	163,2	163,2	153,6	72,65	129,60	76,92
60	153,6	153,6	129,6	76,92	115,20	79,49



(A) **(B)**

Figure IV.25. Etude cinétique de la dégradation de RhB par procédé Fenton, photo-Fenton et Solaire-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation(%).

La comparaison des performance de ces procédé d'oxydation pour le traitement de Rhodamine B montre une amélioration de dégradation de Rhodamine B d'un procédé à un autre tel que les taux de dégradation varient de 52,14% à 72,65% pour procédé Fenton, de 63,25 % à 76,92 % pour procédé photo-Fenton et de 67,52 à 79,49% pour le procédé solaire Fenton avec des taux de coagulation 20,51 et 21,37% respectivement.

Nous constatons que les rapports d'oxydation sont 52,14%, 56,41% et 58,12% ce qui implique une régénération de Fe^{2+} par les UV ou Lumière solaire selon les réactions (IV.3.) et (IV.4.) :

$$Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^{2+} \text{ (IV.3.)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow OH^+ + Fe^{2+} \text{ (IV.4.)}$$

Ces résultats montrant que le procédé photo-Fenton systèmeUV/H_2O_2/Fe^{2+} et Lumière Solaire/H_2O_2/Fe^{2+} est plus efficace dans les solutions diluées puisque les UV ou lumière solaire pénètrent plus facilement (100% de décoloration et 100% de dégradation correspond à une concentration initial de Rhodamine 100 µM au bout de 5 minute -voir annexe -En annexe, nous avons placé une étude sur les deux composés à une concentration 5 fois moins).

IV. 2.3. Dégradation de la Rhodamine B en présence des inhibiteurs des radicaux OH•

Un scavenger est une espèce qui réagit très rapidement avec les radicaux $HO^{\bullet}$ empêchant ainsi, leur action lors des processus d'oxydation. Les ions carbonates, bicarbonates et hydrogénophosphates sont connus pour être les piégeurs à radicaux $HO^{\bullet}$, à travers des réactions par transfert d'électrons comme on peut le voir ci-dessous [10-12]:

$$OH^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow HO^{-} + CO_3^{\bullet -} \qquad K = 4{,}2\ 10^{8}\ M^{-1}S^{-1} \quad (IV.5)$$

$$OH^{\bullet} + HCO_3^{-} \rightarrow HO^{-} + HCO_3^{\bullet} \qquad K = 1{,}5\ 10^{7}\ M^{-1}S^{-1} \quad (IV.6)$$

$$OH^{\bullet} + HPO_4^{2-} \rightarrow HO^{-} + HPO_4^{\bullet -} \qquad K = 5{,}0\ 10^{6}\ M^{-1}S^{-1} \quad (IV.7)$$

IV.2.3.1. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'Urée par procédéFenton

On se propose d'étudier l'influence de l'urée sur les taux de décoloration et de dégradation de Rhodamine B par procédé Fenton.

Nous avons pris deux concentrations en urée 2,395 et 23,95 g/l correspondent à des concentrations 10 fois et 100 fois plus élevée que la concentration de Rhodamine B. Nous avons respecté le protocole opératoire utilisé précédemment ([Rh] 500µM, H_2O_2/ Fe^{2+}= 7,5/ 2,5, pH= 3, temps de réaction 60 minutes).

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.11. et IV.12.et représentent par les figures (IV.11.) et (IV.12.)

Tableau IV.17. Effet de la concentration d'Urée sur la cinétique de la décoloration du Rhodamine B par procédé Fenton

Procédé	*Fenton*	*Coagulation*	*Fenton*	*Coagulation*	*Fenton*	*Coagulation*
[Urée] (g/l)	0		2,395		23,95	
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$(%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00
1	90,23	7,95	97,97	0,59	97,17	1,21
2	95,48	8,64	99,57	0,98	98,85	0,75
3	99,23	8,41	99,64	1,37	98,87	0,69
5	99,32	11,14	99,57	1,24	99,08	0,17
10	99,77	14,03	99,41	1,31	99,08	0,92
20	99,74	11,93	99,57	1,64	99,02	1,10
30	100,00	10,45	99,67	1,18	99,08	1,21

45	100,00	10,85	99,51	1,05	99,08	0,92
60	100,00	11,14	99,57	0,92	99,08	0,.87

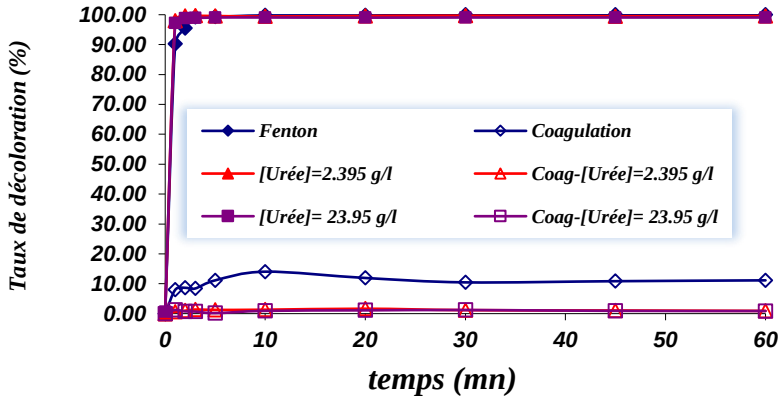
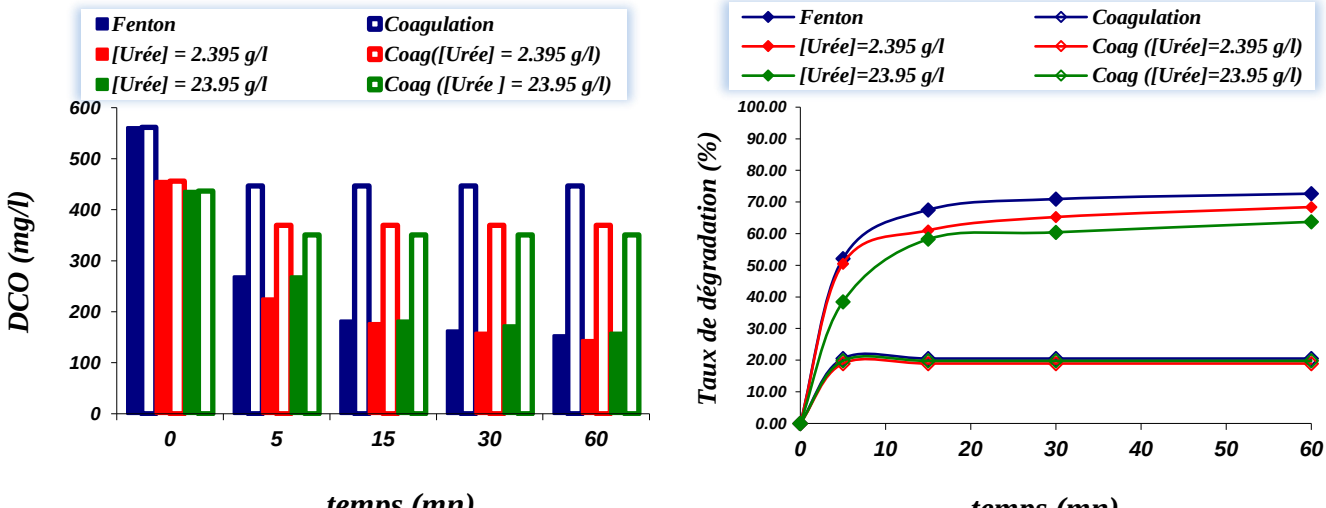


Figure IV.26. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton pour différentes concentrations d'Urée ([RhB] = 500 µM; [H_2O_2] = 7,5 mM ; [Fe^{2+}] = 2,5 mM; pH=3)

Tableau IV.18. Effet de la concentration d'Urée sur la cinétique de la dégradation du Rhodamine B par procédé Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[Urée] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)
Fenton	0	561,6	0,00	268,8	52,14	182,4	67,52	163,2	70,94	153,6	72,65
Coagulation		561,6	0,00	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51
Fenton	2,395	456	0,00	225,6	50,53	177,6	61,05	158,4	65,26	144	68,42
Coagulation		456	0,00	369,60	18,95	369,60	18,95	369,60	18,95	369,60	18,95
Fenton	23,95	436,8	0,00	268,8	38,46	182,4	58,24	172,8	60,44	158,4	63,74
Coagulation		436,8	0,00	350,40	19,78	350,40	19,78	350,40	19,78	350,40	19,78

La figure IV.12. montre une décoloration presque totale au bout de deux minutes (99,57 et 98,57%) pour les concentrations en urée de 2,395 et 23,95 g/l. Les résultats ne montrent aucun effet de l'urée sur la décoloration de Rhodamine B. L'effet Scavenger de l'urée ne peut être constaté en étudiant la décoloration en raison de l'extrême rapidité du phénomène.



(A) **(B)**

Figure IV. 27. Effet de la concentration d'Urée sur la dégradation de RhB par procédé Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation

La figure IV.13. montre l'influence de la concentration de l'urée sur la dégradation de Rhodamine B traité par procédé Fenton. Cette figure indique une diminution des taux de dégradation de Rhodamine B en présence d'urée par rapport à la dégradation sans urée. Après 60mn de réaction les taux de dégradation sont de 72,65%, 68,42% et 63,74% avec un taux de coagulation de 20,51%, 18,95% et 18,78% Ce qui implique que l'urée peut piéger les radicaux $^{\bullet}$OH dans la solution aqueuse.

Les travaux deSuengho et al[16]portant sur la décomposition et minéralisation de cefaclorepar radiation UV-C, ont montré que l'efficacité du traitement diminue avec une quantité approprié de thio-urée. L'inhibition causée par le Scavenger persistait, quelque soit l'intensité de l'irradiation.

IV .2.3.2. Dégradation de la Rhodamine B en présence de Tert-butanol par procédé Fenton

Le piège à radicaux HO$^{\bullet}$ le plus utilisé est le Tert-butanol dont le radical $^{\bullet}CH_2(CH_3)COH$ issu de la réaction avec le HO$^{\bullet}$ est relativement peu réactif. la réaction est la suivante [15] :

$$OH^{\bullet} + (CH_3)_3COH \rightarrow {}^{\bullet}CH_2(CH_3)COH\,(95{,}7\%) + (CH_3)_3CO^{\bullet}\,(4{,}3\%) + H_2O \quad \text{(IV.8)}$$

Le même protocole a été employé que précédemment sauf qu'on ajoute une quantité de la solution de Tert-butanol au lieu de l'urée. On étudie deux concentration de Tert-butanol 0,005 et 0,05 M. Les autres conditions sont maintenues constantes (H_2O_2/Fe^{2+}= 7,5/2,5 pH=3, température ambiante). Les résultats sont résumés dans le tableau IV.13. et IV.14.etexprimés par les figures (IV.14.) et (IV.15.)

Tableau IV.19. Effet de la concentration du Tert-butanol sur la cinétique de la décoloration du Rhodamine B par procédé Fenton

Procédé	Fenton	Coagulation	Fenton	Coagulation	Fenton	Coagulation
[Tert-B] (M)	0		0,005		0,05	
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	1,91	1,91	17,15	17,15
1	90,23	7,95	59,28	5,78	61,56	22,41
2	95,48	8,64	64,66	6,64	64,62	22,72
3	99,23	8,41	62,29	5,13	63,09	23,02
5	99,32	11,14	64,91	5,13	57,43	22,92
10	99,77	14,03	66,97	4,83	59,72	22,97
20	99,74	11,93	68,12	4,63	54,36	23,23
30	100,00	10,45	72,40	4,88	59,72	22,87
45	100,00	10,85	76,02	4,98	54,77	22,77
60	100,00	11,14	75,41	5,43	55,44	22,66

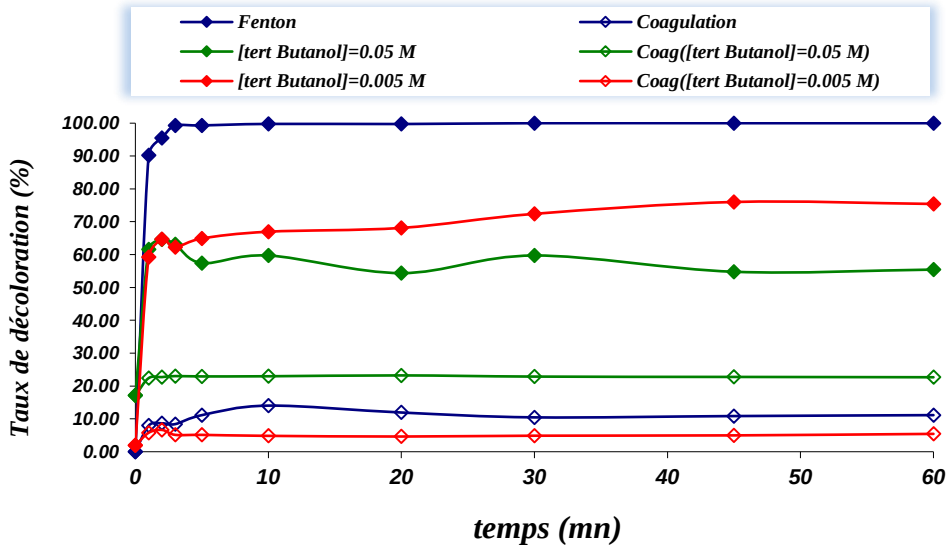


Figure IV.28. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton pour différentes concentrations de Tert-butanol ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$= 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2,5 mM; pH=3)

De cette figure, on observe une diminution significative de la décoloration car plus on augmente la concentration de Tert-butanol plus la décoloration diminue. Après 60 minutes de réaction, on arrive à un taux de décoloration de 75,41% et de 55,44%, pour les concentrations respectives de

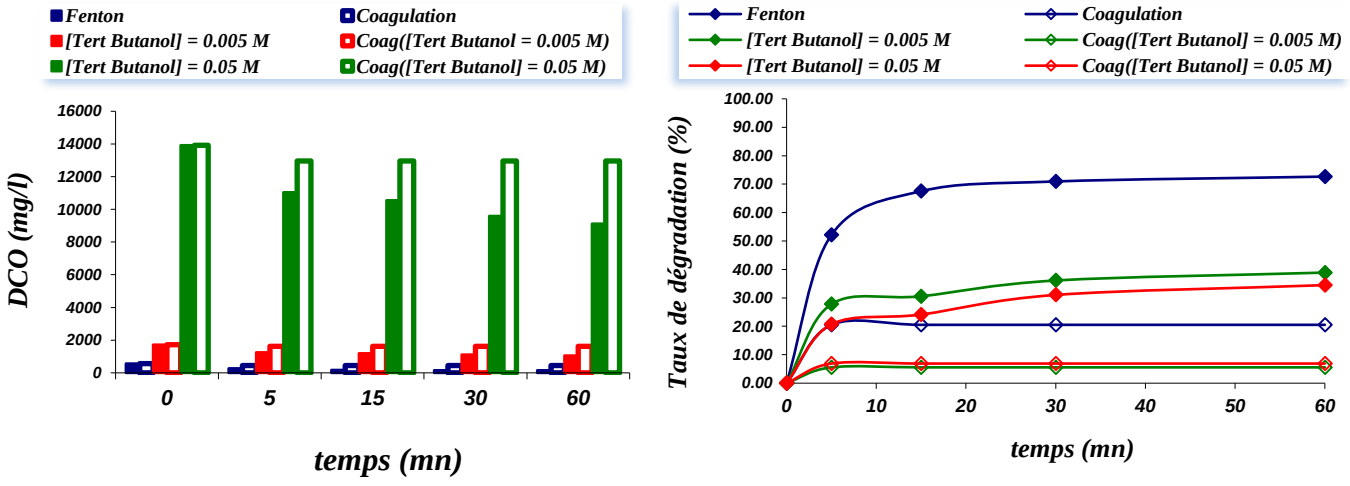
Tert-butannol de 0,005 et 0,05 M, tandis que les taux de coagulations sont de 5,43% et 22,66%. .L'efficacité du traitement diminue avec un taux de 24,59 et 44,56% respectivement pour les deux concentrations.

De même Behnajad et al[17] ont montrée l'influence des quelques paramètres sur la dégradation de Rhodamine B par ultrason, ils ont observé une diminution de décoloration en fonction de l'augmentation de la concentration de butanol.

L'effet inhibiteur du Butanol peut être expliqué par des réactions compétitivesde $^{\bullet}OH$ avec Rhodamine B et BuOH[18]. Ce résultat montre que les radicaux $^{\bullet}OH$ jouent un rôle majeur dans la dégradation sonolytique de Rhodamine B.

Tableau IV.20. Effet de la concentration du Tert-butanol sur la cinétique de la dégradation du Rhodamine B par procédé Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[Tert-B] (M)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Fenton	0	561,6	0,00	268,8	52,14	182,4	67,52	163,2	70,94	153,6	72,65
Coagulation		561,6	0,00	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51
Fenton	0,005	1728	0,00	1248	27,78	1200	30,56	1104	36,11	1056	38,89
Coagulation		1728	0,00	1632	5,56	1632	5,56	1632	5,56	1632	5,56
Fenton	0,05	13920	0,00	11040	20,69	10560	25,14	9600	31,03	9120	34,48
Coagulation		13920	0,00	12960	6,90	12960	6,90	12960	6,90	12960	6,90



(A) **(B)**

Figure IV.29. Effet de la concentration du tert-butanol sur la dégradation de RhB par procédé Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3).**(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

Les résultats identiques ont été trouvé par Daneshvar et al[19] qui ont observé une diminution de l'efficacité du traitement avec l'augmentation de la quantité de l'alcool (éthanol, butanol). Une diminution de la décoloration de 80,43% et de 28,9% pour éthanol et butanol respectivement.

IV .2.3.3. Etude comparative de la dégradation du RhB en présence d'Urée et de tert-butanol par procédé Fenton

Les résultats montrent clairement que l'addition de l'urée et du Tert-butanol inhibe la décoloration et la dégradation de Rhodamine B, et affecte ainsi l'efficacité du traitement.

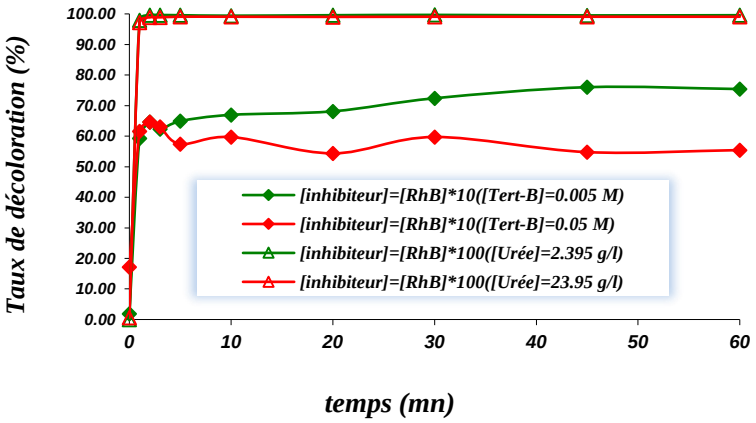
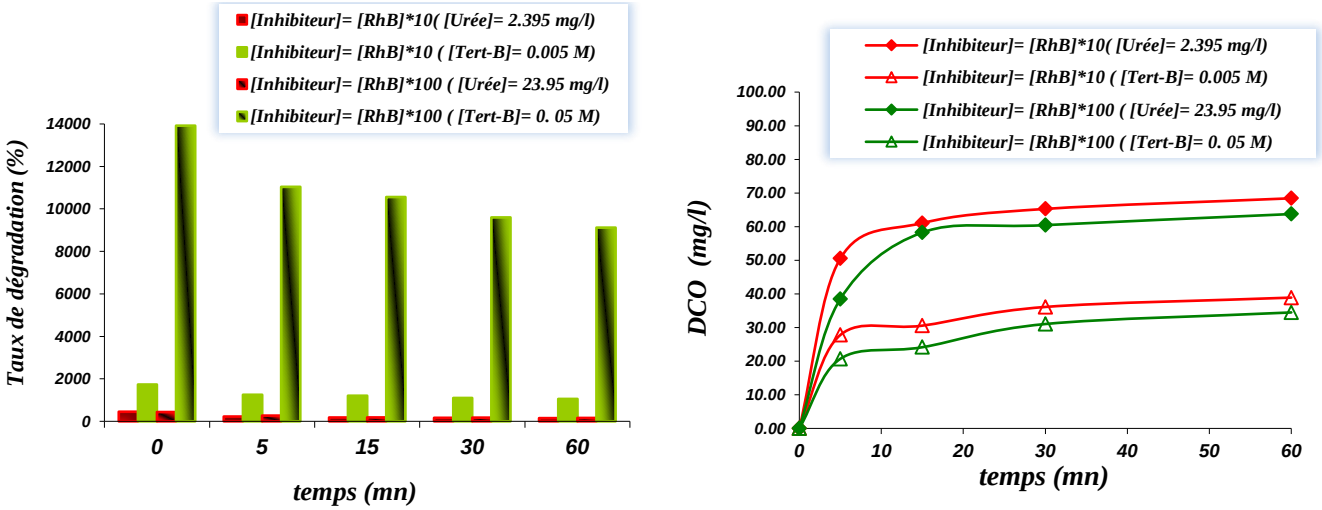


Figure IV.30. Effet des composés inhibiteurs sur la décoloration du RhB par procédé Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3).



(A) **(B)**

Figure IV.31. Effet des composés inhibiteurs sur la dégradation de RhB par procédé Fenton([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

Toutefois, nous avons noté que le Tert-butanol possède un pouvoir inhibiteur plus important que l'urée. D'après les figures (IV.16.) et (IV.17.) on remarque que pour une même concentration

d'inhibiteur qui est 100 fois plus élevée que celle de Rhodamine B, et après 60 minutes de traitement, la décoloration est de 99,08% et 55,44% et la dégradation de 63,74% et 34,48% pour l'urée et le Tert-butanol respectivement. Ces valeurs sont de 100% de décoloration et 72,65% de dégradation dans le procédé Fenton sans Scavengers.

IV .2.3.3.aEffet des composés inhibiteurs sur l'absorbance initial de la Rhodamine B

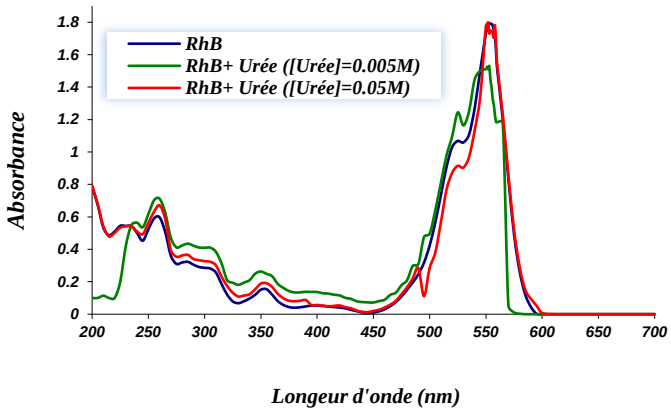


Figure IV.32. Spectre UV-vis du Rhodamine B sans et avec l'Urée ([RhB] = 500µM)

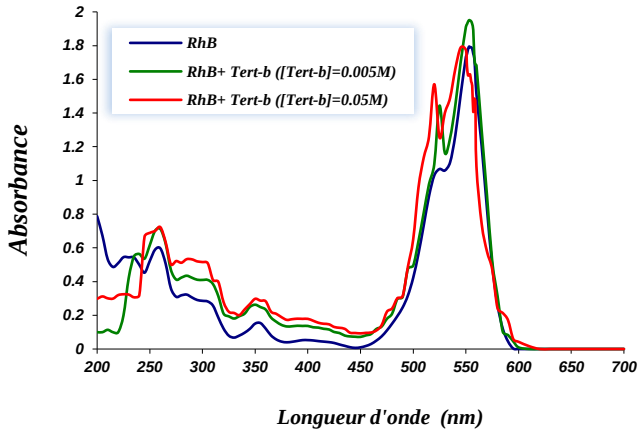


Figure IV.33. Spectre UV-vis du Rhodamine B sans et avec le tert-Butanol ([RhB] = 500µM)

Les figures IV.18. et IV.19. représentent le balayage du Rhodamine B en présence d'Urée et de Tert-butanol, les Figures révèle une longueur d'onde maximale quasiment identique.

IV .2.4. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur «Acide oxalique»

Un promoteur est une substance qui améliore le procédé de traitement, dans notre cas, il (elle) agit sur le catalyseur faisant augmenter son activité. L'ion oxalate est considéré comme un promoteur efficace.

Le complexe Ferrioxalate utilisée pendant des décennies comme actinomètre chimique a été appliqué dans le processus de Fenton en tant que source de fer permettant de profiter d'avantage de rayonnement solaire[20].L'utilisation de ferrioxalate dans la dégradation des polluants organiques a été jugée très efficace, et en utilisant la lumière solaire s'avère une alternative économique par rapport aux UV artificiels [21, 22]. La photocatalyse impliquant ferrioxalategénére des ions Fe^{2+} dans une solution acide, selon les réactions suivante[21, 23] :

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + 2C_2O^{2-}{}_4 + C_2O_4{}^{-\bullet} \text{ (IV.9)}$$

$$C_2O_4{}^{-\bullet} + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow Fe^{2+} + 3C_2O^{2-}{}_4 + 2CO_2 \text{ (IV.10)}$$

$$C_2O_4{}^{-\bullet} + O_2 \rightarrow O^{\bullet-}{}_2 + 2CO_2 \text{ (IV.11)}$$

L'essentiel de cette partie du chapitre est de montrer l'efficacité de l'acide oxalique dans la dégradation de Rhodamine B par procédé de photo-Fenton en utilisant les UV et la lumière solaire.

Afin de déterminer les taux de décoloration et de dégradation de Rhodamine B, on a choisi trois concentrations d'acide oxalique 0,1198, 0,2395 et 0,479 g/l. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des autres traitements. H_2O_2/Fe^{2+} :7,5 : 2,5; pH=3 ; 60 mn de temps de réaction)

IV .2.4.1. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique » procédé photo-Fenton

Les résultats de décoloration et de dégradationobtenus sont résumés dans les tableaux (IV.15) et (IV.16), et représentés par les figures (IV.20) et (IV.21).

Tableau IV.21. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la cinétique de la décoloration du Rhodamine B par procédé photo-Fenton

Procédé	Photo-F	Coagulation	Photo-F	Coagulation	photo-F	Coagulation	Photo-F	Coagulation
[A.ox] (g/l)	0		0,1198		0,2395		0,479	
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	98,32	7,95	99,07	32,56	99,57	7,66	98,82	14,15
2	98,61	8,64	99,20	32,51	99,77	8,07	99,32	13,75
3	98,84	7,84	99,41	32,61	99,90	8,58	99,27	13,70
5	98,81	8,92	99,64	32,56	100,00	8,27	99,32	13,25
10	98,72	9,32	99,64	32,46	100,00	8,63	99,62	13,90
20	98,78	9,72	99,67	32,56	100,00	8,12	99,65	14,05
30	98,66	10,06	99,72	32,66	100,00	8,47	99,62	14,15
45	98,66	10,63	100,00	32,56	100,00	8,78	99,62	13,90
60	98,58	11,02	100,00	32,77	100,00	8,58	99,62	13,85

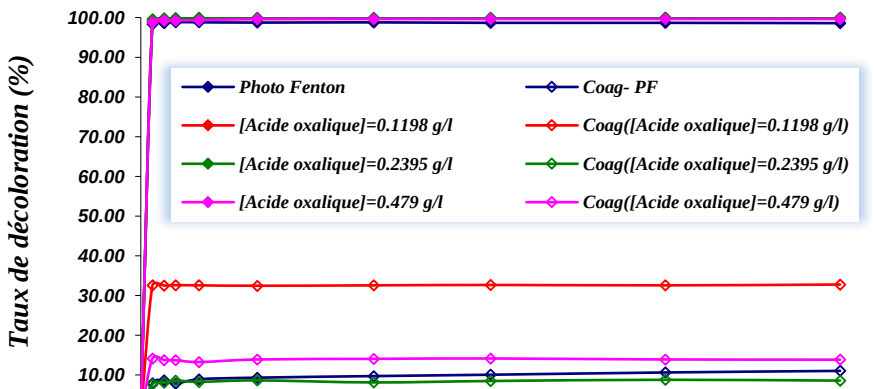
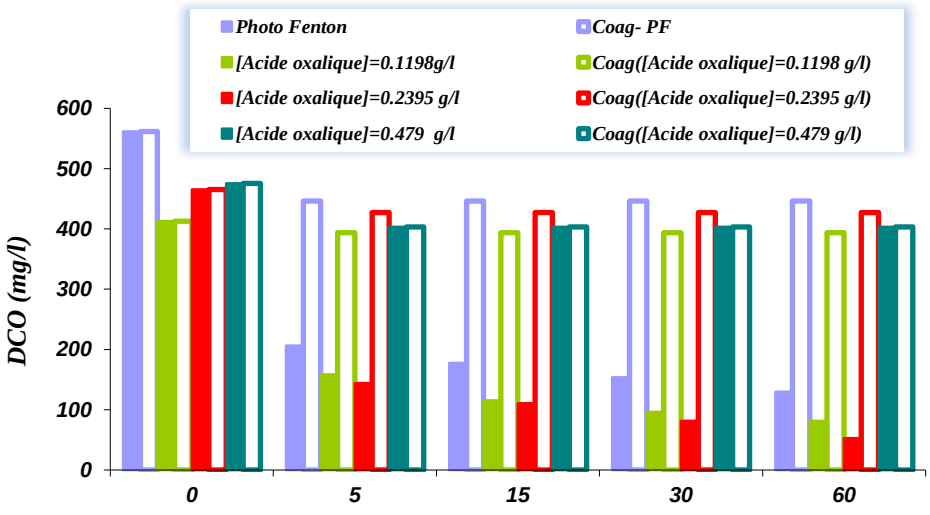


Figure IV.34. Evolution des taux de décoloration de RhB en présence de l'acide oxalique par procédé photo-Fenton ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2]= 7,5 mM ; [Fe^{2+}] = 2,5 mM; pH=3)

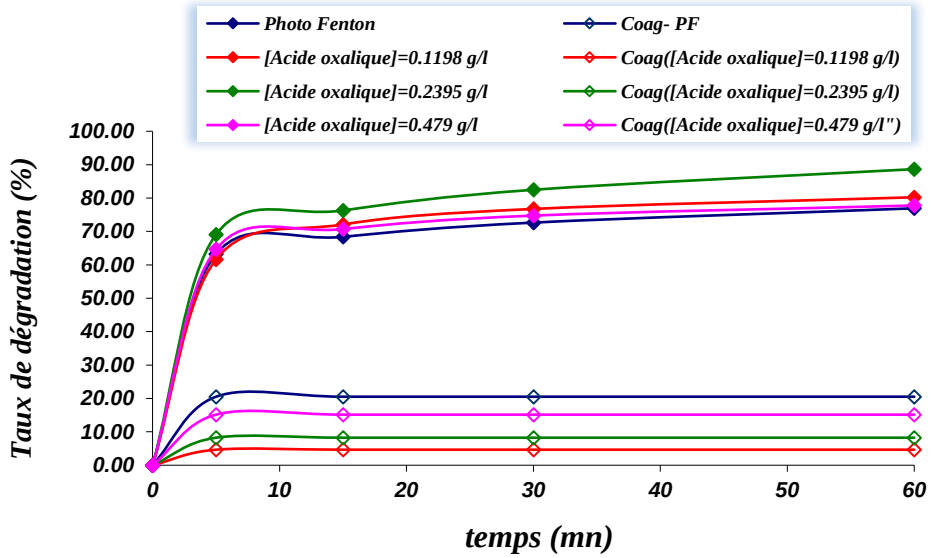
D'après cette figure, on remarque une décoloration rapide et presque complète pour les trois concentrations, on atteint un taux de décoloration de 100% et 99,62% pour 0,119 ; 0,2395 et 0,479 mg/l

Tableau IV.22. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la cinétique de la dégradation du Rhodamine B par procédé photo-Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[A.ox] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Photo-Fenton	0	561,6	0,00	206,4	63,25	177,6	68,38	153,6	72,65	129,6	76,92
Coagulation		561,6	0,00	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51	446,40	20,51
Photo-Fenton	0,1189	412,80	0,00	158,40	61,63	115,20	72,09	96,00	76,74	81,60	80,23
Coagulation		412,80	0,00	393,60	4,65	393,60	4,65	393,60	4,65	393,60	4,65
Photo-Fenton	0,2395	465,6	0,00	144	69,07	110,4	76,29	81,6	82,47	52,8	88,66
Coagulation		465,6	0,00	427,2	8,25	427,2	8,25	427,2	8,25	427,2	8,25
Photo-Fenton	0,479	475,20	0,00	168,00	64,65	139,20	70,71	120,00	74,75	105,60	77,78
Coagulation		475,20	0,00	403,20	15,15	403,20	15,15	403,20	15,15	403,20	15,15



(A)



(B)

Figure IV.35. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation de RhB par procédé photo-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3).**(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

Dans cette figure, on constate qu'une augmentation de la concentration de l'acide oxalique engendre un accroissement de l'efficacité de système photo-Fenton amélioré par l'ion oxalate.

En outre, on remarque que la concentration de 0, 239 g/l d'acide oxalique a été optimale pour une dégradation maximale de 88,66% avec un taux de coagulation de 8,25% qui nous amène à un taux d'oxydation de 80,41%.

IV .2.4.2. Dégradation de la Rhodamine B en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique » procédé solaire-Fenton

Après 60 minutes de réaction, on atteint les taux de décoloration et de dégradation de Rhodamine B inscrits dans les tableaux IV.23.et IV.24.et illustrés par les figures IV.22. et IV.23.

Tableau IV.25. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la cinétique de la décoloration du Rhodamine B par procédé solaire-Fenton

Procédé	Solaire F	Coagulation	Solaire F	Coagulation	Solaire F	Coagulation	Solaire F	Coagulation
[A.ox] (g/l)	0		0,1198		0,2395		0,479	
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	98,18	12,56	99,64	32,56	99,72	7,66	99,77	14,15
2	99,03	12,50	99,90	32,51	99,87	8,07	99,95	13,75
3	99,18	12,39	100,00	32,61	100,00	8,58	100,00	13,70
5	99,43	13,47	100,00	32,56	100,00	8,27	100,00	13,25
10	99,49	14,03	100,00	32,46	100,00	8,63	100,00	13,90
20	99,40	13,64	100,00	32,56	100,00	8,12	100,00	14,05
30	99,43	13,81	100,00	32,66	100,00	8,47	100,00	14,15
45	99,38	13,58	100,00	32,56	100,00	8,78	100,00	13,90
60	99,03	13,98	100,00	32,77	100,00	8,58	100,00	13,85

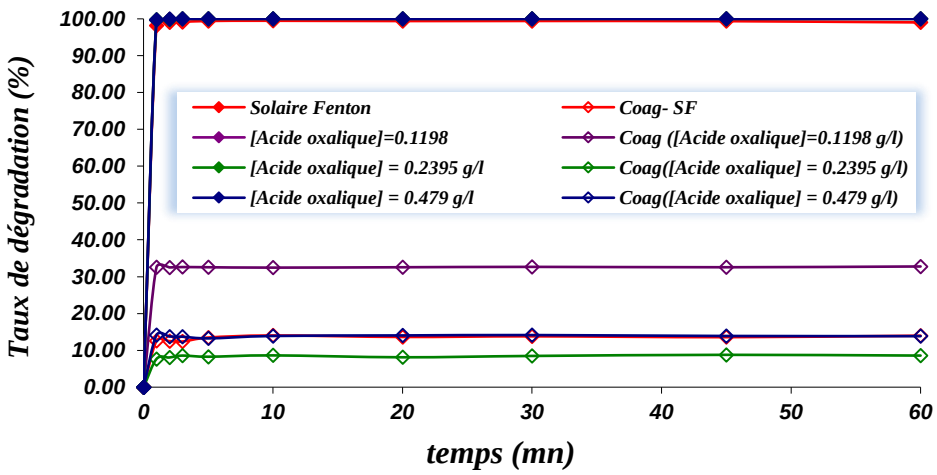
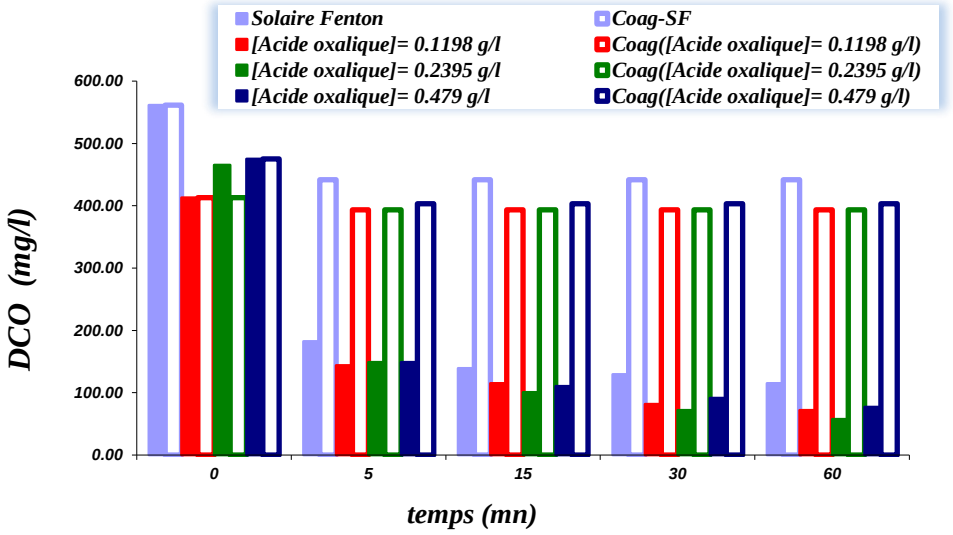


Figure IV.36. Evolution des taux de décoloration de RhB en présence de l'acide oxalique par procédé solaire-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$= 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2,5 mM; pH=3)

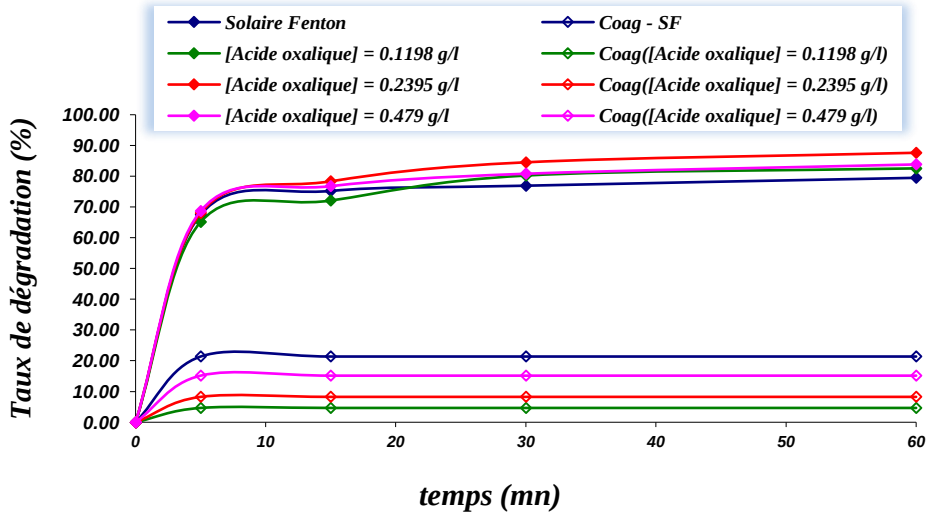
La figure (IV.22.) indique que nous avons obtenu les mêmes résultats que pour le procédé UV/Fenton concernant la décoloration totale, et cela pour les trois concentrations en acide oxalique.

Tableau IV.26. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la cinétique de la dégradation du Rhodamine B par procédé solaire-Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[A.ox] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Solaire-Fenton	0	561,6	0,00	182,40	67,52	139,20	75,21	129,60	79,60	1115,20	79,49
Coagulation		561,6	0,00	441,60	21,37	441,60	21,37	441,60	21,37	441,60	21,37
Solaire-Fenton	0,1189	412,80	0,00	144,00	65,12	115,20	72,09	81,60	80,23	72,00	82,56
Coagulation		412,80	0,00	393,60	4,65	393,60	4,65	393,60	4,65	393,60	4,65
Solaire-Fenton	0,2395	465,6	0,00	148,8	68,04	100,8	78,35	72	84,54	57,6	87,63
Coagulation		465,6	0,00	427,2	8,25	427,2	8,25	427,2	8,25	427,2	8,25
Solaire-Fenton	0,479	475,20	0,00	148,80	68,69	110,40	76,77	91,20	80,81	80,81	83,84
Coagulation		475,20	0,00	403,20	15,15	403,20	15,15	403,20	15,15	403,20	15,15



(A)



(B)

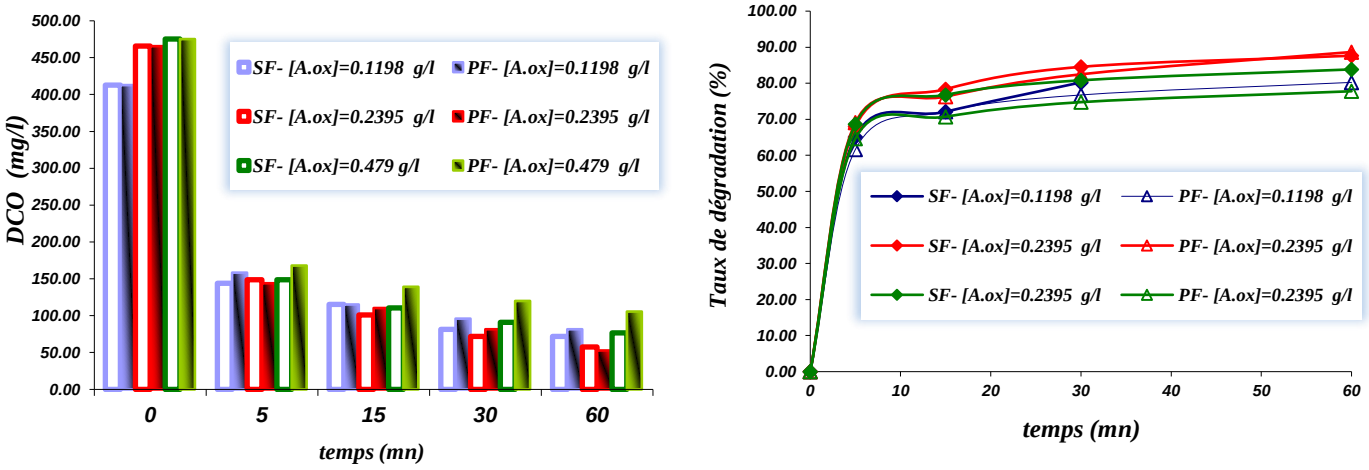
Figure IV.37. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation de RhB par procédé solaire-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2,5 mM; pH=3).**(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

La figure IV.23. montreque le traitement par solaire-Fenton répond d' manière identique que le procédé UV/Fenton. A savoir que la dégradation augmente avec l'addition de l'acide oxalique. Une concentration optimale de 0,239 g/l conduit à un abattement de la DCO de 87,6% et une oxydation effective de 79,4%. La coagulation étant négligeable dans ce traitement comme dans le cas précédent.

IV .2.4.3. Etude comparative de la dégradation du RhB en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique » pour les procédés photo-Fenton et solaire-Fenton

La figure (IV.24) illustre les résultats comparatifs obtenus pour les deux cas de photocatalyse homogène, soit en présence d'UV artificiel ou bien de lumière solaire.

D'après les résultats précédents, on arrive aux mêmes résultats, c.-à-d. 100% de décoloration pour une durée de temps très courte.



(A) **(B)**

Figure IV. 38. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation de RhB par procédé photo-Fenton et solaire-Fenton ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 2.5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

La comparaison des résultats démontre que l'acide oxalique est un promoteur fort pour la dégradation de Rhodamine B par le procédé photo-Fenton et solaire-Fenton. On note également

que la concentration 0,2395 g/l de l'acide oxalique, nous donne une meilleure dégradation par rapport aux autres concentrations pour les deux procédés. On constate un taux de dégradation de 88,66 et 87,63% avec un taux de coagulation de 8,25%. L'oxydation est de 80,41 et 79,38% respectivement pour le procédé photo-Fenton et solaire-Fenton, tandis que nous avons obtenu ?% pour le procédé Fenton classique.

Les résultats sont similaires pour les deux procédés justifie le choix de la lumière solaire dans la dégradation de Rhodamine B avec une économie certaine.

IV.2.5. Dégradation du Rhodamine B par procédé Fenton Like

Ce travail porte sur la dégradation de Rhodamine B par le procédé Fenton Like en remplaçant les ions Fe^{2+} ($FeSO_4$, $7H_2O$) par les ions Fe^{3+} ($FeCl_3$, $6H_2O$). L'objectif de cette étude est de comparer les résultats obtenus par les systèmes $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ (photo-Fenton) et $solaire/Fe^{3+}/H_2O_2$ (solaire-Fenton). La concentration de Fe^{3+} utilisée est la même que pour Fe^{2+} égale à 2,5 mM. Ce choix est justifié par les conditions opératoires que nous voulons identiques (pH =3, $[H_2O_2]_{opt}$ = 7,5 mM, température ambiante, temps de réaction de 60 mn et [acide oxalique] = 0,2395 g/l).

IV .2.5.1.Etude de la cinétique dedécoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé photo-Fenton Like($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$)

Les taux de décoloration et de dégradation sont consignés dans les tableaux IV.22 et IV.23. représentés par les figures (IV.26) et (IV.27). La figure montre une décoloration totale de Rhodamine B, après 60 mn de temps de réaction.

Tableau IV.27. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé photo-Fenton et photo-Fenton Like.

Procédé	Photo-Fenton	Coag-PF	Photo-Fenton Like	Coag-PFL
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	99,57	7,66	94,08	18,07
2	99,77	8,07	97,35	18,94
3	99,90	8,58	98,01	17,71
5	100,00	8,27	98,57	17,87
10	100,00	8,63	99,41	17,61
20	100,00	8,12	99,82	17,87

30	100,00	8,47	99,97	17,87
45	100,00	8,78	100,00	17,61
60	100,00	8,58	100,00	17,66

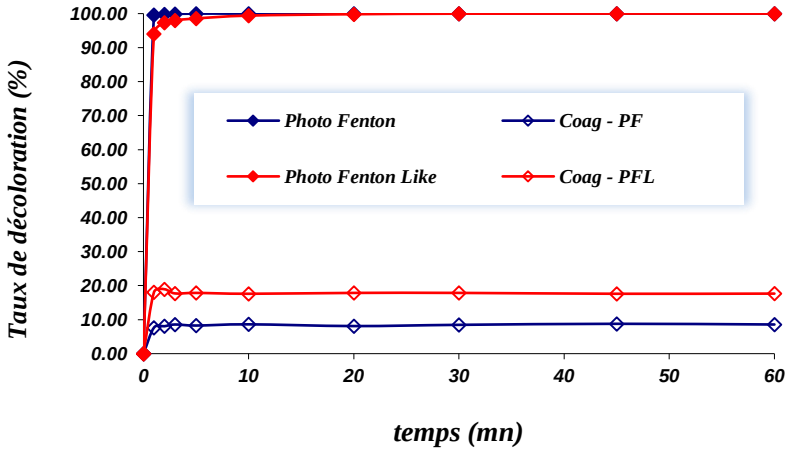
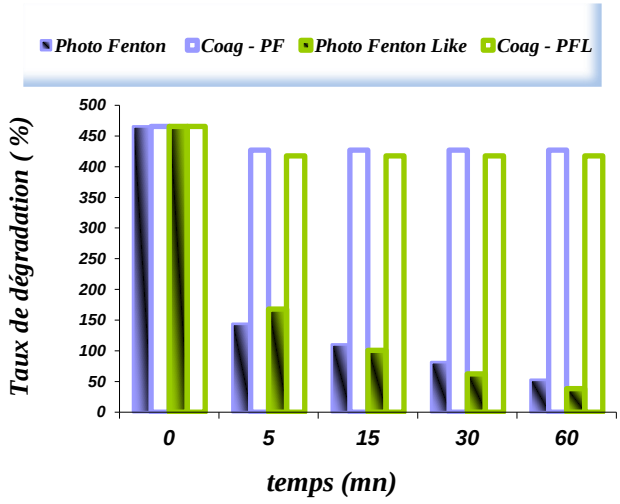
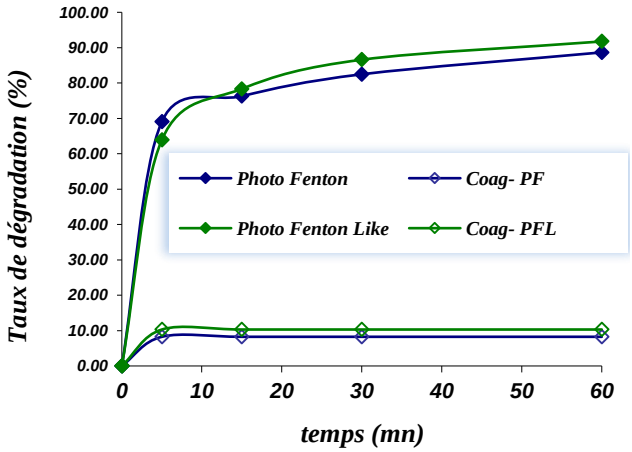


Figure IV.39. Evolution de la décoloration de RhB par procédé photo-Fenton et photo-Fenton Like ([RhB]= 500 µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 7,5 :2,5 mM; [A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3).

Tableau IV.28. Etude cinétique de la dégradation du RhB par procédé photo-Fenton et photo-Fenton Like.

Procédé	Photo Fenton		Coag-PF		Photo Fenton Like		Coag-PFL	
temps (mn)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	465,6	0,00	465,6	0,00	465,6	0,00	465,6	0,00
5	158,4	65,98	144	69,07	168	63,92	417,6	10,31
15	81,6	82,47	110,4	76,29	100,8	78,35	417,6	10,31
30	48	89,69	81,6	82,47	62,4	86,60	417,6	10,31
60	28,8	93,81	52,8	88,66	38,4	91,75	417,6	10,31





(A) **(B)**

Figure IV.40. Evolution de la dégradation de RhB par procédé photo-Fenton et photo-Fenton Like([RhB]=500µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 7,5 :2,5 mM; [A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

La figure IV.27. montre une diminution de de DCO et une augmentation de dégradation en fonction de temps, 168, 100,8, 62,4, et 38,4 mg d'O_2/l de DCO avec des rapports de 63,92 ; 78,35 ; 86,60 et 91,75% pendant les temps suivants : 5, 15, 30 et 60 mn respectivement.

IV 2.5.2. Etude de la cinétique dedécoloration et dégradation de Rhodamine B par procédé solaire-Fenton Like(Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})

Les résultats de décoloration et de dégradation sont regroupés dans les tableaux IV.29. etIV.30. et sont reportés dans les figures (IV.28) et (IV.29).

Tableau IV.31. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé solaire-Fenton et de solaire-Fenton Like.

Procédé	Solaire-Fenton	Coag-SF	Solaire-Fenton Like	Coag-SFL
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)	$R_{déc}$ (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	96,78	7,66	97,17	13,27
2	97,50	8,07	97,88	13,17
3	98,39	8,58	98,62	12,66
5	98,85	8,27	99,46	13,37
10	99,41	8,63	99,77	14,19
20	99,77	8,12	99,87	14,29
30	100,00	8,47	99,90	13,32
45	100,00	8,78	100,00	12,86
60	100,00	8,58	100,00	12,61

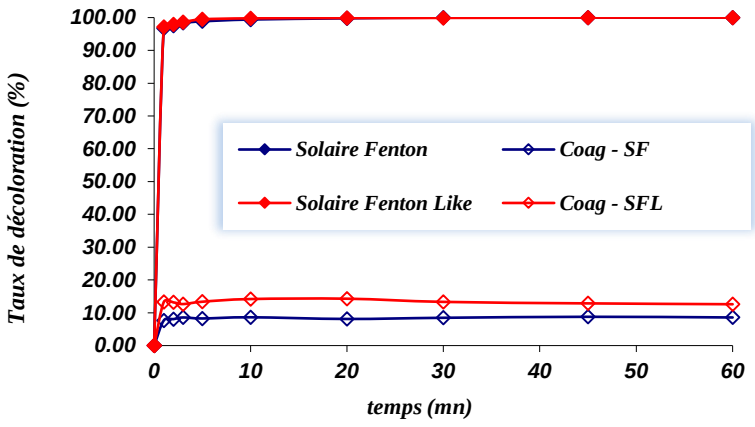
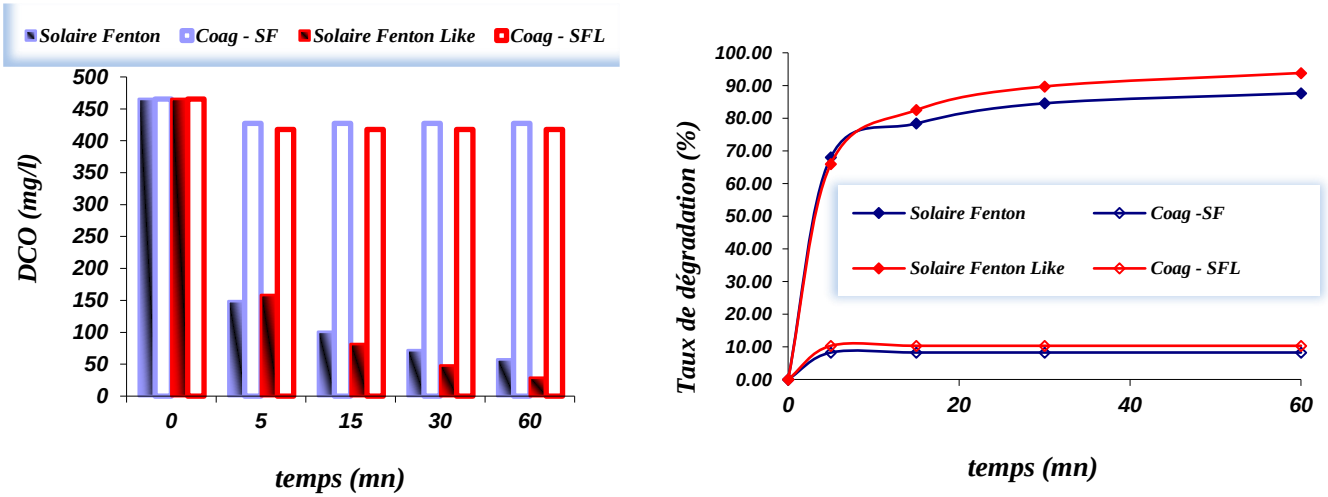


Figure IV.41. Evolution de la décoloration de RhB par procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton Like ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2]/[Fe^{3+}]: 7,5 :2,5 mM;[A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3).

Cette figure montre une augmentation de la décoloration en fonction de temps, après 60 mn de réaction en atteint une décoloration totale.

Tableau IV.32. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton Like.

Procédé	Solaire-Fenton		Coag-SF		Solaire-Fenton Like		Coag-SFL	
temps (mn)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	465,6	0,00	465,6	0,00	465,6	0,00	465,6	0,00
5	148,8	68,04	427,2	8,25	158,4	65,98	417,6	10,31
15	100,8	78,35	427,2	8,25	81,6	82,47	417,6	10,31
30	72	84,54	427,2	8,25	48	89,69	417,6	10,31
60	57,6	87,63	427,2	8,25	28,8	93,81	417,6	10,31



(A) **(B)**

Figure IV.42. Evolution de la dégradation de RhB par procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton Like ([RhB]= 500µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 7,5 :2,5 mM; [A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

Cette figure permet de constater une diminution de la DCO au cours du traitement, puisque la valeur initiale de 561,6 mg d'O2/l passe à 158,4, 81,6, 48, et 28,8 mg d'O_2/l, au bout 5, 15, 30 et 60mn. Ce qui donne les taux respectifs de 65,98 ; 82,74 ; 89,69 et 93,8%.

Selvam et al[23]quiont montrés l'efficacité de ferrioxalate dans la dégradation de réactive orange 4 par procédé photo-Fenton, en utilisant la lumière solaire, avec un taux de décoloration de 85,43% et une dégradation de 60%.

IV .2.5.3.Etude comparative de décoloration de Rh B par procédé de photo-Fentonlike(UV/H_2O_2/Fe^{3+}) et Solaire FentonLike(Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})

La comparaison des deux procédés étudiés à partir les figures IV.30. et IV.31.montre respectivement l'évolution de la décoloration et de la dégradation.

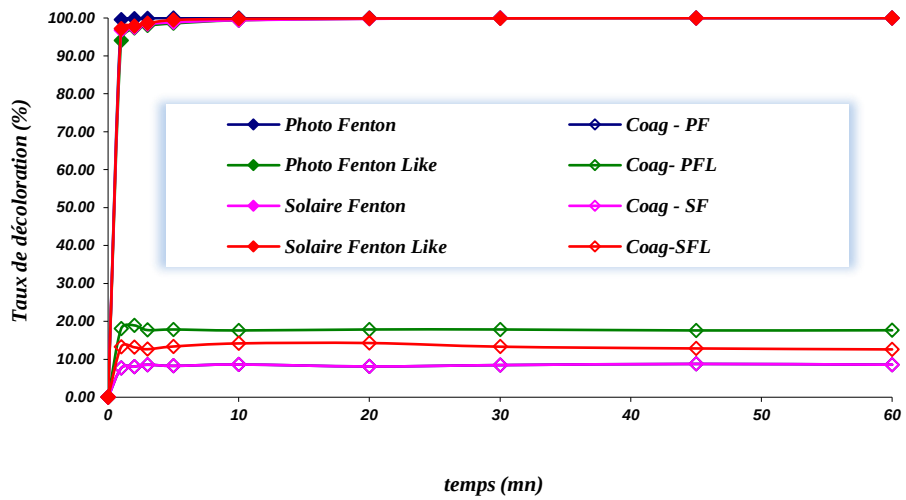
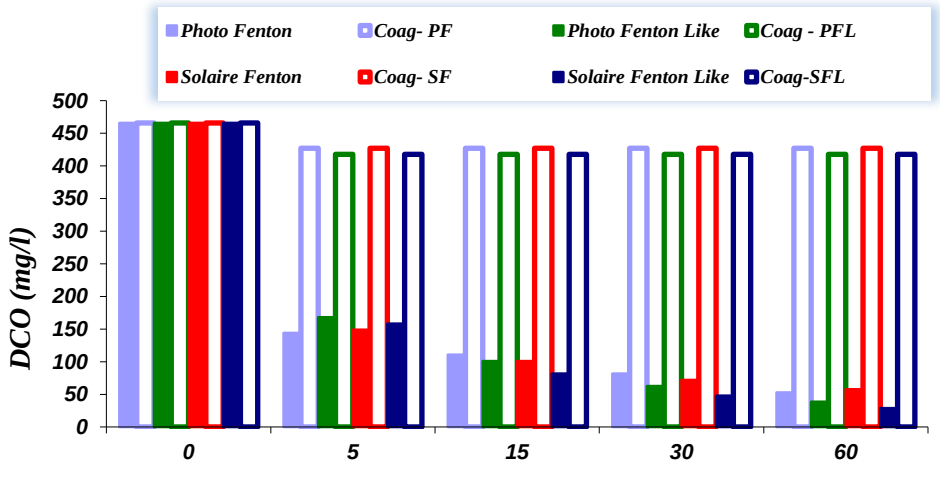
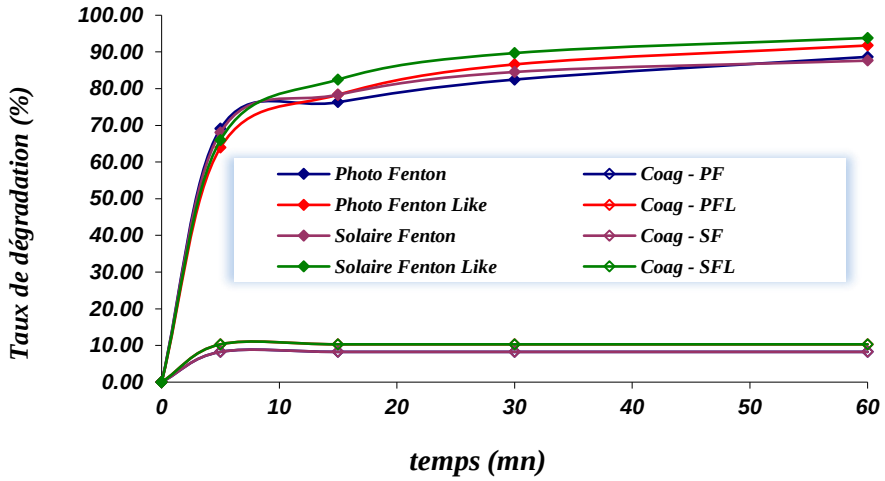


Figure IV.43. Evolution de la décoloration de RhB par procédé solaire ou photo-Fenton et de solaire ou photo Fenton Like ([RhB]= 500 µM; [H_2O_2]/[Fe^{3+}]: 7,5 :2,5 mM; [A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3).

La figure IV.30. n'établit pas de différence entre les deux traitements puisque la décoloration est très rapidement obtenue. Nous allons nous baser sur les résultats de dégradation pour procéder à la comparaison.



(A)



(B)

Figure IV.44. Evolution de la dégradation de RhB par procédé solaire ou photo-Fenton et de solaire ou photo-Fenton Like([RhB]= 500µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 7,5 :2,5 mM; [A. ox] = 0,2395 g/l ; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

D'après cette figure, on conclu que les procédés Fenton Like en présence d'UV ou de lumière solaire sont légèrement plus efficace que les procédés photo-Fenton et solaire-Fenton.

IV .2.5.3.aEffet de composé promoteur (acide oxalique) sur les DCO initiales de la Rhodamine B

Tableau IV.33. Evolution des DCO initiales de la Rhodamine B en fonction de la concentration de l'acide oxalique

[A.ox]	*[A.ox] (g/l)*	*V (ml)*	*DCO(mg/l)*
[A.ox]=[RhB]/5	0.0479	5.6	403.2
[A.ox]=[RhB]/2	0.1198	5.5	412.8
[A.ox]=[RhB]	0.2395	4.95	465.6
[A.ox]=[RhB]*2	0.479	4.85	475.2
[A.ox]=0	0	3.95	561.6

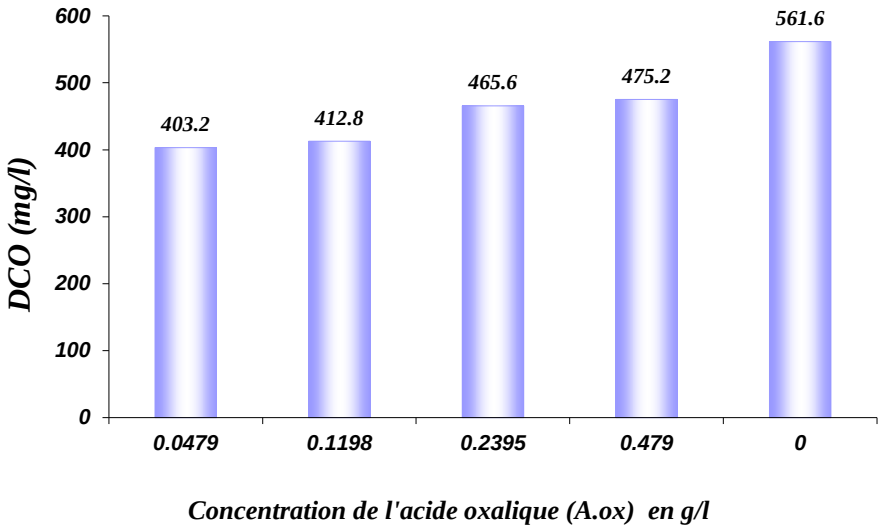


Figure IV.45. Evolution des DCO initiales de la Rhodamine B en fonction de la concentration de l'acide oxalique ([RhB] = 500µM)

D'après les résultats obtenus, on constate qu'avec une faible quantité en acide oxalique, on obtient une diminution de la DCO initiale.

IV.3. Dégradation d'un polluant pharmaceutique :

Certains travaux considèrent le POA comme un moyen de prétraitement en vue d'un traitement biologique. [24-26]

En raison des risques écotoxicologiques des résidus de produits pharmaceutiques dans les eaux de surface, l'application de procédés non biologiques tel que les procédés d'oxydation avancée (POA), ont été de plus en plus employés ces dernières années. [27, 28]

L'efficacité de ces techniques est basée sur la génération des radicaux hydroxyles qui agissent comme un agent oxydant puissant avec une forte réactivité et une faible sélectivité pour les composés organiques dissous. [29, 30]

Parmi les POA qui peuvent être utilisé pour dégrader les polluants : le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ou Fenton like (Fe^{3+}/ H_2O_2) ont été jugées comme efficaces pour l'élimination de ces composés principalement en solutions aqueuses.[31-33]

Nous avons dans une première partie de ce travail présenté la dégradation d'un colorant, Rhodamine B. Nous poursuivons nos expérimentations sur un autre type de polluant, à savoir une substance pharmaceutique, l'Ampicilline. Nous avons suivi le même protocole expérimental que pour le traitement du colorant et avons appliqué le procédé Fenton, photo-Fenton (UV et lumière solaire). Comme pour le colorant, l'optimisation des réactifs H_2O_2 et Fe^{2+} a été effectuée, de même que l'étude de l'influence de Scavengers et promoteurs.

IV.3.1.Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement de l'Ampicilline

IV.3.1.a. Optimisation des ions ferreux

Pour obtenir la concentration optimale en ions ferreux, nous avons varié la concentration de Fe^{2+}de 1 à 10 mM en fixant la concentration de H_2O_2 à 19,2 mM qui est la valeur stœchiométrique

La concentration stœchiométrique du H_2O_2 a été calculée selon la réaction suivante :

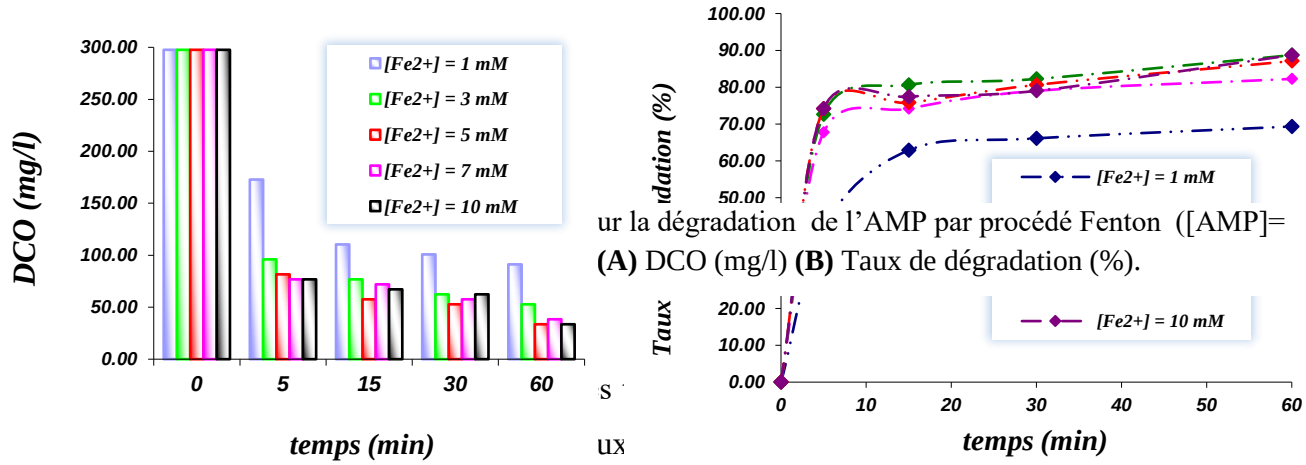
$$C_{16}H_{19}N_3O_4S + 48H_2O_2 \rightarrow 16CO_2 + 3NO^-_3 + SO_4^{2-} + 5H^+ + 55H_2O$$

Nos expériences ont été réalisées à température ambiante et un temps de réaction allant jusqu'à 60 minutes. Le pH de la solution a été maintenu à 3 pour générer la maximum quantité de radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$ pour oxyder les composes organiques.[34-44]

Les valeurs de la DCO et des taux de dégradation obtenus sont reportés dans le tableau IV.26. et illustrés dans la figure (IV.32.).

Tableau IV.34. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur l'abattement de la DCO par procédé Fenton

[Fe^{2+}](mM)	1		3		5		7		10	
temps (mn)	DCO (mg/l)	Rdég(%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)
0	297,60	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00
5	172,80	41,94	96	67,74	81,6	72,58	76,8	74,19	76,8	74,19
15	110,40	62,90	76,8	74,19	57,6	80,65	72	75,81	67,2	77,42
30	100,80	66,13	62,4	79,03	52,8	82,26	57,6	80,65	62,4	79,03
60	91,20	69,35	52,8	82,26	33,6	88,71	38,4	87,10	33,6	88,71



ur la dégradation de l'AMP par procédé Fenton ([AMP]= **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

de traitement et les valeurs sont maximales pour une valeur optimale de 5 mM.Au delà de cette valeur, la dégradation diminue. La valeur initiale de la DCO de 297,6 mg/d'O_2/l passe à 172,80, 52,8, 33,6, 38,4 mg/d'O_2/l pour les concentrations 1, 3, 5 et 7 mM de Fe^{2+}, les taux de dégradation correspondants sont de 41,94, 82,26, 88,71 et 87,10% respectivement. A la concentration optimale en fer, le taux de dégradation de l'Ampicilline est de 88,71%.

IV.3.1.b. Optimisation du H_2O_2

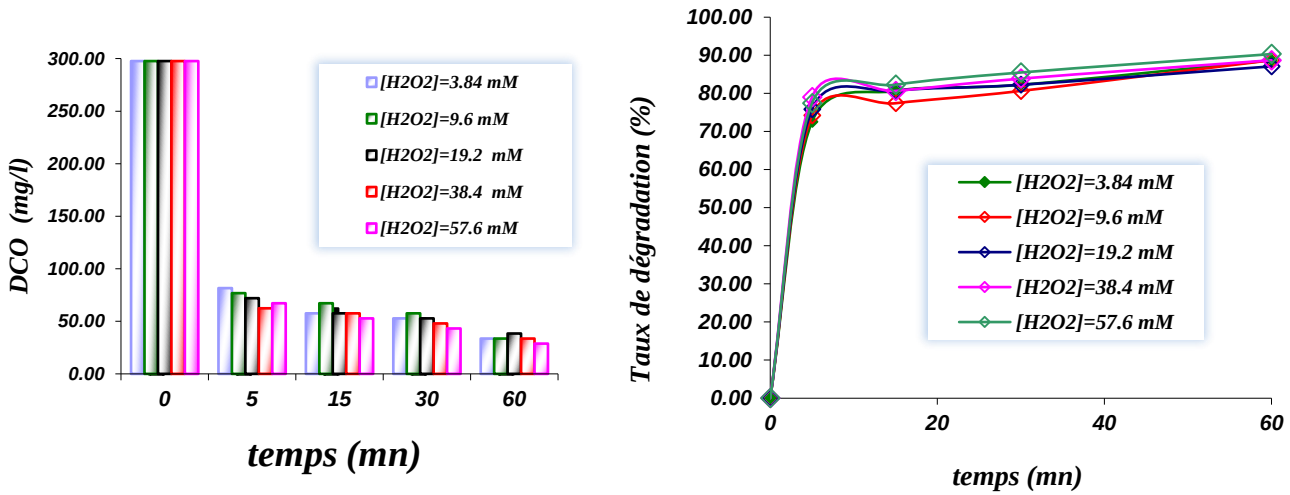
Pour obtenir la valeur optimale de H_2O_2, nous avons fixé la concentration du Fer à sa valeur optimale de 5mM, en variant les concentrations de H_2O_2 de 3,84 à 57,6mM.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.27. et sont représentés dans la figure (IV.33.) qui montre l'évolution de la DCO et du taux de dégradation en fonction de temps.

Tableau 35. I Influence de la concentration de H_2O_2 sur l'abattement de DCO d'AMP par procédé Fenton

[H_2O_2](mM)	3,84		9,6		19,2		38,4		57,6	
temps (mn)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)
0	297,60	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00
5	81,60	72,58	76,8	74,19	72	75,81	62,4	79,03	67,2	77,42
15	57,60	80,65	67,2	77,42	57,6	80,65	57,6	80,65	52,8	82,26
30	52,80	82,26	57,6	80,65	52,8	82,26	48	83,87	43,2	85,48

60	33,60	88,71	33,6	88,71	38,4	87,10	33,6	88,71	28,8	90,32



(A) **(B)**

Figure IV.47. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de l'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; [Fe^{2+}] = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

La figure indique une diminution de DCO et une augmentation du taux de dégradation en fonction de la concentration de H_2O_2. Après 60 minutes de réaction on arrive à des taux de 88,71, 87,10, 90,32% de dégradation pour les concentrations de 3,84, 9,6, 19,2, 38,4 et 57,6mM. Ces valeurs sont du même ordre, néanmoins nous avons choisi, la concentration maximale pour disposer suffisamment de H_2O_2. Les valeurs optimales des concentrations des réactifs sont : $[H_2O_2]_{opt}$ = 57,6mM, et [Fe^{2+}] = 5mM correspondant à un rapport [H_2O_2] :[Fe^{2+}] = 57,6 :5 = 11.

Des résultats identiques ont été obtenu par Emad et Malay[45], ils ont trouvé un rapport optimale de H_2O_2, Fe^{2+} = 10 tel que [H_2O_2]= 46,87mM et [Fe^{2+}]= 4,687mM. Pour une concentration initiale de 16,25mM d'une eau usée constituée de substances pharmaceutiques suivantes : Amoxicilline, Ampicilline et Cloxacilline.

De même pour Oscar et al[46]qui ont trouvé une concentration optimale de fer de 87µM et de H_2O_2 égale à 373 µM avec un rapport de 4, pour traiter une solution d'Ampicilline de concentration égale à 20 mg/l.

IV.3.1.c. Etude de la coagulation

L'ampicilline de DCO initial 297,6 mg/l a été mélangé aux différentes concentrations en Fe^{2+} considéré comme coagulant, afin de déterminer le taux de coagulation pour chaque cas. Nous

avons suivi la même démarche que précédemment, à l'exception du peroxyde d'hydrogène qui n'est pas ajouté à la solution à traiter.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous et exprimés par la figure IV .34.

Tableau IV.36. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de dégradationde l'Ampicilline

$[Fe^{2+}]$ (mM)	1	2.5	5	7.5	10	20
DCO_{coag}	211,2	201,6	196,8	182,4	187,2	158,4
R_{coag} (%)	29,03	32,26	33,87	38,71	37,10	46,77
DCO_{Fen}	110,4	76,8	57,6	62,4	67,2	62,4
R_{Fen} (%)	62,90	74,19	80,65	79,03	77,42	79,03

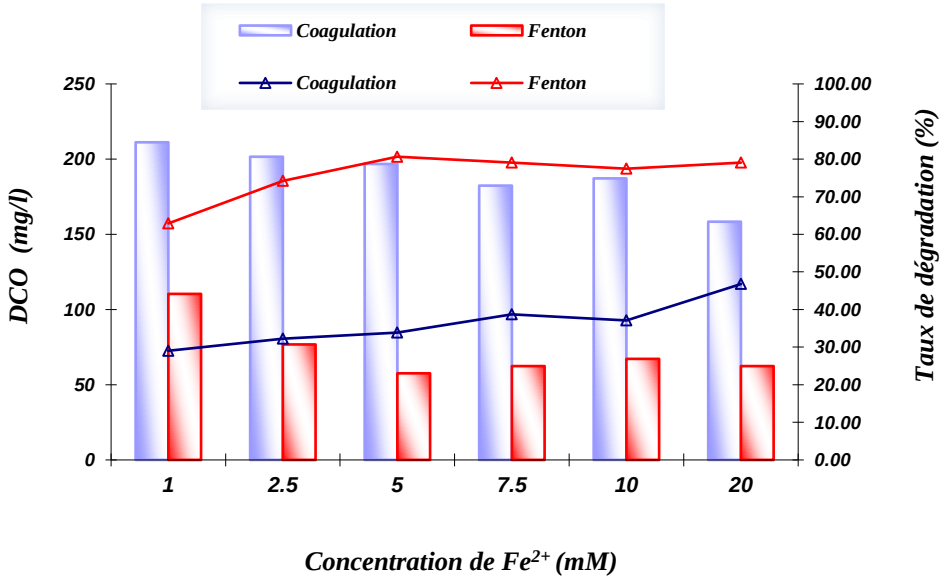


Figure IV.48. Comparaison entre procédé Fenton et coagulation par Fe^{2+} pour la dégradation de l'AMP

Les résultats montrent qu'il y a une relation de proportionnalité entre la concentration de coagulant et les taux d'abattements de la DCO. Pour une concentration maximale en fer de 20mM, le taux de dégradation de la DCO est de 46,77%.

La DCO initiale chute de 297,6 mg/l à 211,2 ; 201,6 ; 196,8 ; 182,4 ; 187,4 et 158,4 pour les concentrations en Fe^{2+} de 1 ; 1,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 20 mM, ce qui implique que les matières organiques présentent dans le rejet d'ampicilline favorisent la coagulation.[47]

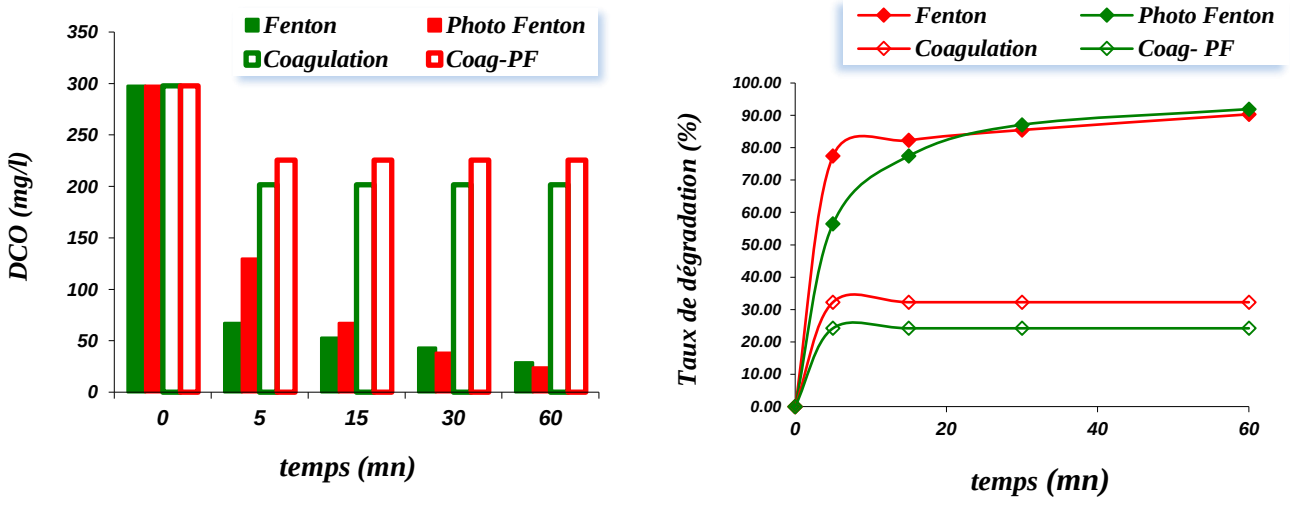
IV .3.2. Dégradation photochimiques de l'Ampicilline

IV .3.2.1. Etude de la cinétique de la dégradation d'AMP par procédé dephoto-Fenton ($UV/H_2O_2/ Fe^{2+}$)

Les conditions initiales demeurent inchangé ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ = 57,6/5mM, pH=3, temps de réaction 60 mn) mais nous avons utilisé une lampe UV émettant à 254 nm. Les résultats sont classés dans le tableau IV.29. La figure IV.35 montre l'évolution de la dégradation de l'Ampicilline par procédé photo-Fenton.

Tableau IV.37. Etude cinétique de la dégradation d'ampicilline par procédé Fenton et photo-Fenton.

Procédé	Coagulation		Fenton		Coag -PF		Photo-Fenton	
temps (mn)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)	DCO (mg/l)	Rdég (%)
0	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00
5	201,6	32,26	67,2	77,42	225,6	24,19	129,6	56,45
15	201,6	32,26	52,8	82,26	225,6	24,19	67,2	77,42
30	201,6	32,26	43,2	85,48	225,6	24,19	38,4	87,10
60	201,6	32,26	28,8	90,32	225,6	24,19	24	91,94



(A) **(B)**

Figure IV.49. Etude cinétique de la dégradation d'AMP par procédé Photo-Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

D'après cette figure, on remarque que le procédé photo-Fenton conduit à des taux de dégradation intéressants. On constate une diminution de la DCO de 297,6 à 24 et 28,8 mg d'O_2 /l respectivement pour le procédé photo-Fenton et Fenton. Les taux de dégradation respectifs sont de 91,94 et 90,32%, tandis que ceux de la coagulation sont de 24,19 et 32,16% On aboutis à une oxydation effective de 67,74% d'oxydation pour le procédé de photo Fenton et 58,06% d'oxydation pour le procédé Fenton.

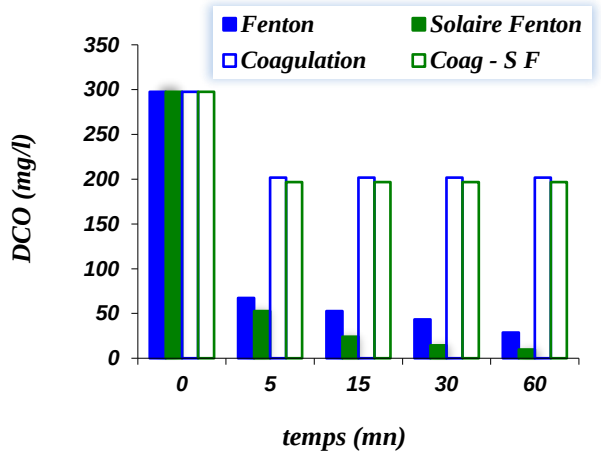
Ces résultats montrent l'efficacité du procédé photo-Fenton dans le traitement de polluant pharmaceutique et qui sont confirmés par les études deJosé et al[48] qui ont trouvé un pourcentage de dégradation de 47% pour un rejet pharmaceutique.

IV .3.2.2. Etude de la cinétique de la dégradation d'AMP par procédé Solaire-Fenton (Lumière solaire/ H_2O_2/ Fe^{2+})

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.30. La figure IV.36. représentel'évolution de dégradation d'ampicilline en fonction de temps par procédé de solaire-Fenton.

Tableau IV.38. Etude cinétique de la dégradation d'ampicilline par procédé Fenton et solaire-Fenton.

Procédés	Coagulation		Fenton		Coag-SF		Solaire-Fenton	
temps (mn)	DCO(mg/l)	Rdég (%)	DCO(mg/l)	Rdég (%)	DCO(mg/l)	Rdég (%)	DCO(mg/l)	Rdég (%)
0	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00	297,6	0,00
5	201,6	32,26	67,2	77,42	196,8	33,87	52,8	82,26
15	201,6	32,26	52,8	82,26	196,8	33,87	24	91,94
30	201,6	32,26	43,2	85,48	196,8	33,87	14,4	95,16
60	201,6	32,26	28,8	90,32	196,8	33,87	9,6	96,77



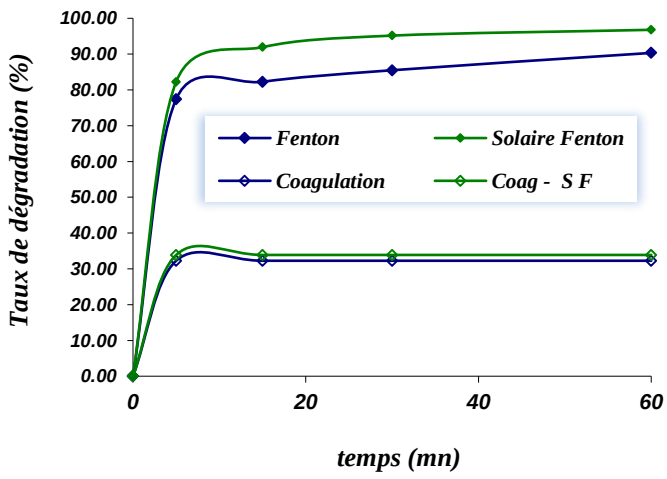
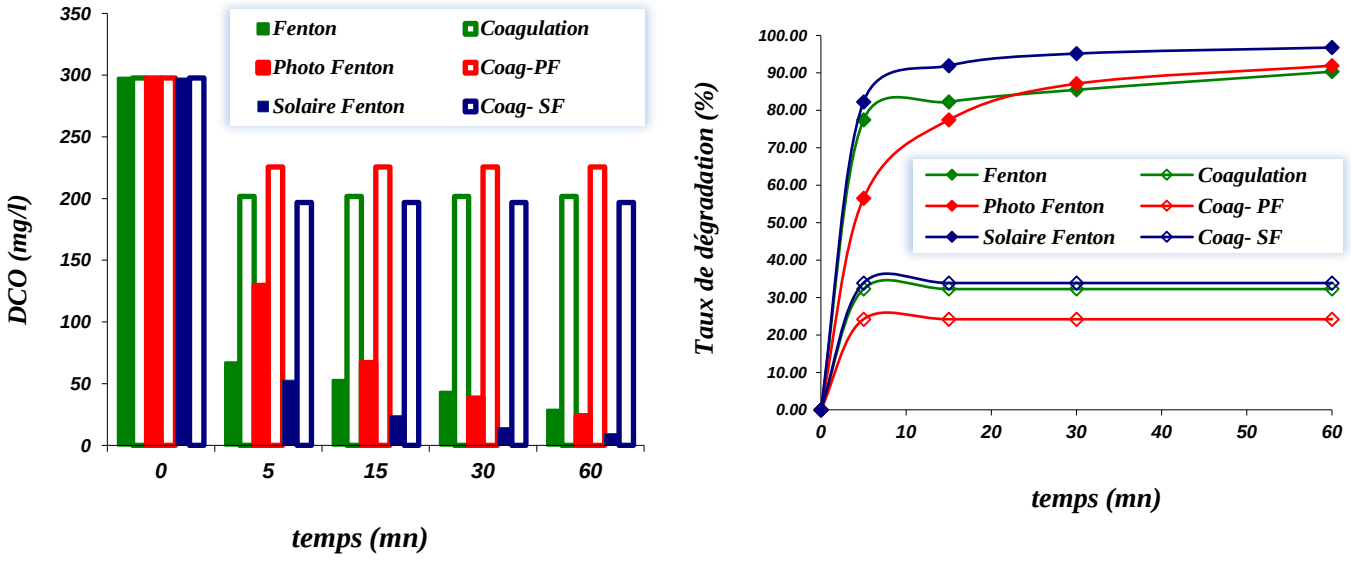


Figure IV.50. Etude cinétique de la dégradation d'AMP par procédé Solaire-Fenton ([AMP]= 400 µM; [H_2O_2] = 57,6 mM ; [Fe^{2+}] = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%).

La figure IV.36. montre que la dégradation a été légèrement améliorée comparée à celle obtenue par le procédé Fenton. Un maximum de dégradation de 96,77% et un taux d'oxydation de 62,90% ont été obtenus.

IV .3.2.3. Etude comparative entre la dégradation d'AMP par les procédé photo-Fenton et Solaire-Fenton

La figure ci-dessous montre l'efficacité de la dégradation de l'Ampicilline par les procédés d'oxydation avancée photochimique. Quelque soit la nature de l'irradiation, artificielle ou solaire, le procédé est satisfaisant, bien que le système Fe^{2+}/H_2O_2/solaire ait donné un maximum de dégradation de près de 97%.



(A) **(B)**

Figure IV.51. Etude cinétique de la dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton et Solaire-Fenton ([AMP]= 400 µM; [H_2O_2] = 57,6 mM ; [Fe^{2+}] = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation (%)

IV.3.3. Dégradation de l'Ampicilline en présence de scavenger de radicaux OH˙

IV.3.3.1. Dégradation de l'AMPen présence d'Urée par procédé de Fenton

Les figures (IV .38.) et (IV.39.) représentent l'évolution de la DCO de l'Ampicilline en présence d'urée. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.31.

Tableau IV.39. Effet de la concentration de l'Urée la dégradation de l'Ampicilline par procédé Fenton.

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[Urée] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)
Fenton	0	297,6	0,00	67,2	77,42	52,8	82,26	43,2	85,48	28,8	90,32
Coagulation		297,6	0,00	201,6	32,26	201,6	32,26	201,6	32,26	201,6	32,26
Fenton	0,6988	331,2	0,00	163,2	50,72	115,2	65,22	81,6	75,36	86,4	73,91
Coagulation		331,2	0,00	225,6	31,88	225,6	31,88	225,6	31,88	225,6	31,88
Fenton	1,3976	360	0,00	196,8	45,33	148,8	58,67	134,4	62,67	115,2	68,00
Coagulation		360	0,00	216	40,00	216	40,00	216	40,00	216	40,00

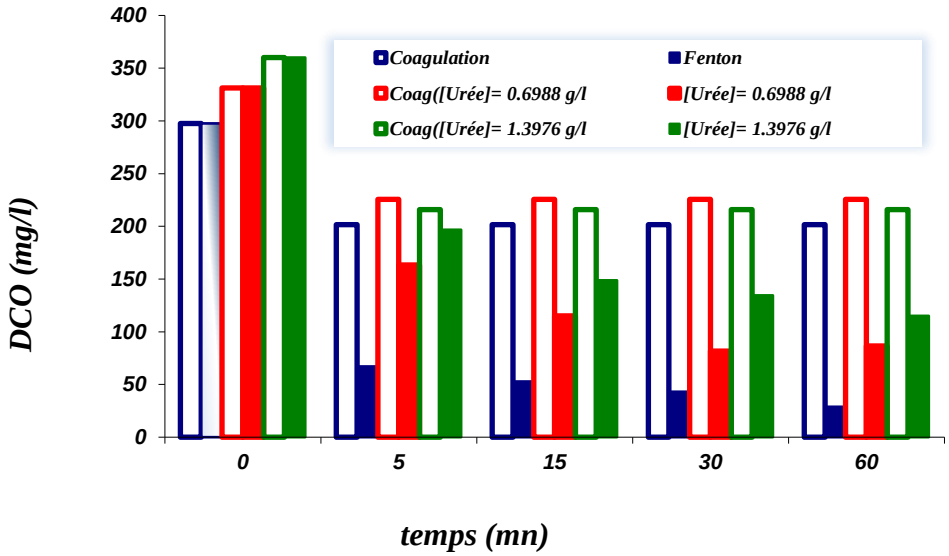


Figure IV. 52. Effet de la concentration d'Urée sur l'abattement de DCO d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3)

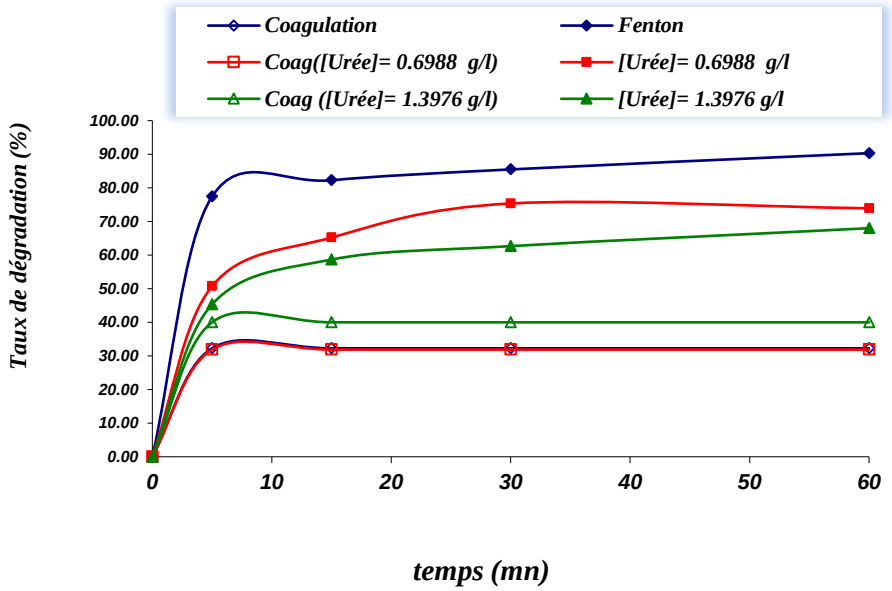


Figure IV.53. Effet de la concentration d'Urée sur la dégradation d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; [H_2O_2] = 57,6 mM ; [Fe^{2+}] = 5 mM; pH=3)

On remarque une dégradation de l'ampicilline nettement inférieure en présence de l'urée. Plus la quantité d'urée augmente, plus la dégradation est ralentie, les DCO varient de 297,6 mg d'O_2/l à 28,8 mg d'O_2/l en absence d'urée et de 331,2 mg d'O_2/l à 86,4 mg d'O_2/l en présence de 0,6988 mg/l et de 360 mgd'O_2/l à 115,2 mg d'O_2/l pour 1,3976mg/lLes taux de dégradation diminuent avec l'augmentation de la concentration d'urée aboutissant à des taux d'oxydation de 58,06% à 42,03% 28% respectivement, en faisant abstraction de la coagulation. On conclu que l'urée est un Scavenger de radicaux hydroxyles qui inhibe la dégradation d'ampicilline.

Nos résultats sont en accord avec Suengho et al[16]qui ont montré l'effet inhibiteur de thio-urée sur la dégradation de céfaclore qui est un antibiotique et de même structure que la Pénicilline.

IV .3.3.2. Dégradation de l'AMP en présence de Tert-butanol par procédé Fenton

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.32.et représenté graphiquement dans les figures (IV.40.) et (IV.41.).

Tableau IV.40. Effet de la concentration de Tert-butanol la dégradation d'Ampicilline par procédé Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[Tert-B] (M)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Fenton	0	297,6	0,00	67,2	77,42	52,8	82,26	43,2	85,48	28,8	90,32
Coagulation		297,6	0,00	201,6	32,26	201,6	32,26	201,6	32,26	201,6	32,26
Fenton	0,002	1056	0,00	940,8	10,91	787,2	25,45	768	27,27	748,8	29,09
Coagulation		1056	0,00	998,4	5,45	998,4	5,45	998,4	5,45	998,4	5,45
Fenton	0,04	1113,6	0,00	1017,6	8,62	921,6	17,24	902,4	18,97	883,2	20,69
Coagulation		1113,6	0,00	1075,2	3,45	1075,2	3,45	1075,2	3,45	1075,2	3,45

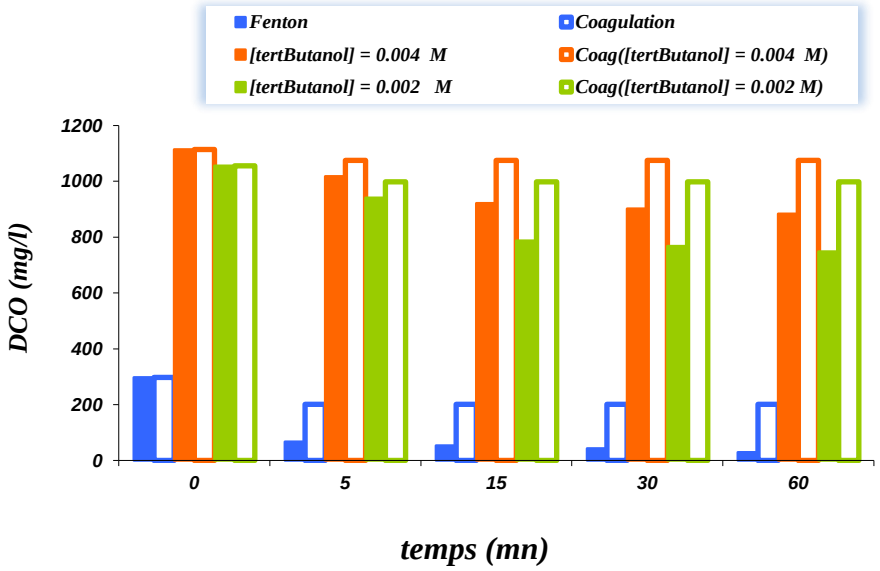


Figure IV.54. Effet de la concentration de Tert-butanol sur l'abattement DCO d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3)

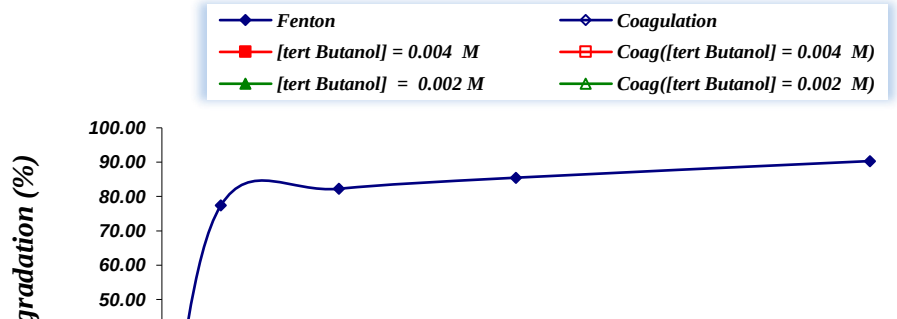


Figure IV.55. Effet de la concentration de Tert-butanol sur la dégradation d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; [H_2O_2] = 57,6 mM ; [Fe^{2+}] = 5 mM; pH=3)

Les figures IV.40. et IV.41 montrent un abattement de la DCO très important, en fonction de l'augmentation de la concentration du Tert-butanol. Les DCO diminuent de 297,6 à 28,8 ; de 1056 à 748,8 et de 1113,6 à 883,2 pour les concentrations en Tert-butanol suivantes : 0,002 et 0,004 mM. Après 60 minutes de traitement, on obtient les taux de dégradation suivants : 99,32 ; 29,09 ; 20,69% dont les taux de coagulation respectifs sont de 32,26 ; 5,45 et 3,45%. On aboutit à des taux d'oxydation de 58,06 ; 23,64 et 17,24% pour les concentrations en scavenger de 0 ; 0,002 et 0,004mM. Les résultats confirment l'effet inhibiteur du Tert-butanol vis-à-vis d'un polluant organique de type pharmaceutique.

IV .3.3.3. Etude comparative de la dégradation d'AMP en présence d'Urée et de Tert-butanol par procédé Fenton

Les figures ci-dessous facilitent la comparaison des résultats obtenus pour les deux inhibiteurs, l'urée et le Tert-butanol. On constate que ce sont des scavengers puissants entrainant une diminution de la dégradation de l'Ampicilline. Notons que le Tert-butanol est un inhibiteur plus fort que l'urée.

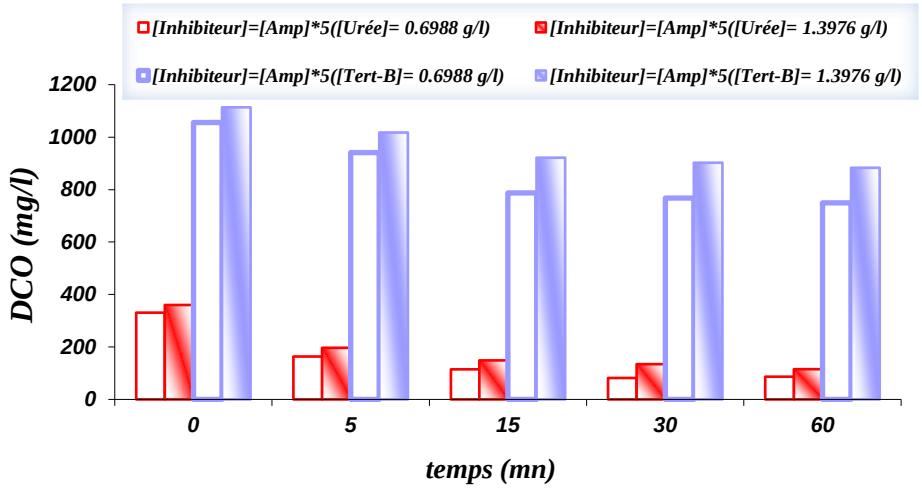


Figure IV.56. Effet des composés inhibiteurs sur la dégradation d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3).

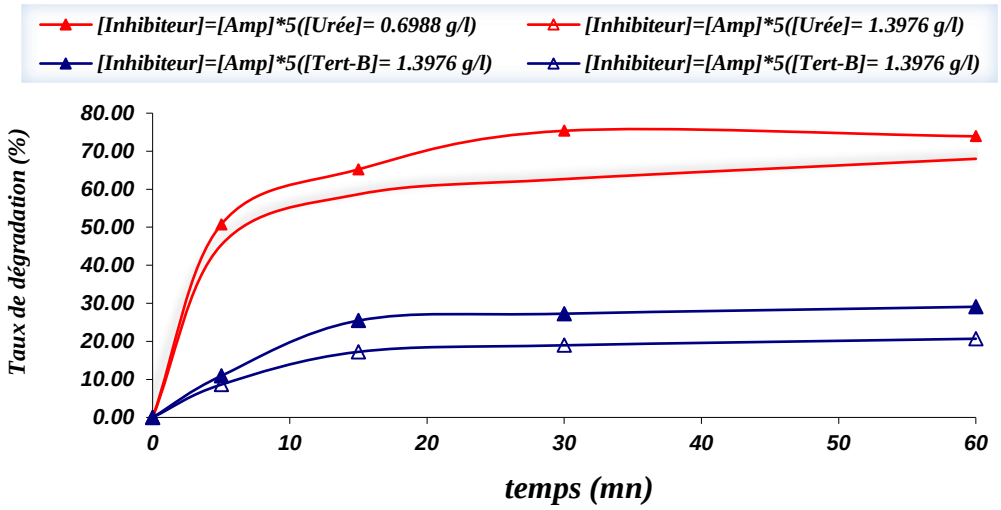


Figure IV.57. Effet des composés inhibiteurs sur la dégradation d'AMP par procédé Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3).

IV .3.4. Dégradation de l'Ampicilline en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique »

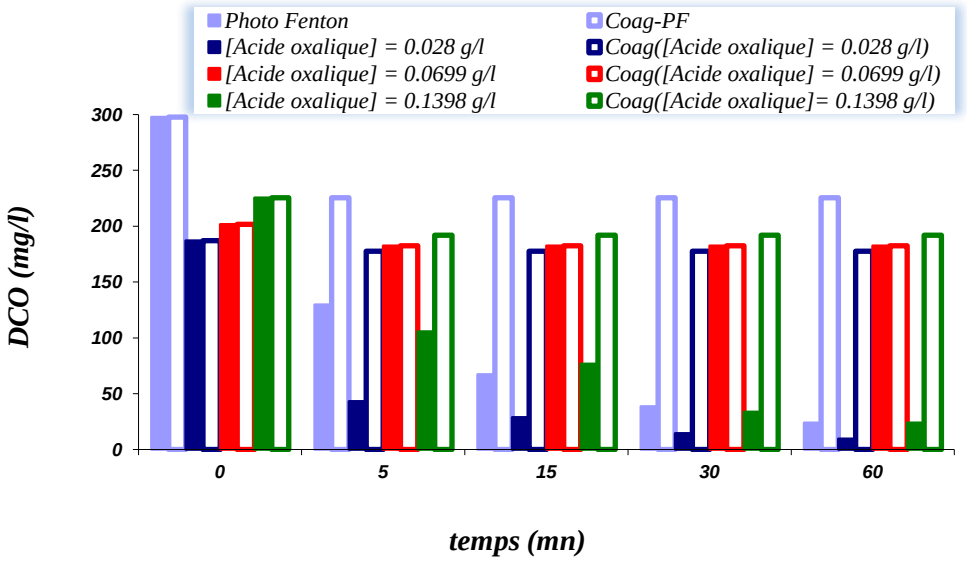
La dégradation de l'Ampicilline a été étudiée comme pour le colorant en présence de trois concentrations en acide oxalique 0,028, 0,0699 et 0,1398 g/l. La mesure de la DCO a permis de suivre le traitement basé sur l'effet des réactifs de Fenton, de l'acide oxalique et de la lumière soit des UV ou solaire. Les conditions opératoires sont similaires à celles des autres traitements (H_2O_2/Fe^{2+} :57,6 : 5; pH=3 ; 60mn de temps de réaction)

IV .3.4.1. Dégradation de l'AMP en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique » procédé photo-Fenton

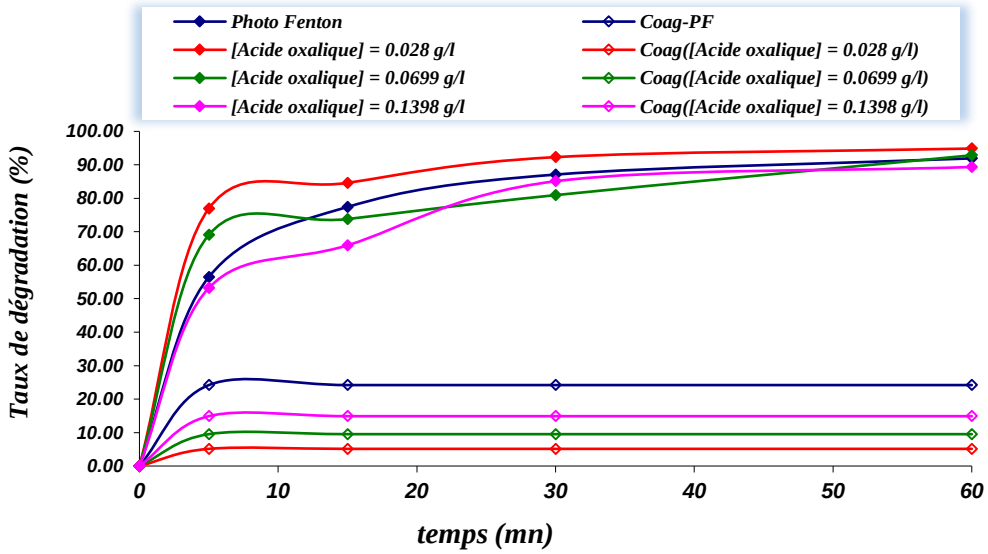
Les résultats obtenus sont classés dans le tableau IV.33. et sont illustrés par la figure IV.44.

Tableau IV.41. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la dégradation d'ampicilline par procédé photo-Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[A.ox] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Photo-Fenton	0	297,6	0,00	129,6	56,45	67,2	77,42	38,4	87,10	24	91,94
Coagulation		297,6	0,00	225,6	24,19	225,6	24,19	225,6	24,19	225,6	24,19
Photo-Fenton	0,028	187,2	0,00	43,2	76,92	28,8	84,62	14,4	92,81	9,6	94,87
Coagulation		187,2	0,00	117,6	5,13	117,6	5,13	117,6	5,13	117,6	5,13
Photo-Fenton	0,0699	201,6	0,00	62,4	69,05	52,8	73,81	38,4	80,95	14,4	92,86
Coagulation		201,6	0,00	182,4	9,52	182,4	9,52	182,4	9,52	182,4	9,52
Photo-Fenton	0,1398	225,6	0,00	105,6	53,19	76,8	65,96	33,6	85,11	24	89,36
Coagulation		225,6	0,00	192	14,89	192	14,89	192	14,89	192	14,89



(A)



(B)

Figure IV. 58. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton ([AMP] =400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

Dans cette figure, on remarque que l'addition de l'acide oxalique améliore nettement l'efficacité de système photo-Fenton grâce à l'action de l'ion oxalate. Le complexe ferrioxalate formé à la concentration optimale en acide oxalique de 0,028 g/l à permis d'atteindre un taux de dégradation de 94,95%. A ce taux est associée une faible coagulation dont le taux est de 5,13% donnant une oxydation effective de 89,82%.

IV .3.4.2. Dégradation de l'AMP en présence d'un composé promoteur «Acide oxalique » procédé solaire-Fenton

Les résultats sont reportés dans les tableaux IV.34 et sont représentés dans les figures IV.45 et IV.46. donnant les taux de la dégradation d'AMP.

Tableau IV.42. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la dégradation d'ampicilline par procédé solaire-Fenton

temps (mn)		0		5		15		30		60	
Procédé	[A.ox] (g/l)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
Solaire-Fenton	0	297,6	0,00	52,8	82,26	24	91,94	14,4	95,16	9,6	96,77
Coagulation		297,6	0,00	196,8	33,87	196,8	33,87	196,8	33,87	196,8	33,87
Solaire-Fenton	0,028	187,2	0,00	43,2	76,92	24	87,18	19,2	89,74	4,8	97,44
Coagulation		187,2	0,00	177,6	5,13	177,6	5,13	177,6	5,13	177,6	5,13
Solaire-Fenton	0,0699	201,6	0,00	57,6	71,43	33,6	83,33	24	88,10	14,4	92,86
Coagulation		201,6	0,00	182,4	9,52	182,4	9,52	182,4	9,52	182,4	9,52
Solaire-Fenton	0,1398	225,6	0,00	62,4	72,34	38,4	82,98	84	89,36	19,2	91,49
Coagulation		225,6	0,00	192	14,89	192	14,89	192	14,89	192	14,89

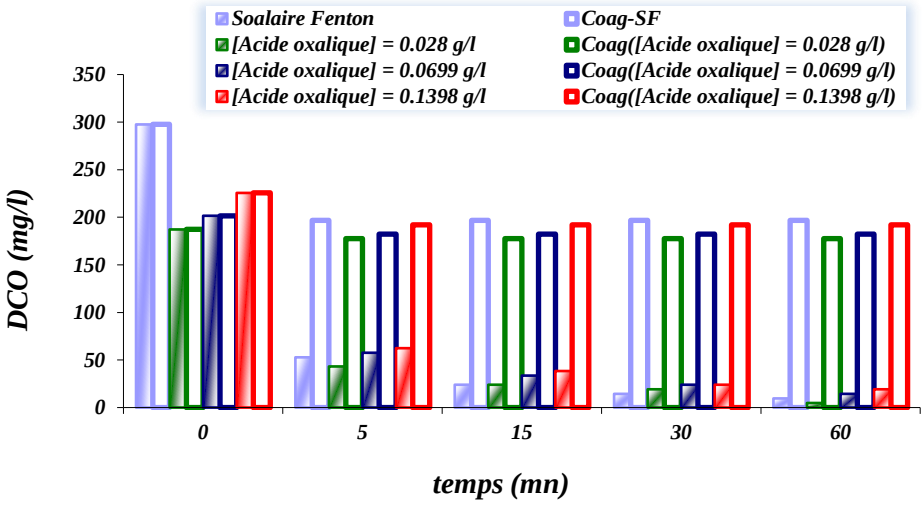


Figure IV.59 Effet de la concentration du l'acide oxalique sur l'abattement de DCO d'AMP par procédé solaire-Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3).

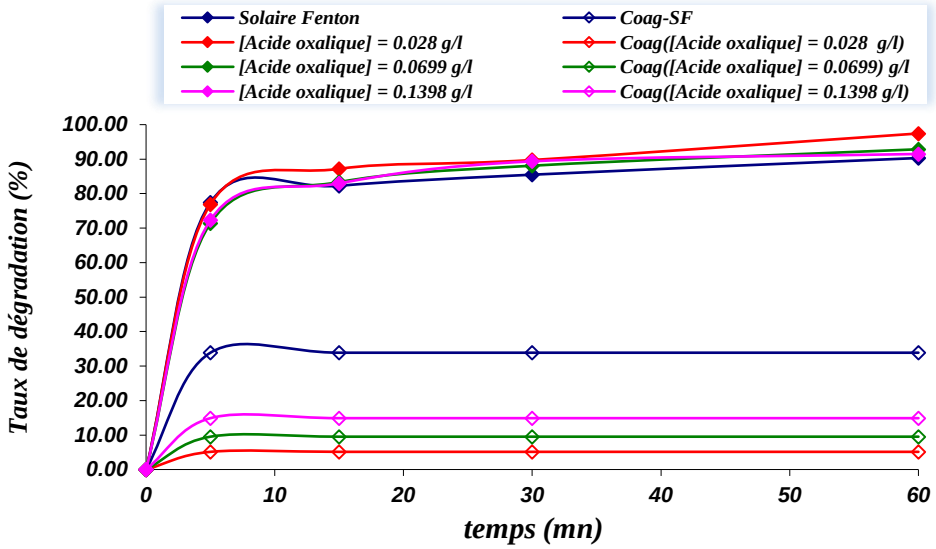
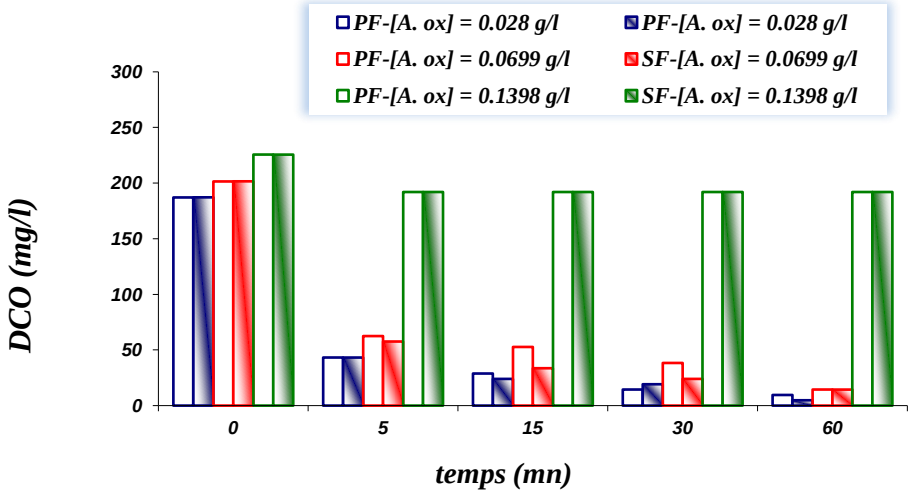


Figure IV.60. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation d'AMP par procédé solaire-Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6 mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3).

Les figures IV.45. IV.46. montrent l'évolution en présence de l'acide oxalique. un maximum de dégradation a été atteint avec 0,028g/l d'acide oxalique, ce taux est de 87,63% correspondant à 79,38% d'oxydation.

IV .3.4.3. Etude comparative de la dégradation d'AMP en présence d'un composé promoteur « Acide oxalique » pour les procédés photo-Fenton et solaire-Fenton

La figure (IV.47) illustre les résultats obtenus par les deux procédés H_2O_2/Fe^{2+}/UV et H_2O_2/Fe^{2+}/solaire. Comme pour l'ensemble des traitements, la décoloration est quasiment totale dans les premières minutes de traitement.



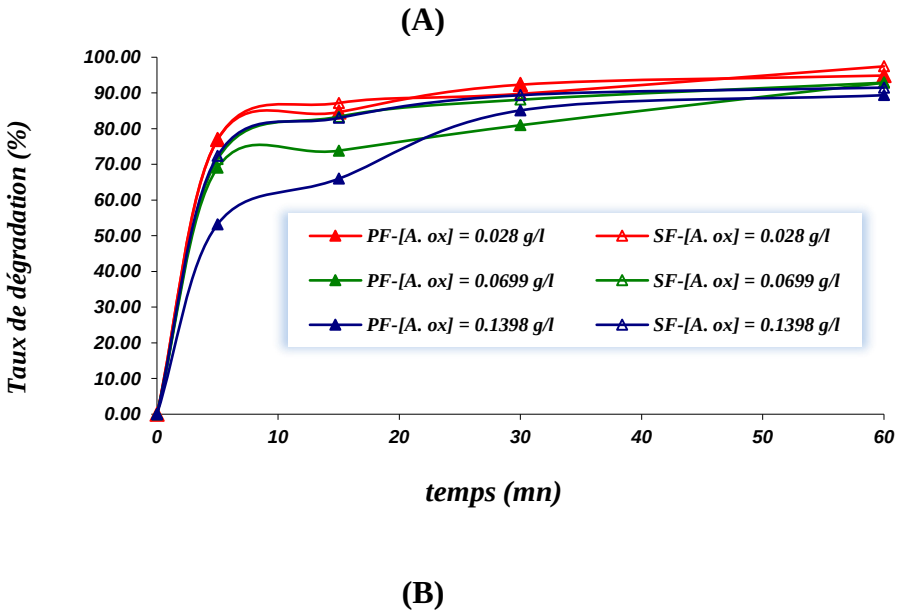


Figure IV.61. Effet de la concentration du l'acide oxalique sur la dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton et solaire-Fenton ([AMP]= 400 µM; $[H_2O_2]$ = 57,6mM ; $[Fe^{2+}]$ = 5 mM; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

La comparaison des résultats démontre que l'acide oxalique est un promoteur puissant pour la dégradation de l'Ampicilline par le procédé photo-Fenton et solaire-Fenton. On note également que la concentration de 0,028 g/l en acide oxalique nous donne une meilleure dégradation comparé aux autres concentrations et cela est valable pour les deux cas. Les taux de dégradation sont de 94,87% et de 97,44% avec une coagulation de 5,13% aboutit à 89,74% et 92,31% d'oxydation.

Les résultats d'oxydation qui ont été trouvé sont presque égaux, ce qui implique que on peut profiter de la lumière solaire dans la dégradation de Rhodamine B et surtout que la lumière solaire est plus économique que l'UV artificiel.

IV .3.5. Dégradation d'Ampicilline par procédé de Fenton Like

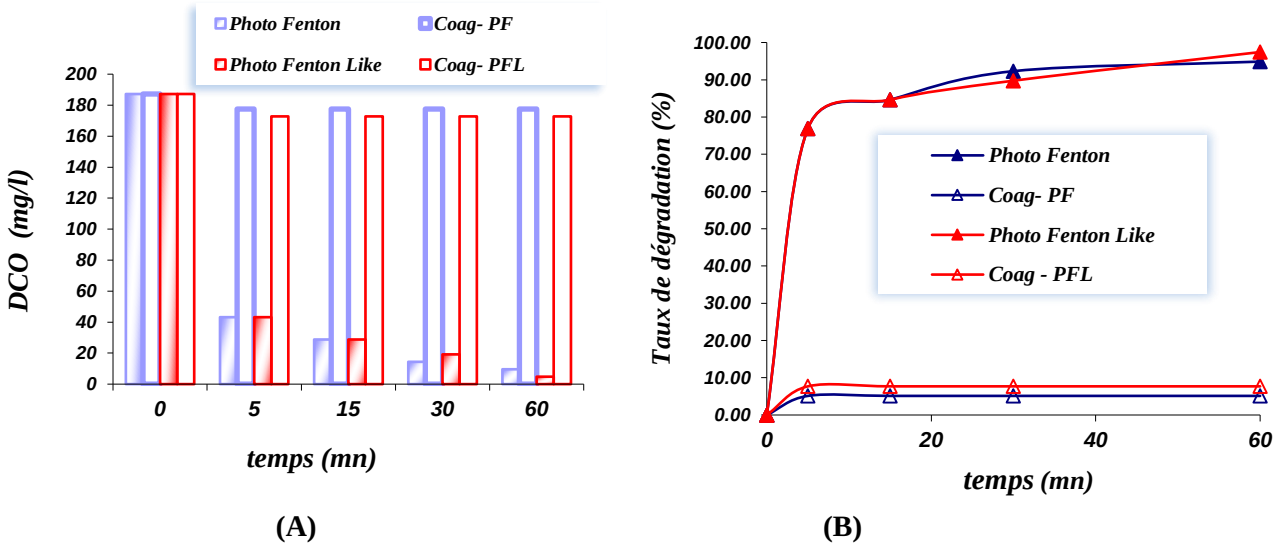
Le traitement a été effectué en remplaçant les ions Fe^{2+} ($FeSO_4$, $7H_2O$) par Fe^{3+} ($FeCl_3$, $6H_2O$), la concentration de Fe^{3+} utilisée est la même que pour Fe^{2+} qui est égale à 5mM. Notre but est de comparer les résultats des deux procédés utilisant les UV ensuite la lumière solaire sous les mêmes conditions opératoires (pH de 3, $[H_2O_2]_{opt}$ = 57,6 mM, température ambiante et 60 minutes de temps de réaction). Une seule concentration en acide oxalique a été testée 0,028 g/l qui est la valeur optimale.

IV .3.5.1. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé photo-Fenton Like (UV/H_2O_2/Fe^{3+})

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.35 et sont reportés sur la figure ci-dessous qui montre la dégradation de l'AMP en fonction du temps.

Tableau IV.43. Etude cinétique de la dégradation d'AMP par procédé photo Fenton et photo-Fenton Like.

Procédé	Photo-Fenton		Coag-PF		Photo-Fenton Like		Coag-PFL	
temps (mn)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	187,2	0,00	187,2	0,00	187,2	0,00	187,2	0,00
5	43,2	76,92	177,6	5,13	43,2	76,92	172,8	7,69
15	28,8	84,62	177,6	5,13	28,8	84,62	172,8	7,69
30	14,4	92,31	177,.6	5,13	19,2	89,74	172,8	7,69
60	9,6	94,87	177,6	5,13	4,8	97,44	172,8	7,69



(A) **(B)**

Figure IV.62. Evolution de la dégradation d'AMP par procédé de photo-Fenton et de photo-Fenton Like ([AMP]= 400µM; [H_2O_2]/[Fe^{3+}]: 57,6 :5 mM; [A. ox] = 0,028 g/l ; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

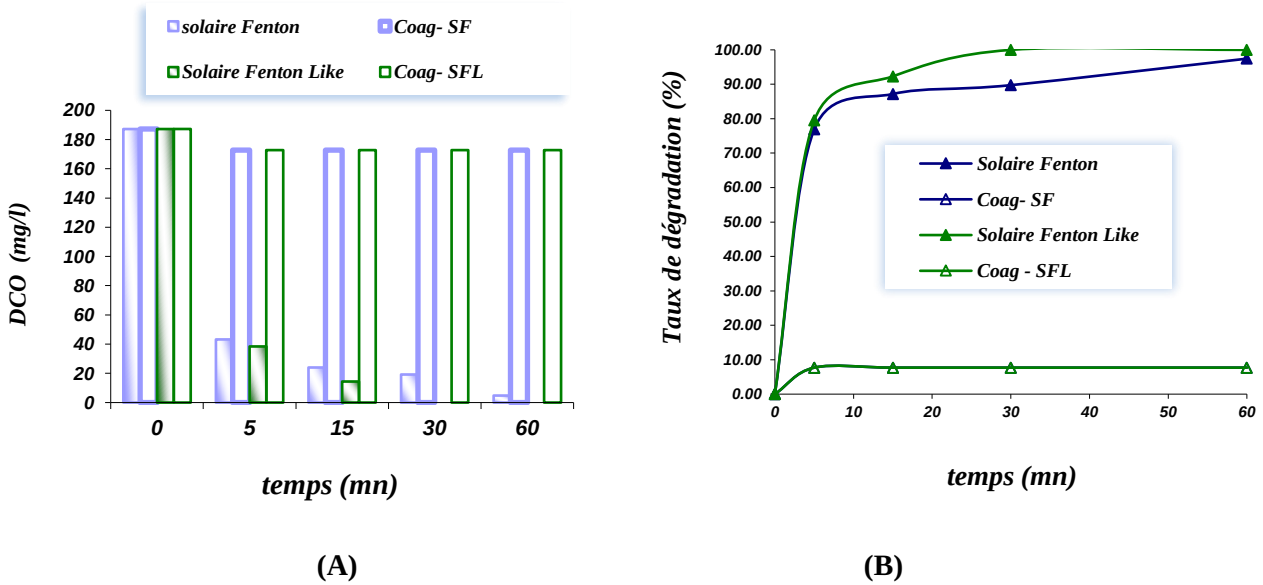
D'après la figure IV.48. on observe une diminution de DCO et une augmentation de dégradation en fonction de temps, qui atteint 97,44% pour le procédé photo-Fenton Likeet 94,87% pour photo-Fenton.

IV .3.5.2. Etude de la cinétique de décoloration et dégradation d'AMP par procédé solaire-Fenton like (Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+})

Les résultats sont inscrits dans le tableau IV.36 et sont représentés dans la figure ci-dessous qui montre la dégradation de l'AMP en fonction du temps.

Tableau IV.44. Etude cinétique de la dégradation d'AMP par procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton Like.

Procédé	solaire-Fenton		Coag-SF		Solaire-Fenton Like		Coag-SFL	
temps (mn)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	187,2	0,00	187,2	0,00	187,2	0,00	187,2	0,00
5	43,2	76,92	172,8	7,69	38,4	79,49	172,8	7,69
15	24	87,18	172,8	7,69	14,4	92,31	172,8	7,69
30	19,2	89,74	172,8	7,69	0	100,00	172,8	7,69
60	28,8	93,81	52,8	88,66	0	100,00	172,8	7,69



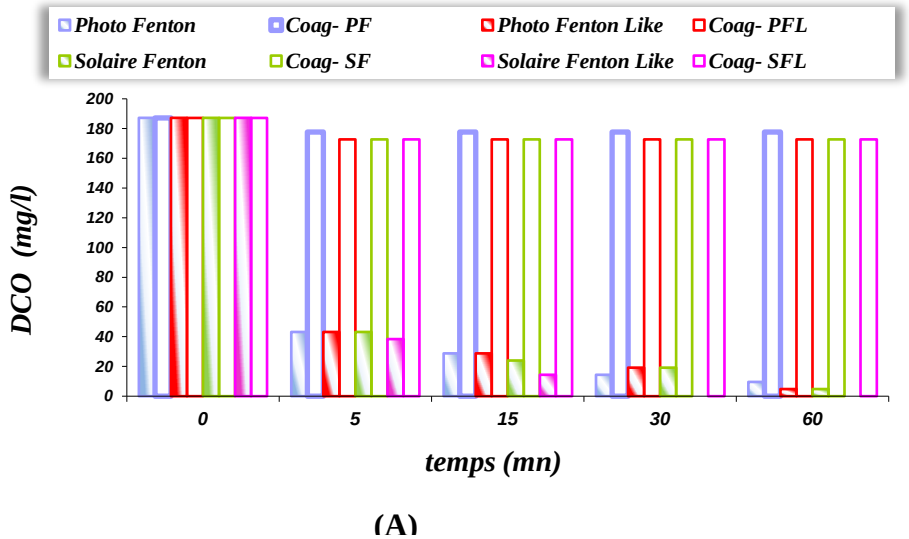
(A) **(B)**

Figure IV.63. Evolution de la dégradation d'AMP par procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton Like ([AMP]=400µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 57,6:5 mM; [A.ox] = 0,028 g/l ; pH=3). **(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

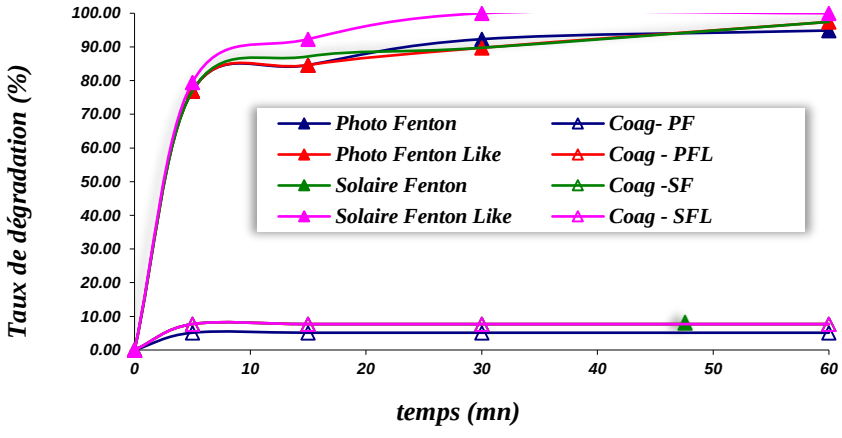
On constate une diminution de la DCO jusqu'à atteindre une dégradation totale au bout de 30mn de traitement. La dégradation de l'AMP est totale pour le procédé solaire-Fenton Like, ce qui le classe à la tête des procédés d'oxydation employés.

IV .3.5.3. Etude comparative de décoloration d'AMP par procédé photo-Fenton like ($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$) et Solaire-Fenton Like ($Lumière\ solaire/H_2O_2/Fe^{3+}$)

On conclu qu'un même résultat est obtenu, à savoir que les procédés solaire-Fenton et solaire-Fenton like ont donné de bons résultats par rapport au procédé photo-Fenton et photo-Fenton Like. L'efficacité du système H_2O_2/Fe^{3+}/solaire dans la dégradation de l'Ampicilline est confirmée.



(A)



(B)

Figure IV.64. Evolution de la dégradation d'AMP par procédé solaire et photo-Fenton et solaire et photo-Fenton Like ([AMP]= 400µM; $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$: 57,6:5 mM; [A.ox] = 0,028 g/l; pH=3).**(A)** DCO (mg/l) **(B)** Taux de dégradation.

IV .3.5.3.aEffet de composé promoteur (acide oxalique) sur les DCO initiales de l'Ampicilline

Tableau IV.45.. Evolution des DCO initiales de l'Ampicilline en fonction de la concentration de l'acide oxalique

[A.ox]	*[A.ox] (g/l)*	*V (ml)*	*DCO (mg/l)*
[A.ox]=[AMP]/10	0.0014	7.9	182.4
[A.ox]=[AMP]/5	0.028	7.85	187.2
[A.ox]=[AMP]/2	0.0699	7.7	201.6
[A.ox]=[AMP]	0.1398	7.45	225.6
[A.ox]=0	0	6.7	297.6

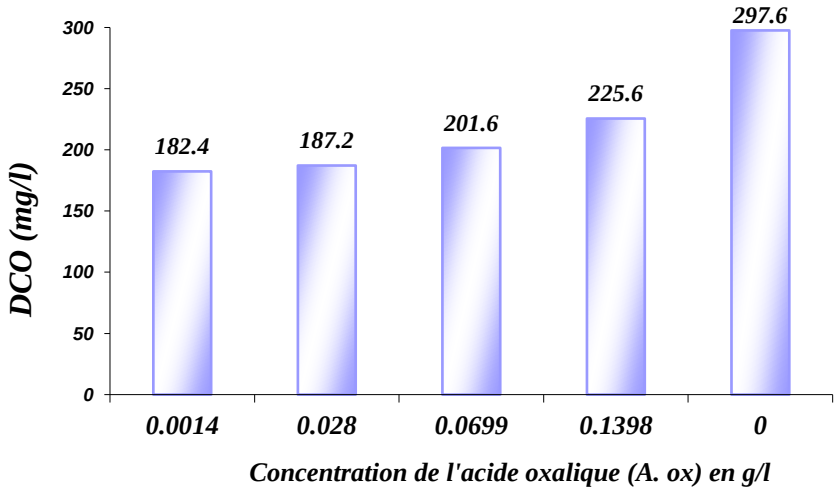


Figure IV.65. Evolution des DCO initiales de l'Ampicilline en fonction de la concentration de l'acide oxalique ([AMP] = 400µM)

D'après les résultats obtenus, on constate qu'avec une faible quantité d'acide oxalique, on a une diminution de la DCO initiale de l'ampicilline, c'est la même remarque que pour Rhodamine B

IV.4. Etude comparative :

Cette partie d'étude concerne la comparaison des résultats obtenus dans le traitement des polluants Rhodamine B et Ampicilline.

Les substances étudiées sont largement différentes, la première est un colorant et la seconde est un polluant pharmaceutique.

La comparaison est difficile mais nous avons tenté de rassembler dans un même tableau les taux d'oxydation atteint pour tous les procédés de traitement testés. De même que les résultats obtenus en présence de scavengers et de promoteurs.

Le tableau IV.40. résume les conditions expérimentales (concentration initiale, DCO initial, H_2O_2 /Fe^{2+} et taux de coagulation) pour chaque polluant.

Tableau IV.46. Les conditions de Fonctionnement de la Rhodamine B et l'Ampicilline.

Caractéristique	Rhodamine B	Ampicilline
[Polluant](µM)	500	400
$DCO_{initial}$ (mgd'O_2/l)	561,6	297,6
[H_2O_2]/[Fe^{2+}](mM)	7,5 : 2,5 = 3	57,6 :5 =11
[H_2O_2]/[Fe^{3+}] (mM)	7,5 : 2,5 = 3	57,6 :5 =11

La valeur de la DCO initiale est de 561,6 mgd'O_2/l pour le Rhodamine B et 297,6 mgd'O_2/l pour l'ampicilline. On remarque aussi une différence dans le rapport [H_2O_2]/[Fe^{2+}] qui est de 3 pour le colorant, alors qu'il est de 4 fois plus pour l'Ampicilline.

IV.4.1.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline par procédé photochimique

Tableau IV.47. Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline par procédé Fenton, photo-Fenton et solaire-Fenton.

Polluant	Rhodamine B					Ampicilline			
	temps(mn)	**$R_{déc}$(%)**	**DCO(mg /l)**	**$R_{dég}$(%)**	**R_{oxy}(%)**	**DCO(mg /l)**	**$R_{dég}$(%)**	**R_{oxy}(%)**	**R_{oxy}(%)[a]**
Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	15	99,77	182,4	67,52	47,01	52,8	82,26	50	_
	60	100	153,6	72,65	52,14	28,8	90,32	58,06	20
Photo-Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV)	15	98,78	177,6	68,38	47,86	67,2	77,42	53,23	_
	60	98,58	129,6	76,92	56,41	24	91,94	67,74	50
Solaire-Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/Solaire)	15	99,49	139, 20	75,21	53,85	24	91, 94	58, 06	_
	60	99,03	115,20	79,49	58,12	9,6	96,77	62,90	_

[a]Réf[46] : [Amp]=20mg/l pH =3, $([H_2O_2]/[Fe^{2+}])_{opt}$ = 400/87,5(µM)

La comparaison des performances de ces procédés d'oxydation pour les traitements de Rhodamine B et l'Ampicilline montre une amélioration de la dégradation des polluants (RhB,

Amp) d'un procédé à un autre – comme on peut le voir sur le tableau. Nous avons mentionné en plus des taux de décoloration, de dégradation (coagulation comprise), les taux d'oxydation effective qui sont de 47,01 et 52,14% pour le procédé Fenton, 47,8 et 56,41 pour le procédé photo-Fenton, et pour le procédé solaire-Fenton 53,85 et 58,12% à un instant t égale à 15 et 60 mn pour le cas de colorant. Tandis que pour le substance pharmaceutique, les taux d'oxydation sont de 50 et 58,06% pour Fenton, 53,23 et 67,74% pour photo-Fenton et 58,06 et 62,92% pour Solaire-Fenton.

Les résultats montrent l'efficacité de ces procédés dans la dégradation des polluants que se soit pour le colorant ou bien pour le rejet pharmaceutique d'un procédé à l'autre. Nous rappelons que l'originalité de nos expérimentations est de tenir compte de la quantité de matière organique qui s'élimine par coagulation. Cela nous a permis d'évaluer la capacité d'oxydation de nos procédés de manière précise. Néanmoins, la coagulation n'est pas un inconvénient en soi, puisque la recherche dans le domaine du traitement des eaux s'oriente actuellement vers un couplage de techniques.

Wang Xikui et al[49]sont travail a également travaillé sur la dégradation de Rhodamine B par sonochimie. Ils ont trouvé pour une concentration de 5mg/l de RhB, un taux de dégradation de 90,4% pendant un temps de traitement de 4h, résultats jugé non satisfaisant par au temps de traitement trop long pour une faible concentration comparé au procédé Fenton.

L'efficacité à base du procédé Fenton est confirmée par d'autres travaux, en effet, F. Méndez-Arriagaet al[50]ont montré une dégradation de l'Ibuprofène de 60% et 98% pendant 240 mn pour procédé Fenton et procédé photocatalytique Fenton utilisant « TiO_2 ».

De même Kuo et Li[51]ont étudié les procédés Fenton et solaire-Fenton dans la dégradation de 4 Chlorophenol de concentration 1mM. Ils ont trouvé un taux de dégradation de 30% pour procédé Fenton et des taux de 80% à 95% de dégradation pour unprocédé de solaire Fenton avec l'irradiation S400 et S800 respectivement pendant 30 mn de traitement.

Enfin, on constate que procédé Fenton est une technique prometteuse dans l'élimination de polluants organiques non-biodégradables présents dans les eaux usées[12, 52-54].

L'efficacité de cette technique (F, P.F, S.F) peut être expliquée par la formation d'une forte concentration de radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$). En outre le fer est un élément très abondant et non toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est un réactif facile à manipuler et respectueux de l'environnement.

IV.4.2.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de scavenger par procédé Fenton

Tableau IV.48. Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence d'Urée et du Tert-butanol par procédé Fenton

Rhodamine B						
Inhibiteur	[Inhibiteur]	temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	DCO(mg/l)	$R_{dég}$ (%)	R_{oxy}(%)
RhB :(H_2O_2/Fe^{2+})		15	99,77	182,4	67,52	47,01
		60	100	153,6	72,65	52,14
RhB+Urée: (H_2O_2/Fe^{2+})	[Inh]=[RhB]*10 2,395g/l	15	99,41	177,6	61,05	42,11
		60	99,57	144	68,42	49,47
	[Urée]=[RhB]*100 23,95g/l	15	99,02	182,4	58,24	38,46
		60	99,08	158,4	63,74	43,96
RhB+Tert-Butanol: (H_2O_2/Fe^{2+})	[Tert-B]=[RhB]*10 0,05g/l	15	66,97	1200	30,56	25
		60	75,41	1056	38,89	33,33
	[Tert-B]=[RhB]*100 0,005g/l	15	59,72	10560	24,14	17,24
		60	55,44	91,20	34,48	27,59
Ampicilline						
Inhibiteur	[Inhibiteur]	temps (mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	R_{oxy} (%)	
AMP :(H_2O_2/Fe^{2+})		15	52,8	82,26	50	
		60	28,8	90,32	58,06	
AMP+Urée: (H_2O_2/Fe^{2+})	[Urée]= [Amp]*5 0,6988g/l	15	115,2	65,22	33,33	
		60	86,4	73,91	42,03	
	[Urée]= [Amp]*10 1,3976g/l	15	148,8	58,67	18,67	
		60	115,2	68	28	
AMP+Tert-Butanol: (H_2O_2/Fe^{2+})	[Tert-B]= [Amp]*5 (0,002M)	15	787,2	25,45	20	
		60	748,8	29,09	23,64	
	[Tert-B]= [Amp]*10 (0,004M)	15	921,6	17,24	13,79	
		60	883,2	20,69	17,24	

Le tableau IV.42. montre l'influence des scavenger : Urée, Tert-Butanol sur la dégradation des polluants, le colorant et le rejet pharmaceutique. Plus on augmente la concentration des scavenger, plusl'inhibition sera forte, la dégradation de colorant diminue en fonction de l'augmentation de la concentration scavenger, l'urée ou bien tert-butanol. De même pour l'ampicilline.

La comparaison qu'on peut établir, c'est que le Rhodamine exige une grande concentration de scavenger que se soit l'urée ou bien tert-butanol pour inhiber la dégradation. L'ampicilline en demande beaucoup moins pour retarder leur dégradation. Prenons l'exemple de Rhodamine, la concentration en inhibiteurs est de 10 fois et 100 fois celle du colorant, pour obtenir au bout de 60 mn de traitement, une dégradation de 52,14% ; 49,47% ; et 43,96% d'oxydation pour le RhB

seul, RhB en présence d'Urée (2,395g/l) et RhB avec l'Urée (23,95g/l) respectivement. L'oxydation atteint un taux de 52,14%, 33,33% et 27,59% pour Rh B seul, RhB avec Tert-B (0,005M) et RhB avec Tert-B (0,05M) respectivement. Dans le cas de l'Ampicilline, les concentrations des scavengers sont 5 fois et 10 fois plus élevé que la concentration de l'ampicilline, cela nous donne une inhibition de l'oxydation de 58,06% ; 42,03% ; 28% pour Amp seule, Ampavec l'Urée (0,6988g/l) et Amp en présence d'Urée (1,3976g/l) respectivement. Une oxydation de 58,06% ; 23,64% et 17,24% est obtenue pour Amp seule,Amp avec Tert-butanol (0,002M) et Amp en présence de Tert-butanol (0,004M) respectivement.

IV.4.3.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de l'acide oxalique par les procédé photo-Fenton et solaire-Fenton

Le tableau IV.43.montre l'effet promoteur de l'acide oxalique qui a amélioré la dégradation des polluants par le procédé photo Fenton en utilisant l'UV et lumière solaire.

Les concentrations en promoteur acide oxalique optimales sont différentes pour le colorant et la substance pharmaceutique. Cette concentration est de 0,2395g/l pour le colorant, ce qui donne une oxydation de 68,04% et 80,41% pour le photo Fenton et 70,91% ; 79,38% d'oxydation pour le solaire-Fenton, à 15 et 60 mn. Tandis que pour l'Ampicilline, la quantité en acide oxalique est inférieure que précédemment étant de 0,028g/l permettant une oxydation optimale de 79,49% et 89,74% pour photo-Fenton et 82,05% et 92,31% pour le solaire-Fenton à 15 et 60 mn.

En général, l'acide oxalique est un promoteur efficace qui améliore nettement la dégradation des polluants organiques que ça soit en présence d'UV artificiel ou la lumière naturel.

Tableau IV.49. Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de l'acide oxalique par les procédé photo-Fenton et solaire-Fenton

Rhodamine B					
Procédé	temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	R_{oxy}(%)

Photo-Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}/UV)		15	98,72	177,6	68,38	47,86
		60	98,58	129,6	76,92	56,41
(H_2O_2/ Fe^{2+}, Oxal/UV)	[A-ox]= 0,1189g/l	15	99,64	115, 20	72,09	67,44
		60	100	81,60	80,23	75,58
	[A-ox]= 0,2395g/l	15	100	110, 4	76,29	68,04
		60	100	52,8	88,66	80,41
	[A-ox]= 0,479g/l	15	99,62	139,20	70,71	55,56
		60	99,62	105,60	77,78	62,63
Solaire-Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}/lumière Solaire)		15	99,49	139,20	75,21	53,85
		60	99,03	115,20	79,49	58,12
(H_2O_2/ Fe^{2+}, oxalate/lumière Solaire)	[A-ox]= 0,1189g/l	15	100	115,20	72,09	67,44
		60	100	72	82,56	77,91
	[A-ox]= 0,2395g/l	15	100	100,8	78,35	70,10
		60	100	57,6	87,63	79,38
	[A-ox]= 0,479g/l	15	100	110,40	76,77	61,62
		60	100	76,80	83,84	68,69
Ampicilline						
Photo-Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}/UV)		15	67,2	77,44	53,23	
		60	24	91,94	67,74	
(H_2O_2/ Fe^{2+}, oxalate/UV)	[A-ox]= 0,028g/l	15	28,8	84,62	79,49	
		60	9,6	94,87	89,74	
	[A-ox]= 0,0699 g/l	15	52,8	73,81	64,29	
		60	14,4	92,86	83,33	
	[A-ox]= 0,1398 g/l	15	76,8	65,96	51,06	
		60	24	89,36	74,47	
Solaire-Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}/lumière Solaire)		15	24	91,94	58,06	
		60	9,6	96,77	62,90	
(H_2O_2/ Fe^{2+}, oxalate/lumière Solaire)	[A-ox]= 0,028 g/l	15	24	87,18	82,05	
		60	4,8	97,44	92,31	
	[A-ox]= 0,0699 g/l	15	33,6	83,33	73,81	
		60	14,4	92,86	83,33	
	[A-ox]= 0,1398 g/l	15	38,4	82,98	68,09	
		60	19,2	91,49	76,60	

IV.4.4.Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline parprocédé photo et solaire-Fenton et photo et solaire-Fenton Like

Tableau IV.50. Etude comparative entre la dégradation de Rhodamine B et l'Ampicilline en présence de l'acide oxalique par les procédé photo-Fenton, solaire-Fenton et photo-Fenton Like, solaire-FentonLike

Polluant		Rhodamine B					Ampicilline		
Procédé	temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	R_{oxy}(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	R_{oxy}(%)
(H_2O_2/Fe^{2+}, oxalate/UV)	15	100	110,4	76,29	68,04	28,8	84,62	79,49
	60	100	52,8	88,66	80,41	9,6	94,87	89,74
(H_2O_2/Fe^{3+}, oxalate/UV)	15	100	100,8	78,35	68,04	28,8	84,62	76,92
	60		38,4	91,75	81,44	4,8	97,44	89,74
(H_2O_2/Fe^{2+},oxalate/solaire)	15	100	100,8	78,35	70,10	24	87,18	82,05
	60	100	57,6	87,63	79,38	4,8	97,44	92,31
(H_2O_2/Fe^{3+},oxalate/solaire)	15		81,6	82,47	72,16	14,4	92,31	84,62
	60		28,8	93,81	83,51	0	100	92,31
(H_2O_2/Fe^{2+}/Obscurité)[a]	20	83,5	_	36,4	_	_	_	_
(H_2O_2/Fe^{2+}/solaire)[a]	10	43,18	_	27,12	_	_	_	_
(H_2O_2/Fe^{3+},oxalate/solaire)[a]	10	93,87	_	68,87	_	_	_	_

[a].Ref.[23] : [RO4] = 5.10^{-4}mol/L, [H_2O_2]=10 mM, [Fe^{2+}] = 0,1 mM, [Fe^{3+}] = 0,1 mM, pH = 3 ± 0,1

Dans ce tableau, on constate que l'amélioration de la dégradation du colorant ou bien substance pharmaceutique est également efficace en utilisant Fe^{3+} par rapport à Fe^{2+}. Les résultats indiquent dans tous les cas de procédé Fenton like, Fe^{3+}/A-ox/ H_2O_2au présence d'UV ou de lumière solaire sont un peu plus efficace que le procédé photo-Fenton et solaire-Fenton. Après 60 mn de réaction, on atteint des taux de dégradation de Rhodamine B de 88,66% et 91,75% avec un taux d'oxydation de 80,41% et 81,44% pour procédé photo-Fenton et photo-Fenton like, et un taux de dégradation de 87,63% et 93,81% avec un taux d'oxydation de 79,38% et 83,51% pour procédé solaire-Fenton et solaire-Fenton like.

Les même résultats ont été obtenu dans le cas de la dégradation de l'Ampicilline,que pour les deux procédés photo et solaire-Fenton ou bien photo etsolaire-Fenton like, que le taux de coagulation dans le cas de Fe^{2+} est inférieur à celui de Fe^{3+}.

Monteagudo et al[55] ont montré l'effet promoteur de l'oxalate dans la dégradation d'orange II par procédé solaire Fenton. Ils sont arrivés à une décoloration complète et une dégradation de 80% dans le processus solaire Fenton et 100% de dégradation dans le solaire-Fenton en présence d'oxalate.

En revanche, la même conclusion est émise pour les deux procédés que se soit photo-Fenton, solaire-Fenton ou bien photo-Fenton Like, solaire-Fenton Like qui trouve que le taux de coagulation dans le cas de Fe^{2+} est inférieur à celui de Fe^{3+}.

De même Dorian et al[56]ont montre une dégradation complète de phénol (500 mg/l) à des conditions optimales de oxalate/H_2O_2 = 5,5 avec irradiation solaire et pendant 60 mn. En outre Huang et al[57]ont montré l'efficacité de système photo/ferrioxalate de noire 5(Black 5).

Références bibliographiques

[1] Rivas. J.F, Beltran. J.F,Gimeno. O and Frades. J, « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent»,Agric Food Chem. J, 49,2001, pp. 1873- 1880.

[2]Gallard. H, De Laat. J, and. Legube. B, « Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H_2O », Mechanisms and simulation. New Chem, J, 1998, pp. 263-268.

[3]Kiwi. J, Pulgarin C, Peringer. P and Gratzel. M, «Benifical effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinonesulfonate in wastewater treatment»,Appl Cata B : Environ, 1993, 3, 85.

[4]Gallard. H, «Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composésorganiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation H_2O_2/Fe(II) etH_2O_2/Fe(III)», Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre 1998

[5] Sanz. J, Lombrana. J.I, De Louis. A.M, Ortueta. M and Varona. F,« Microwave and fenton'sreagentoxidation of wastewater»,Environ Chemlett, 1, 2003, pp. 45-50.

[6] Swaminathan. K, Sandhya. S, Carmalin. Sophia. A, Pachhade.K and. Subrahmanyam. Y.V,« Decolorizationand degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system », Chemosphere 50, 2003, pp. 619-625.

[7]Shih-Hsien Chang, Kai-Sung Wang, Heng-Ching Li , Ming-Yen Wey, Jing-Dong Chou, « Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation», Journal of Hazardous Materials 172, 2009, pp. 1131-1136

[8] Zhang. H, Choi. H.J, Huang. C-P, « Treatement of landfillleachateby Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor», Journal of Hazardous Materials xxx, 2006, pp. xxx-xxx.

[9]Gogate. P.R,.Pandit. A.B, « A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions», Adv. Environ, Res, 8 , 2004, pp.501-551.

[10] Edelahi. M, « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées», Thèse. Université de Marne-La Vallée, 2004.

[11]Chan. K.H and Chu. W,« Modeling the reaction kinetcs of Fenton's process on the removal of atrazine », Chemosphere, 2003, 51, pp. 305-311.

[12]Neyens. E and Baeyens. J, «A review of classic Fenton's peroxidation as an advancedoxidation technique », J. Hazard. Mater.98, 2003, pp.33–50.

[13] Staehelin. J, Hoigné. J, «Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radicals Chaine Reaction», Environnement Science and Technology, 19, N°12, 1985, pp.1206-1213.

[14] Sotelo. J.L, Beltran.F.J, Beltran. J-Heredia, Chem. Ind. Eng. Res. 26, 1987, pp. 39-43.

[15] Buxton. G.V, Greenstock, Helman.W.P, Ross.A.B, « Critical review of rate constants for reactors of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO°/$O^{\circ -}$) in aqueous solution », Journal of Physical and Chemical 17, N°2, 1987,p.513.

[16] Suengho. Y, Byungjin. L, Myunjoo. L, Hyoung Cho. I, Soon-Wong Chang, « Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kintics and effets of the radical scavenger », Chemosphere 71, 2008, pp. 2106-2112.

[17] Daneshvar.N, Behnajady .M.A, M.Khayyat AliMohammadi.M,SeyedDorraji.M.S, «UV/H_2O_2 treatment of Rhodamine B in aqueous solution:Influence of operational parameters and kinetic modeling Desalination», N° 230,2008 , pp.16-26.

[18] Behnajady. M.A, Modirshahla.Shokri. N.M, « Photodestruction of AcidOrange 7 (AO7) in aqueous solution by UV/H_2O_2: influence of operational parameters», ChemosphereN° 55, 2004, pp. 129-134.
[19] Daneshvar. N, Behnajady. M.A, Khayyat Ali Mohammadi. M, SeyedDorraji. M.S, « UV/H_2O_2 treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling », Desalination 230, 2008, pp. 16-26.
[20]Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », Water Research, 31, 1997,pp.787-798.
[21] Safarzadeh-Amiri.A, Bolton. JR, Cater.SR, «Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water », Solar Energy, 56, 1996, pp. 439-43.
[22] Bauer. R, Waldner. G, Fallman. H, Hager. S, Klare M, Krutzler.T,« The photo-Fenton reaction and the TiO_2/UV process for wastewater treatment-novel developments », Catalysis Today, 53, 1999, pp. 131- 144.
[23] Selvam. K, Muruganandham. M, Swaminathan. M, « Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-Fenton degradation of Reactive Orange 4 by solar light », Solar Energy Materials and Solar Cells, 89,2005,pp. 61-74.
[24]Scott.J.P, Ollis.D.F, «Integration of chemical and biological oxidation processus for water treatment review and recommendation », Environ, Prog. 14, 1995, pp. 88-103
[25]Lin. S.H, Kiang. C.D, «Combined physical, chemical and biological treatements of wastewater containing organics from asemiconductor plant », Journal of Hazard. Mater, B97, 2003, pp.159-171.
[26] Badawy.M. I, Wahaab.R.A, El-Kalliny. A.S, «Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater», Journal of Hazardous Materials, 167, 2009, pp. 567-574
[27]Bolong. N. Ismail. A.F, Salim.M.R, Matsuura.T, « A review of the effects ofemerging contaminants in wastewater and options for their removal »,Desalination 239, 2009,pp.229–246.
[28]Klavarioti. M, Mantzavinos. D, Kassinos. D, «Removal of residualpharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes», Environ, Int. 35, 2009, pp. 402-417.
[29]Gogate. P.R, Pandit. A.B, «A review of imperative technologies for wastewatertreatment I: oxidation technologies at ambient conditions », Adv. Environ. Res. 8, 2004, pp.501–551.
[30]Gogate, P.R, Pandit, A.B, «A review of imperative technologies forwastewater treatment II: hybrid methods », Adv. Environ. Res. 8, 2004, pp.553-597.
[31]Perez-Estrada, L.A, Malato.S, Gernjak. W, Agüera. A, Thurman.E.M, Ferrer. I,Fernandez-Alba, A.R, « Photo-Fenton degradation of diclofenac:Identification of main intermediates and degradation pathway », Environ. Sci.Technol. 21, 2005, pp.8300-8306.
[32]Shemer, H, Kunukcu. Y.K, Linden, K.G, « Degradation of the pharmaceuticalMetronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes »,Chemosphere 63, 2006, pp.269-276.
[33]Méndez-Arriaga. F, Esplugas. S, Giménez. J, « Degradation of the emergingcontaminant ibuprofen in water by photo-Fenton», Water Res. 44, 2010, pp.589-595.
[34] Tang. W.Z, Tassos. S, « Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent »,Water Res. 31, 1997, pp. 1117- 1125.
[35] Kang. S.F, Chang.H.M, « Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent », Water Sci. Technol. 36, 1997, pp.215-222.
[36] Turney. T.A, Oxidation Mechanisms, Butterworths and Co, London,1965.
[37] Kwon. B.G, Lee. D.S, Kang. N, Yoon. J, « Characteristics of pchlorophenol oxidation by Fenton's reagent », Water Res. 33, 1999, pp.2110-2118.

[38] Solozhenko. E.G, Soboleva.N.M, Goncharuk.V.V, « Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation», Water Res. 29, 1995, pp. 2206-2210.
[39] Tang. W.Z, Huang.C.P, « An oxidation kinetic model of unsaturated chlorinated aliphatic compounds by Fenton's reagent»,J. Environ. Sci. HealthA 31, 1996, pp. 2755-2775.
[40] Tang. W.Z,Huang.C.P, « 2,4-Dichlorophenol oxidationkinetics by Fenton'sreagent»,Environ. Technol. 17, 1996, pp. 1371-1378.
[41] Tang. W.Z, Huang. C.P, « Effect of chlorine content of chlorinated phenolson their oxidation kinetics by Fenton's reagent », Chemosphere, 33, 1996, pp. 1621-1635.
[42] Tang. W.Z, Huang. C.P, « Stochiometry of Fenton's reagent in the oxidationof chlorinated aliphatic organic pollutants », Environ. Technol.18,1997, pp. 13-23.
[43] Kochany. J, Lugowski. A, « Application of Fenton's reagent and activatedcarbon for removal of nitrification inhibitors », Environ. Technol.19, 1998, pp. 425-429.
[44] Kavitha. V, Palanivelu. K, « Destruction of cresols by Fenton oxidationprocess », Water Res, 39, 2005, pp. 3062-3072.
[45]Elmolla. E, Chaudhuri. M«Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin,ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous Solution», Journal of Hazardous Materials, 170 2009, pp. 666-672
[46] Oscar Rozas, David Contreras, Angelica Mondaca. M, Montserrat Perez-Moya, Mansilla Hector. D,« Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment ofampicillin solutions», Journal of Hazardous Materials 177, 2010, pp. 1025-1030
[47] Kurniawan. T.A, Lo.W,Chan. G.Y, « Physico-chemical treatment for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate», University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, 129, 2006, pp. 80-100
[48] José L. Rodríguez-Gil ,1, MyriamCatalá , Silvia González Alonso , RaúlRomoMaroto,Yolanda Valcárcel , Yolanda Segura , Raúl Molina , Juan A. Melero , Fernando Martínez ,«Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay»,Chemosphere, 80, 2010, pp. 381-388.
[49]Wang Xikui, Chen Guanhong, GuoWeilin, Wang Jingang, « Degradation of rhodamine B in dilute aqueous solution with Ultrasonic Cavitation », Chemistry and Environmental Science, Jinan University, Vol.7 No.1, 2005, pp.10
[50]F. Méndez-Arriaga, Torres-Palma R.A,Pétrier C, Esplugas S,Gimenez J, Pulgarin C« Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes »,water research 43, 2009, pp. 3984 - 3991
[51]Wen S. Kuo , Li N. Wu «Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation» Solar Energy 84, 2010, pp. 59-65
[52]Badawy M.I,. Ali M.E.M, « Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic » wastewater, J. Hazard. Mater, B136,2006, pp. 961-966.
[53] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, «Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorous pesticides from wastewater », Desalination, 194, 2006, 166-175.
[54] Martinez N.S.S, J.F. Fernandez, X.F. Segura, A.S. Ferrer, « Pre-oxidation of anextremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent », J. Hazard.Mater. B101, 2003,pp.315-322.

[55] Monteagudo.J.M ,Dura´n.A, Lo´pez-Almodo´var.C, « Homogeneusferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions», Applied Catalysis B: Environmental 83, 2008, pp. 46-55.
[56]Dorian P.G, Rubén V.M, Margarita H.E, « Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes», Solar Energy, 83, 2009, pp.306-315.
[57] Huang Y.H, Tsai S.T, Huang Y.F, Chen C.Y, « Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/Ferrioxalate system », Journal of Hazardous Materials, 140, 2007, pp. 382-388.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés de dépollution utilisant le réactif Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : procédé chimique (réactif Fenton), photochimiques (systèmes $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{2+},$UV/H_2O_2/Fe^{3+}$ et Lumière solaire/H_2O_2/Fe^{3+}) pour la dégradation des polluants organiques. Cette dégradation des polluants est effectuée parl'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicauxsont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause deleur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis dessubstances organiques. Ces procédés ont été appliqués à laminéralisation, en milieu aqueux, decolorants et de produits pharmaceutiques. Au cours de ce travail,l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rhodamine B (Rh B) avec une concentration initiale 500µM et à une DCO de 561,6 mg d'O_2/l, et de substance pharmaceutique l'Ampicilline (AMP)avec une concentration initiale 400µM et à une DCO de 297,6 mg d'O_2/l.

L'étude de dégradation des polluants organiques (Rh B, AMP) par le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) montre que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation des doses des réactifs Fenton. Le rapport des réactifs R = $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ joue aussi un rôle important sur la dégradation des polluants. La valeur optimale des rapport des réactifs R = $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est de l'ordre 3 (7,5/2,5) pour le Rhodamine B, est de l'ordre de 11(57,6/5) pour l'Ampicilline, qui nous donne un taux de dégradation maximale de 72,65% et 90,32% correspondant à un taux d'oxydation de 52,14% et 58,06% respectivement pour une heure de traitement.

La comparaison des performances des procédés d'oxydation avancée photochimiques pour la dégradation de la Rh B et de l'AMP montre que la combinaison du rayonnement UV et de la lumière solaire avec le réactifFenton améliore d'une manière significative les rendements de dégradation, tel que les taux d'oxydation de procédé Fenton, photo-Fenton et solaire Fenton sont respectivement: 52,14%, 56,41% et 58,12% pour le Rhodamine B et pour l'Ampicilline : 58,06%, 67,74% et 62,90%.

Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique de formation desradicaux hydroxyles plus rapide dans le cas du procédé photo-Fenton et solaire Fenton par rapport au procédéFenton , en raison, d'une part de la photoréduction du fer ferrique quipermet d'engendrer des radicauxhydroxyles supplémentaires en régénérant en même temps les ionsferreux nécessaire pour la réaction de Fenton (catalyse homogène), et d'autre part, d'uneproduction directe des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2.

Concernant les composés dits scavengers en utilisant l'Urée et le Tert-butanol, les résultats obtenus montrent une influence des inhibiteurs sur la dégradation des polluants colorant et rejet pharmaceutique. Plus on augmente la concentration des scavengers plus l'inhibition est forte.

En outre, l'acide oxalique est un promoteur efficace qui améliore la dégradation des polluants organiques que ce soit le Rhodamine B ou bien l'Ampicilline.

Une comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés montre que les procédés Fenton Like (Fe^{3+}/A-ox/H_2O_2)en présence d'UV ou de lumière solaire sont de la même efficacité que le procédé photo-Fenton (Fe^{2+}/A-ox/H_2O_2/UV) et solaire Fenton (Fe^{2+}/A-ox/H_2O_2/lumière solaire).

La concentration optimale de l'acide oxalique qui nous donne la meilleure dégradation est 0,2395 g/l pour le Rh B, et de 0,028 g/l pour l'Ampicilline. Les résultats obtenus après 60 mn de traitement pour les procédés photo-Fenton, solaire Fenton, photo-Fenton Like et solaire Fenton Like sont respectivement: 80,41%, 79,38%, 81,44% et 83,51% de taux d'oxydation pour le Rhodamine B et pour l'Ampicilline se sont : 89,74%, 92,31%, 89,74% et 92,31%.

En conclusion, notre travail confirme l'efficacité du procédé Fenton et ainsi que des procédés photochimiques (photo-Fenton, solaire Fenton, photo-Fenton Like et solaire Fenton Like) dans la dégradation d'un colorant largement employé en industrie et d'une substance pharmaceutique censée se retrouver fréquemment dans les effluents liquides.

A.1.Rhodamine B :

A.1.1.la courbe d'étalonnage :

On prépare une solution mère du colorant de 500 µmol/l puis à différentes dilutions on note l'absorbance à la longueur d'onde de 553 nm qui a été déterminé par le balayage entre 200 et 700 nm(Figure A.1.).Les résultats sont montrés dans le graphe (Figure A.2.)

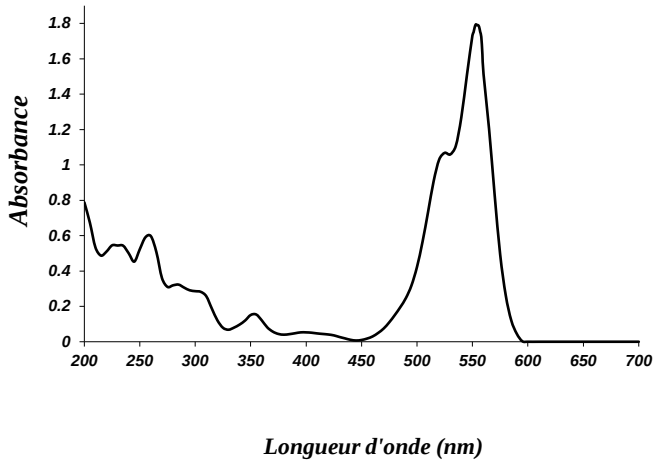


Figure A.67. Spectre UV-vis du Rhodamine B (500µM)

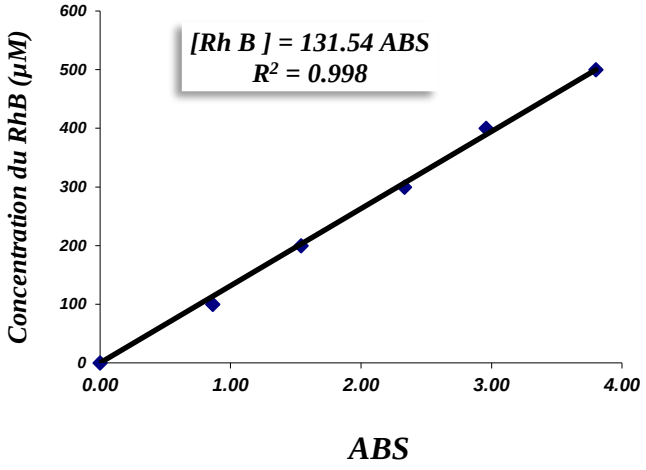


Figure A.66. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B.

La figure A.2. montreque la courbed'étalonnage est une droiteavec un coefficient de détermination égale à 0,998 ce qui donne un bon ajustement linéaire.

L'équation est utilisée pour estimer la valeur de la concentration résiduelle du Rhodamine B correspondant à chaque temps de traitement.

A.1.2.Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement des Rhodamine

A.1.2.a.Optimisation des ions ferreux (Fe^{2+})

Pour obtenir la concentration optimale, nous avons varié la concentration de Fe^{2+} de1 à 50 mMen fixant la concentration de H_2O_2 à 0,375 mM. Le protocole opératoire est le même que dans le chapitre quatre sous les mêmes conditions (pH= 3, température ambiante, 60 minutes de réaction et les même temps des prélèvements). Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau A.1. représentés par la figure A. 3.Les taux de décoloration et de dégradation sont obtenus par les formules(IV.3) et (IV.4) du chapitre IV.

Tableau A.51. Influence de la concentration de Fe^{2+}sur la décoloration de RhB par procédé Fenton

[Fe^{2+}] mM	1	2.5	5	10	50
temps (mn)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)	Rdéc (%)

0	0	0	0	0	0
1	95.65	96.67	86.66	64.93	57.16
2	97.44	97.07	87.17	65.56	59.97
3	97.55	97.17	87.37	66.82	60.63
5	98.73	97.24	88.59	67.11	63.74
10	99.09	97.36	90.18	68.42	65.54
20	98.82	96.95	90.23	72.04	66.44
30	99.04	97.09	90.28	75.66	67.87
45	98.95	97.04	91.13	68.67	67.33
60	98.88	97.05	91.35	70.97	69.38

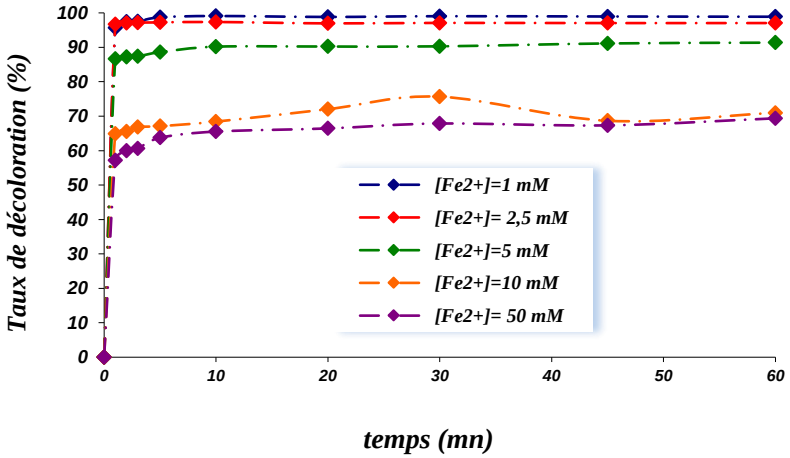


Figure A.68. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton pour différents concentration de Fe^{2+} ([RhB]=100 µM; [H_2O_2] =0,375 mM; pH=3)

Les résultats montrent une augmentation de la décoloration avec la diminution de la concentration de Fe^{2+}, après 60 minutes de traitement on a atteint des taux de décoloration allant de 98,88 ; 97,05 ; 91,35 ; 70,97 et 69,38% pour les concentration de Fe^{2+} de 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 et 50 mM respectivement. Donc, le taux de décoloration atteint le maximum pour une concentration de Fe^{2+} de 1 mM.

A.1.2.b. Optimisation du H_2O_2

Nous avons varié la concentration de H_2O_2 de 0,375 à 30 mM enmaintenant la concentration optimale de Fe^{2+} (1mM).Les concentrations du H_2O_2 ont été calculées à partir de la stœchiométrique de la réaction suivante :

$$C_{28}H_{31}C1N_2O_3 + 73H_2O_2 \rightarrow 28CO_2 + 2NO^-_3 + CI^- + 3H^+ + 78H_2O$$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux A.2. et A.3. et sont représentés par les Figure A.4. et A.5. indiquent les taux de décoloration et de dégradation.

Tableau A.52. Influence de la concentration de H_2O_2 sur le taux de décoloration du RhB par procédé Fenton

[H_2O_2] (mM)	0,375	0,75	1,5	7,5	15	30
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$(%)

0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	98.05	98.71	98.87	97.70	98.68	97.70
2	97.11	99.27	99.63	99.15	99.58	99.56
3	98.16	99.63	99.86	99.71	99.88	99.88
5	98.90	99.78	99.92	99.93	99.86	100.00
10	98.53	99.92	99.95	100.00	99.97	99.95
20	97.87	99.92	99.97	99.97	99.98	100.00
30	98.93	99.95	99.97	100.00	99.98	100.00
45	99.14	99.85	99.93	100.00	99.98	100.00
60	98.97	99.68	99.85	100.00	100.00	100.00

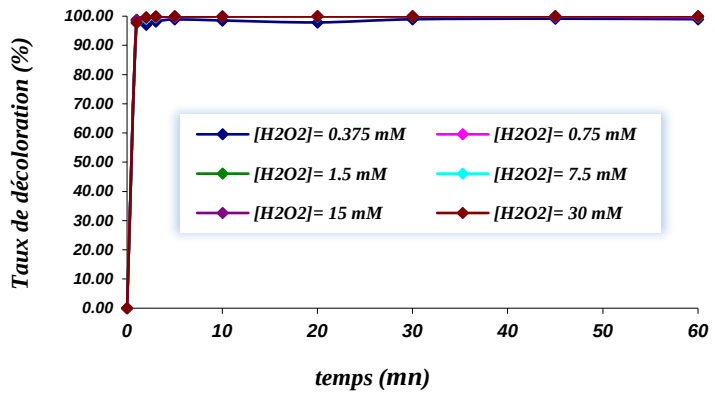


Figure A.69. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé de Fenton pour différents concentration de H_2O_2 ([RhB]= 100 µM; [Fe^{2+}] =1 mM; pH=3)

La figureA.4. montreune augmentation de la décoloration en fonction de l'augmentation des concentration de H_2O_2jusqu'à atteint une décoloration complète.

Tableau A.53. Influence de la concentration de H_2O_2 sur ladégradation du RhB par procédé Fenton

[H_2O_2] (mM)	7,5		0,375	
temps (mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$(%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	96	0.00	96	0.00
5	52.8	45.00	72	25.00
15	33.6	65.00	67.2	30.00
30	24	75.00	62.4	35.00
60	19.2	80.00	52.8	45.00

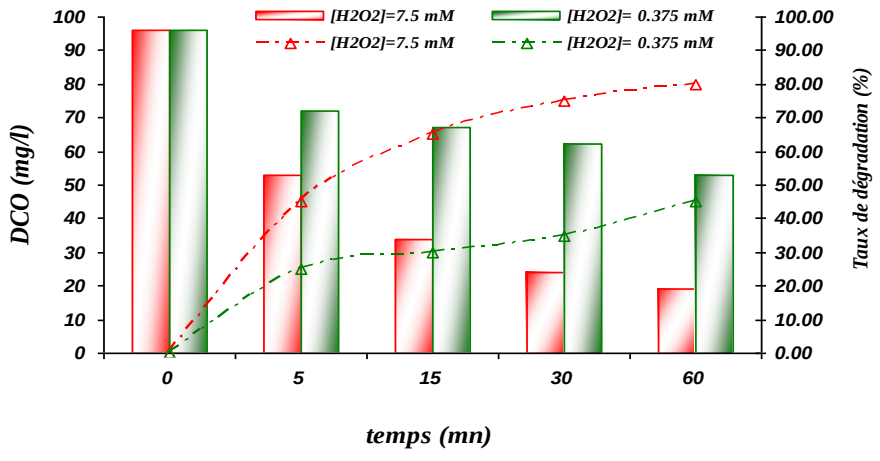


Figure A.70. Evolution de dégradation de RhB par procédé Fenton pour différents concentration de H_2O_2 ([RhB]= 100 µM; [Fe^{2+}] =1 mM; pH=3)

La figure A.5. montre une diminution de la DCO en fonction de l'augmentation de la concentration de H_2O_2 telle que les DCO varient de 96 mg d'O_2/l à 52,8 mg d'O_2/l et de 96 mg d'O_2/l à mg d'O_2/l 19,2 et les taux de dégradation correspondants varient de 0 à 45.00% et à 80,00% pour les concentration de H_2O_2 de 0,375mM et 7,5 mM.

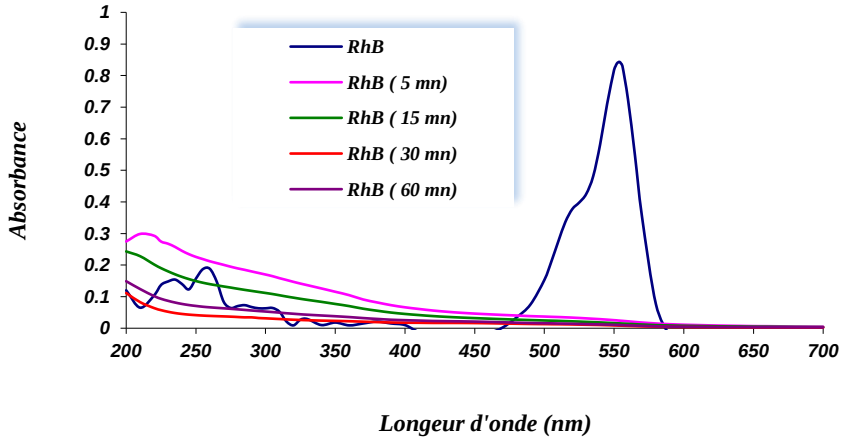


Figure A.71. Spectre UV-vis du Rhodamine B pendant le traitement par procédé Fenton ([RhB] = 100µM, [H_2O_2] =0,375 mM, [Fe^{2+}] =1 mM; pH=3)

A.1.3. Dégradation photochimiques de la Rhodamine B

Les réactifs mis en jeu sont le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux utilisés selon le rapport H_2O_2/Fe^{2+} : 7,5/1 = 7,5.

Les résultats obtenus sont classé dans les tableaux A.4. et A.5. et sont présenté dans les figures A.7. et A.8. pour la décoloration et la dégradation respectivement.

Tableau A.54. Etude cinétique de la décoloration du RhB par procédé Fenton, photo Fenton et solaire Fenton.

Procédé	Fenton	Solaire Fenton	Photo Fenton
temps (mn)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)	$R_{déc}$ (%)
0	0.00	0.00	0.00

1	97.70	97.49	97.39
2	99.15	98.87	98.73
3	99.71	99.64	99.34
5	99.93	99.81	99.76
10	100.00	99.88	99.85
20	99.97	99.97	99.88
30	100.00	100.00	99.95
45	100.00	100.00	99.98
60	100.00	100.00	100.00

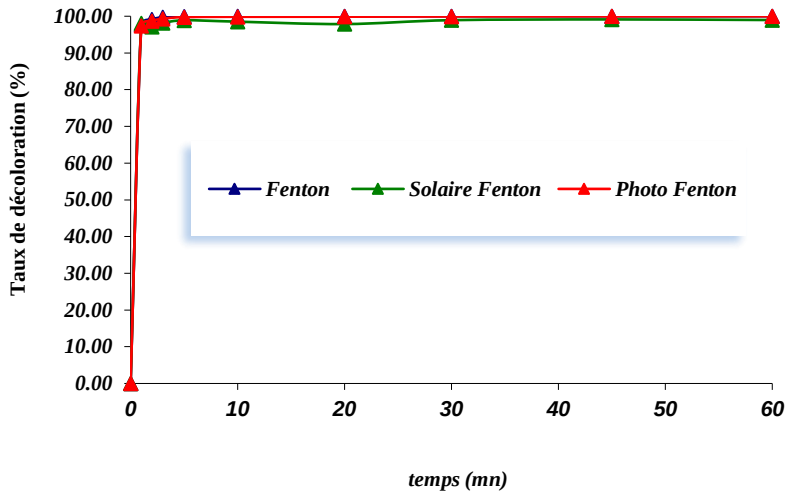


Figure A.72. Evolution des taux de décoloration de RhB par procédé Fenton, photo Fenton et solaire Fenton ([RhB]= 100 µM; [H_2O_2] = 7,5 mM ; [Fe^{2+}] =1 mM; pH=3)

Tableau A.55. Etude cinétique de la dégradation duRhB par procédé Fenton, photo Fenton et solaire Fenton.

Procédé	**Fenton**		**Solaire Fenton**		**Photo Fenton**	
temps (mn)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)	DCO (mg/l)	$R_{dég}$ (%)
0	96	0.00	96	0.00	96	0.00
5	52.8	45.00	4.8	95.00	9.6	90.00
15	33.6	65.00	0	100.00	0	100.00
30	24	75.00	0	100.00	0	100.00
60	19.2	80.00	0	100.00	0	100.00

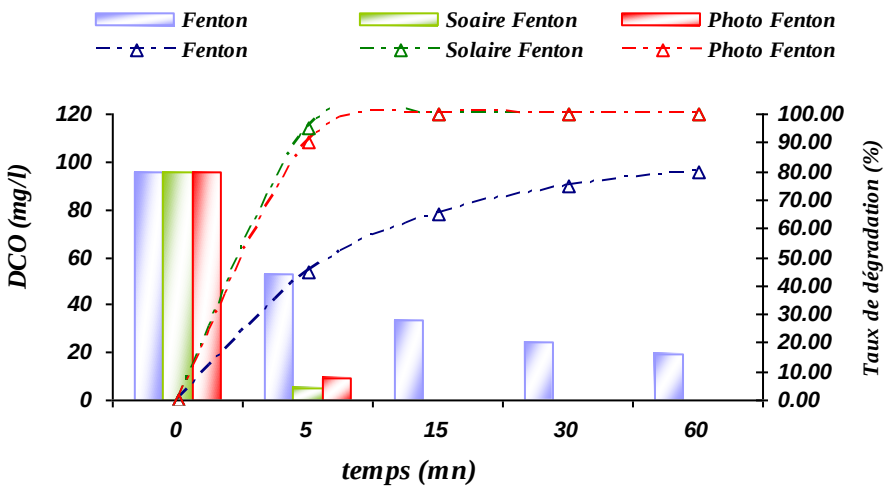


Figure A.73. Evolution des taux de dégradation de RhB par procédé de Fenton, photo-Fenton et solaire-Fenton ([RhB]= 100 µM; $[H_2O_2]$ = 7,5 mM ; $[Fe^{2+}]$ =1 mM; pH=3)

D'après les figures A.7. et A.8. Nous constatons une amélioration de décoloration ainsi la dégradation de Rhodamine B d'un procédé à un autre tels que la décoloration est complète dans tous les procédés et la dégradation est complète au bout de 15 minutes dans les procédés photochimique.

Les résultats montre l'efficacité de ces procédés que ce soit on utilise l'UV ou bien la lumière solaire.