

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master  
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

**Thème**

**ELIMINATION D'UN COLORANT  
ANIONIQUE PAR FENTON**

**Présenté par : M. Nabil FELLAH**

**Devant le jury composé de :**

**Président**

**Examineur**

**Encadreur**

**A-BELAYACHI**

**MCB**

**Université de Mostaganem**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017**

## *Remerciements*

---

Au nom de **Dieu** le tout puissant, et le salut sur le prophète Mohamed messenger de Dieu, que la paix soit sur lui.

Je remercie tout d'abord ma famille qui m'a toujours soutenue et m'a toujours montré amour et respect, plus particulièrement mon père et ma mère.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de structure élaboration et application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M) dirigé par le professeur M. Belouatek. je remercie chaleureusement **Madame Belayachi Amel**, maitre de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de m'encadrer, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour sa disponibilité, et ses remarques pertinentes. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Elle a été très attentive, à l'écoute de toutes mes sollicitations et questions, pendant tout le temps que j'ai consacré à ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux membres du jury d'accepter d'honorer de leur présence et de leur compétence, la soutenance de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de laboratoire pour leurs disponibilités, pour leur gentillesse et patience, pour leurs orientations et leurs remarques objectives.

## Dédicace

---

*Je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant, qui avec son aide, on a pu accomplir notre mémoire.*

*Je dédie ce mémoire :*

*A celle, que le bon dieu dit : « Que le paradis est sous les pieds des mères » : ma mère.*

*A la personne qui m'a conduit vers la bonne voie, avec ses conseils, son amour, son très grand et tendre cœur : mon père.*

*A mon très cher et unique frère « KADA » qui mérite tous le bonheur, la joie et la réussite du monde.*

*A mes sœurs Karima, Halima, Hayat et leurs enfants Inès, Abdallah, Mohamed, Ahmad.  
A tous mes tantes, oncles, cousins et cousines.*

*A mes adorables amis et collègues : Oussama, Mohamed, faisal, Azzedine, Ahemad,  
Amine, Soria, Roufaïda, Aouda et Chaherzad.*

*A tous mes professeurs de chimie.*

*A toute ma promotion 2016-2017*

*Nabil*

## **Résumé**

Ces dernières années, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus stricte. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches environnementales ont connu un développement remarquable.

Le Rouge de Nylosane (2RBL) est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Le procédé appliqué dans cette étude, pour le traitement des solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane, le procédé d'oxydation avancé : Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a permis d'atteindre des taux d'élimination  $>90\%$ .

## Liste des figures

---

Figure I.1. Squelette anthraquinonique .....	(5)
Figure I.2. Squelette azoïque .....	(5)
Figure I.3. Squelette indigoïde .....	(6)
Figure I.4. Squelette denitrosés .....	(6)
Figure I.5. Squelette de Rouge Congo .....	(7)
Figure I.6. Squelette de bleu Capri .....	(7)
Figure III.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane .....	(30)
Figure III.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane .....	(34)
Figure III.3. Effet du rapport molaire $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3, $[RN]=100\mu M$ , $T=303 K$ , $t=24 h$ .).....	(36)
Figure III.4. Effet du rapport molaire $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ en fonction du temps. Conditions expérimentales : pH=3, $[RN]=100\mu M$ , $T=303 K$ , $[Fe^{2+}]= 0.1 mM$ .....	(37)
Figure III.5. Effet du rapport molaire $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ en fonction du temps. Conditions expérimentales : pH=3, $[RN]=100\mu M$ , $T=303 K$ , $[Fe^{2+}]= 0.2 mM$ .....	(37)
Figure III.6. Effet du rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales: pH=3, $[RN]=100 \mu M$ , $T=303 K$ , $t=24 h$ .....	(40)
Figure III.7. Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales: $Fe^{2+} / H_2O_2=1/20$ , $[Fe^{2+}] =0.2Mm$ , $T=303 K$ , pH=3. ....	(41)
Figure III.8. Effet de la concentration du colorant sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales: pH=3, $[Fe^{2+}] =0.2 mM$ , $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] =1/20$ , $T=303 K$ , $t=24 h$ .....	(42)
Figure III.9. Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales: $Fe^{2+} / H_2O_2=1/20$ , $[Fe^{2+}] =0.2Mm$ , $[RN]=100\mu M$ , pH=3. ....	(43)

## Liste des figures

---

Figure III.10. Effet de la température sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$ ,  $[\text{RN}] = 100 \mu\text{M}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .

.....(44)

Figure III.11. Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de l'EC. Conditions expérimentales: pH=3,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$ ,  $[\text{RN}] = 100 \mu\text{M}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ . ... (45)

## Liste des tableaux

---

Tableau II.1. Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO <sup>*</sup> par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	(16)
Tableau III.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane .....	(30)
Tableau III.2. Influence de la concentration en réactifs sur le taux de décoloration du colorant RN par Fenton .....	(36)
Tableau III.3. Influence de la concentration en réactifs sur le taux de dégradation du colorant RN par Fenton. ....	(39)

# Sommaire

---

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale**.....(1)

## Chapitre I : Les colorants

I.1. Introduction.....(3)

I.2. Généralités sur les colorants .....(3)

I.2.1. Définition .....(3)

I.2.2. Nature des colorants .....(3)

I.2.2.1. Colorants naturels .....(4)

I.2.2.1.1. Les colorants à mordant .....(4)

I.2.2.1.2. Les colorants de cuve .....(4)

I.2.2.2. Colorants synthétiques .....(4)

I.2.3. Classification des colorants .....(4)

I.2.3.1. Classification chimique .....(4)

I.2.3.1.1. Colorants anthraquinoniques .....(5)

I.2.3.1.2. Colorants azoïques .....(5)

I.2.3.1.3. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.....(6)

I.2.3.1.4. Colorants indigoïdes .....(6)

I.2.3.1.5. Colorants nitrés et nitrosés.....(6)

I.2.3.2. Classification tinctoriale .....(7)

I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau.....(7)

a) Colorants acides ou anioniques .....(7)

b) Colorants basiques ou cationiques .....(7)

c) Colorants à complexe métallique .....(8)

d) Colorants réactifs .....(8)

I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....(8)

I.2.4. Utilisation des colorants .....(8)

Références bibliographiques.....(9)

# Sommaire

---

## Chapitre II : Fenton

II.1. Introduction .....	(11)
II.2. Procédés d'oxydation avancée .....	(11)
II.3. Les radicaux hydroxyles .....	(13)
II.4. Détermination des constantes cinétiques .....	(14)
II.5. Réactions parasites.....	(15)
II.6. Procédé Fenton .....	(16)
II.6.1. Introduction .....	(16)
II.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II) .....	(17)
II.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène.....	(17)
II.6.2.b. Les catalyseurs .....	(19)
II.6.3. Mécanismes d'oxydation .....	(19)
II.6.4. Applications .....	(20)
II.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton .....	(21)
II.6.5.1. Choix du pH .....	(21)
II.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ .....	(22)
II.6.5.3. Choix de la température .....	(22)
Références bibliographiques.....	(23)

## Chapitre III : partie pratique

III.1. Introduction .....	(29)
III.2. le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) .....	(29)
III.3. Matériels et méthode d'analyse.....	(31)
III.3.1. Mesure de PH.....	(31)
III.3.2. Mesure de l'absorbance.....	(31)
III.3.3. Mesure de la DCO .....	(31)

## Sommaire

---

III.3.3.1. Préparation des solution .....	(32)
III.3.3.2. Protocole d'analyse .....	(32)
III.3.3.3. Equation mises en jeu.....	(32)
III .3.3.4. Résultats et interprétation.....	(33)
III.4. Procédures opération.....	(33)
III.5. Résultats et discussion.....	(34)
III.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	(34)
III.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ .....	(35)
III.5.2.1. Suivi de la décoloration.....	(35)
III.5.2.2. Etude de la dégradation.....	(38)
III.5.3. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane.....	(41)
III.5.3.1. Suivi de la décoloration .....	(41)
III.5.3.2. Suivi la dégradation par DCO .....	(41)
III.5.4. Effet de la température.....	(42)
III.5.4.1. Suivi de la décoloration .....	(43)
III.5.4.2. Suivi de la dégradation par la DCO .....	(43)
III.5.5. Le spectre UV-Visible du colorant RN.....	(45)
Références bibliographiques.....	(46)
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>(48)</b>

### Annexes

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre l'environnement, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement, malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée, intégrant une unité de décoloration.

Les méthodes conventionnelles pour la purification de l'eau sont coûteuses et sont parfois inadaptées aux traitements d'effluents. Parmi les procédés qui permettent de réduire la DCO des effluents, tels que les colorants, les procédés d'oxydation avancée par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), qui produisent, in situ, des entités très réactives tels que les radicaux hydroxyles  $\text{HO}\bullet$ . Ces derniers possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Le procédé Fenton a un fort pouvoir de casser les liens des molécules et de dégrader la matière organique.

L'objectif de ce travail est de démontrer l'efficacité du procédé d'oxydation avancé « Fenton », en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant des industries de textiles. L'étude a porté sur l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique.

Ce manuscrit se compose de 3 chapitres principaux

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les colorants.

## Introduction générale

---

Dans le second chapitre, nous présenterons les données bibliographiques sur le procédé d'oxydation avancé et en particulier le procédé Fenton.

Le troisième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Cette partie décrira les méthodes d'analyses employées au cours de cette étude, elle étudiera les facteurs influençant la dégradation du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton et déterminera les conditions optimales.

## **I.1. Introduction**

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est telle que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est une grande consommatrice d'eau. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrants à la biodégradation [1]. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

## **I.2. Généralités sur les colorants**

### **I.2.1. Définition**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps, c'est un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières 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 [2].

### **I.2.2. Nature des colorants**

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

### **I.2.2.1. Colorants naturels**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

#### **I.2.2.1.1. Les colorants à mordant**

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels, les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

#### **I.2.2.1.2. Les colorants de cuve**

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

### **I.2.2.2. Colorants synthétiques**

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

### **I.2.3. Classification des colorants**

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

#### **I.2.3.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

### I.2.3.1.1. Colorants anthraquinoniques

Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène (Fig I.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [3].

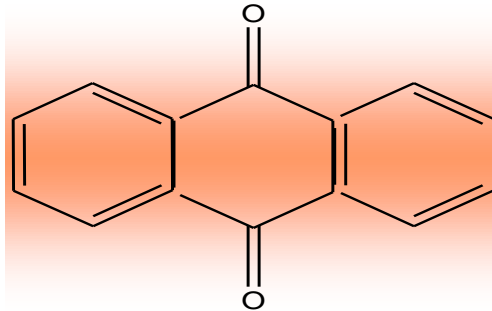


Figure I.1. Squelette anthraquinonique.

### I.2.3.1.2. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Fig I.2) qui s'avère être stable comme colorants de textile [4]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [5].

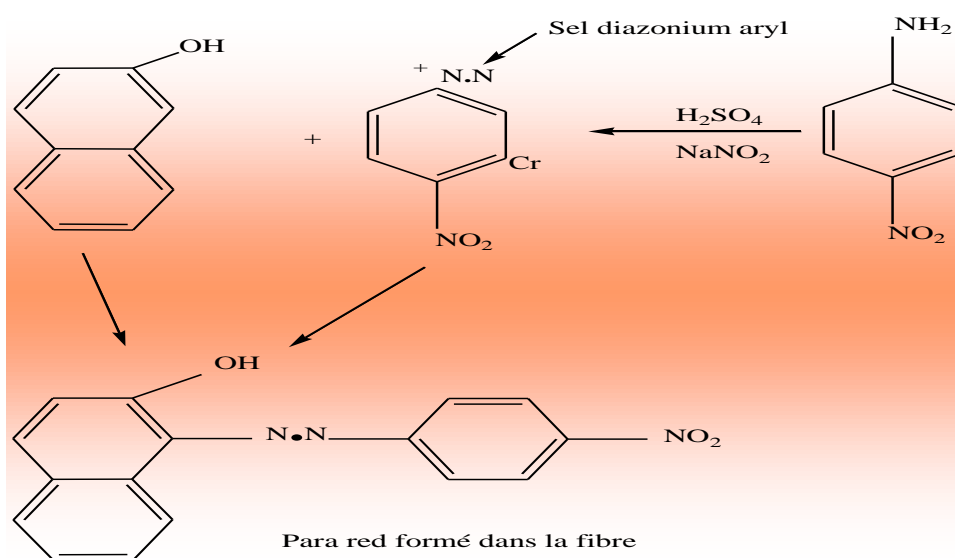


Figure I. 2. Squelette azoïque.

### I.2.3.1.3. Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [6, 7].

### I.2.3.1.4. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Fig I.3) [8].

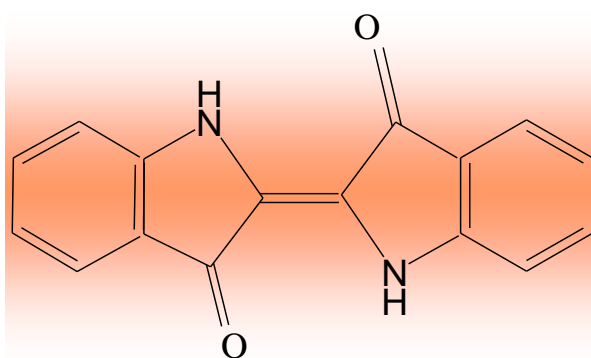


Figure I.3. Squelette indigoïde.

### I.2.3.1.5. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Fig I.4), caractérisés par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [8, 9].

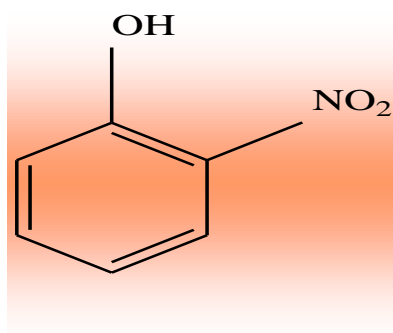


Figure I. 4. Squelette dénitrosés.

### I.2.3.2. Classification tinctoriale

#### I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

##### a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Fig I.5), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [8,10].

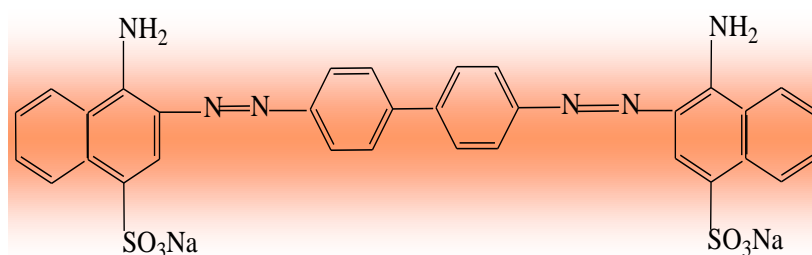


Figure I.5. Squelette de Rouge Congo.

##### b. Colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Fig I.6). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [4,8].

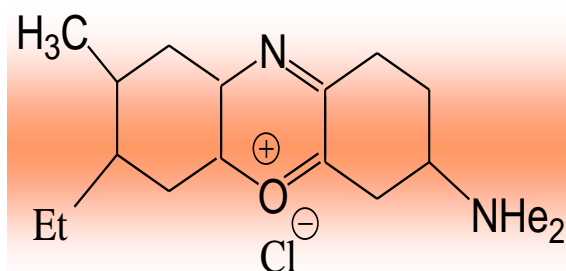


Figure I.6. Squelette de bleu Capri.

**c. Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants.

**d. Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [9-11].

**I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau**

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre et colorants d'oxydation [6,12].

**I.2.4. Utilisation des colorants**

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%.
- Papiers : 10%.
- Matières plastiques et élastomères : 10%.
- Cuirs et fourrures : 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

- [1] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China,(2005).
- [2] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.
- [3] Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam. and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. (2002).
- [4] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222.
- [5] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, (2005).
- [6] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.(1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [7] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [8] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [9] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380.
- [10] Slejko, F.L.(1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [11] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [12] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.

## II.1. Introduction

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer 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].

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]).

## II.2. Procédés d'oxydation avancée

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 POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ce sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [5]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques [6,7] ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux [6,8] ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [6] ;
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux [6,9] ;
- 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 traitement principal [10] ;
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (*in situ*) d'entités appelées les radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont :

- Le radical hydroxyle  $HO\bullet$  : le plus réactif ;
- L'ion radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  : assez réactif ;
- L'ion ozonide  $O_3^{\bullet-}$  : peu réactif ;
- Le radical hydroperoxyde  $HO_2\bullet$  : inerte ;
- Le radical  $HO_3\bullet$  : inerte [5].

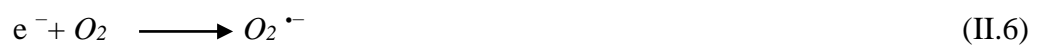
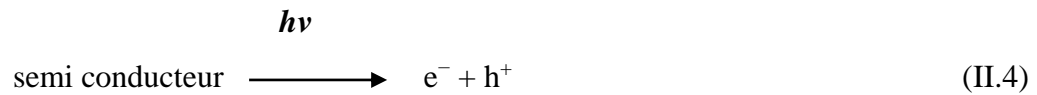
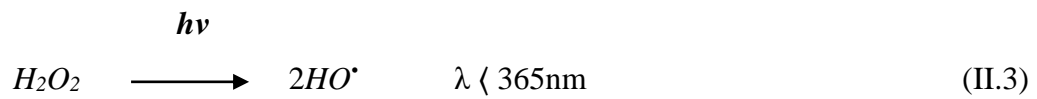
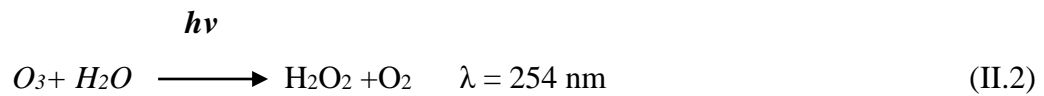
La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) [11]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [12, 13], qui est non sélectif, très réactif, très oxydant [14] et permet d'oxyder voire minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelques heures [15]. Il réagit généralement au moins un million de fois plus vite que l' $O_3$  et l' $H_2O_2$  [11]. D'une manière générale on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

- ✓ **Activation chimique** : pour les procédés impliquant le couple  $O_3 / H_2O_2$



- ✓ **Activation photochimique** : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé

aux oxydants  $O_3$  et/ou  $H_2O_2$ , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



✓ **Activation catalytique** : dans ce cas, on cite les procédés Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/sel de fer), le procédé d'ozonation catalytique, et les procédés catalytiques à base d'hypochlorite [11].

### II.3. Les radicaux hydroxyles

Les POA ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Compte tenu que ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée, ils doivent être produits de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques. Ces espèces sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement, à d'autres agents couramment utilisés. Leur potentiel d'oxydoréduction (à T=25°C) est égal à 2,8V/ENH (ENH : électrode normale d'hydrogène [15]). Ils sont classés en deuxième position après le fluor et ils sont plus puissants que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore. Contrairement aux oxydants puissants comme XeF et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalométhanes cancérigènes avec les matières organiques, les radicaux HO• répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ❖ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ❖ Ne pas être toxique ;
- ❖ Ne pas être corrosif pour les équipements ;

- ❖ Être le plus rentable possible ;
- ❖ Être relativement simple à manipuler.

Les radicaux HO• ont un temps de demi-vie estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [3,5]. La mesure de leur concentration est très difficile parce qu'ils réagissent très rapidement [16]. A l'état d'équilibre la concentration des HO• est entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$  M [9]. Leur vitesse de réaction avec les composés organiques est souvent inférieure à la milliseconde [17].

#### II.4. Détermination des constantes cinétiques

La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO• sur les composés organiques (S) est décrite comme suivant :



L'expression cinétique s'écrit :

$$v = -d[\text{S}] / dt = k_S \times [\text{S}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{II.8})$$

avec : [S] = concentration en composé organique.

En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit :

$$v = k_{S(\text{app})} \times [\text{S}] \quad \text{avec:} \quad k_{S(\text{app})} = k_S \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{II.9})$$

Une méthode de détermination des constantes cinétiques consiste en mise en place de la cinétique compétitive. Le composé S pour lequel on souhaite déterminer la constante cinétique avec les HO• est oxydé en présence d'un composé de référence M dont la constante de vitesse absolue est connue :

$$-d[\text{M}] / dt = k_M \times [\text{M}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{II.10})$$

$$= k_{M(\text{app})} \times [\text{M}] \quad \text{avec} \quad k_{M(\text{app})} = k_M \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{II.11})$$

L'intégration des équations (II.9) et (II.11) donne :

$$\ln[S]/[S]_0 = -k_{S(\text{app})} \times t \quad (\text{II.12})$$

$$\ln[M]/[M]_0 = -k_{M(\text{app})} \times t \quad (\text{II.13})$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln[S]/[S]_0 = k_S / k_M \times \ln[M]/[M]_0 \quad (\text{II.14})$$

### II.5. Réactions parasites

Les réactions des radicaux HO• avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ( $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [18]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO• et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et /ou les réactifs eux-mêmes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

**Tableau II.1.** Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO<sup>•</sup> par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	k (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
HO <sup>•</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HO <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>•</sup>	8,5 × 10 <sup>6</sup>	Buxton <i>et al.</i> , 1988 [19]
HO <sup>•</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → HO <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2•</sup>	3,9 × 10 <sup>8</sup>	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	1 × 10 <sup>12</sup> (pKa=10,33)	Smith et Martell, 1976[20]
CO <sub>2</sub> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	1 × 10 <sup>12</sup> (pKa=6,35)	Smith et Martell, 1976[20]
HO <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + HO <sup>-</sup>	2 × 10 <sup>4</sup>	Maruthamuthu et Neta, 1978[21]
HO <sup>•</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → HO <sup>-</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 × 10 <sup>7</sup>	Black et Hayon, 1970[22]
<b>HO<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → HO<sub>2</sub><sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O</b>	2,7 × 10 <sup>7</sup>	<b>Buxton <i>et al.</i>, 1988[19]</b>
HO <sup>•</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + HO <sup>-</sup>	7,5 × 10 <sup>9</sup>	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
<b>HO<sup>•</sup> + Fe<sup>2+</sup> → HO<sup>-</sup> + Fe<sup>3+</sup></b>	3,2 × 10 <sup>8</sup>	<b>Stuglik et Zagorski, 1981[23]</b>
HO <sup>•</sup> + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + O <sub>2</sub>	2,0 × 10 <sup>9</sup>	Staelin <i>et al.</i> , 1984 [24]
HO <sup>•</sup> + Cl <sup>-</sup> → Cl <sup>•</sup> + HO <sup>-</sup>	4,3 × 10 <sup>9</sup>	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
HO <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> + H <sub>2</sub> O	1,4 × 10 <sup>7</sup>	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]

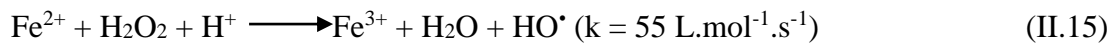
Plusieurs données bibliographiques confirment que le procédé FENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation. En outre, il est caractérisé par la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques.

## II.6. Procédé Fenton

### II.6.1. Introduction

Fenton décrit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup> nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [25-28]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [29] identifiaient le radical hydroxyle comme étant

l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [30] :



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

1. Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.15) réagissent très rapidement ;
2. Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
3. Les produits finaux ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques [31, 25, 26, 32]. Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

Dans le cas de la présence excessive de peroxyde d'hydrogène, la réaction FENTON se déroule seulement dans laps des premières secondes ou minutes. Après ce temps court, l'oxydation devient du type de la réaction « FENTON-like ». Jusqu'à présent, la plupart des applications pratiques ont utilisé un excès de peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, les réactions « FENTON-like » sont les plus fréquentes.

## II.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)

### II.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité [33], et une source potentielle de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  [34].

Il est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO en prédigestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants, teintures..., ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement

existant (floculation/ précipitation, flottation...), et plus c'est une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre  $\text{OH}\cdot$ . En oxydation forte, il réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium) [34].

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant non polluant, s'il n'est pas consommé rapidement au cours de l'oxydation, il se décompose en donnant uniquement le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . C'est pour cela son utilisation est conforme aux règlements d'environnement stricts.

L'eau oxygénée compte parmi les oxydants les plus intéressants, parce qu'elle est active même à température ambiante et donne le  $\text{O}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  comme produits finaux.

Certains polluants sont oxydés en composés biodégradables par le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène formé à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribue à l'augmentation de la biodégradabilité.

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents [35], contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires [36]. Son activation peut se faire selon les voies suivantes :

- **Activation par hypochlorite** : consiste à la production de l'oxygène singulier [1].
- **Activation par catalyseur métallique** : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques [4]. De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  a une importance particulière [1].
- **Activation par  $\text{O}_3$  et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.

### II.6.2.b. Les catalyseurs

Le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire davantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible [37].

Non seulement le fer est un élément important et omniprésent dans la nature, il est employé fréquemment dans le traitement des eaux. Depuis des années, le fer a été utilisé comme coagulant, adsorbant et catalyseur dans le traitement des eaux. Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène [38].

Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Fe(III) ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT [39]. En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines [40], ou sous forme de Fe-Al12-PIILC [41, 42], Fe-Ce-Al supporté sur l'argile [43], Fe/ZSM5 [44] et ferroxalate [16].

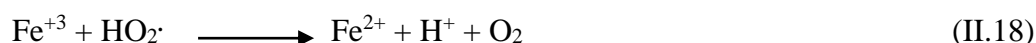
### II.6.3. Mécanismes d'oxydation

Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en solution aqueuse acide (la réaction FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle ( $\text{OH}\cdot$ )

connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ , selon le mécanisme suivant [32-45] :



Le  $\text{Fe(III)}$  formé dans la réaction (II.16) peut régénérer  $\text{Fe}^{2+}$  de différentes manières [46] :



Le  $\text{Fe}^{2+}$  régénéré réagit avec le peroxyde d'hydrogène, engendrant une génération catalytique des radicaux hydroxyles.

#### II.6.4. Applications

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

- Coagulation/réactif Fenton : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides [47], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire [47, 48] ;
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [2] ;
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [45, 46], pharmaceutique (comme un prétraitement) [49], teinture [50], les colorants [51], des huileries d'olive [52,53], pétrolière [54] et cosmétique [55] ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [56] et traitement des saumures [57,58] ;
- Traitement des eaux usées de traitement de surface [59] ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [60] ;
- La dégradation de bisphénols [61] ;

- Traitement des lixiviats de décharge [62] ;
- Oxydation du phénol [63] ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (Flotron, 2004) ;
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [15].

## II.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

### II.6.5.1. Choix du pH

L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [31]. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous dont la constante de vitesse est relativement élevée ( $k_{OH^{\bullet},H^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [64].



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de  $10^7$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation en radicaux par la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 [65-69]. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. Par exemple, une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Fenton photo-assistée a montré qu'à pH 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement

dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [65]. Pour des valeurs de pH plus élevées ( $> 4$ ), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce précipité étant très stable ( $K_s = 10^{-38}$ ), la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

#### II.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

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 [69]. 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.6.5.3. Choix de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [52].

- [1]Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457.
- [2]Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of HazardousMaterials 144,577-784.
- [3] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ».Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, ZawlotzkiGuivarch, Elodie – 2004
- [4]Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(III)/Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [5]Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.
- [6]ZhouH., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J.Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.
- [7]Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35(4), 95-102.
- [8]Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 166-175.
- [9]Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research 36, 1034–1042.
- [10]Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. EnvironmentalTechnology 22, 813-822.
- [11]Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.
- [12]Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of Hazardous Materials 139, 244-253.

- [13] Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B:environmental* 66, 58-63.
- [14] Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331.
- [15] Flotron V, 2004. 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 résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [16] Hislop K.L, 1999. The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogen peroxide systems. Thèse de doctorat, université de Weston Ontario.
- [17] Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chromium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta* 70, 668-675.
- [18] HAAG W., YAO C.C.D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1005-1013.
- [19] BUXTON G.U., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 2, 513-759.
- [20] SMITH R.M., MARTELL A.E. *Critical stability constants*; New York : Plenum Press, 1976.
- [21] MARUTHAMUTHU P., NETA P., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 710–713.
- [22] BLACK E.D., HAYON E., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3199-3203.
- [23] STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 1981, 17, 229-233.
- [24] STAEHELIN J., BÜHLER R.E., HOIGNE J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO• and HO<sub>4</sub>• as chain intermediate. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 24, 5999-6004.
- [25] SPADARO J.T., ISABELLE L., RENGANATHAN V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Envir. Sci. Techn.*, 1994, 26, 1389-1383.

- [26] BANDARA J., MORRISON C., KIWI J., *et al.* Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 1996, 99, 57-66.
- [27] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., *et al.* The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyphenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 2001, 35, 5, 1338-1343.
- [28] DE HEREDIA J.B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J.R., PERES J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2001, 45, 85-90.
- [29] HABER F., WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc.Roy. Soc. A.*, 1934, 134, 332-351.
- [30] KIWI J., LOPEZ A., NADTOCHENKO V. Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Env. Sci. Techn.*, 2000, 34, 2162-2168.
- [31] KUO W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 1992, 26, 7, 881-886.
- [32] LIN S.H., LO C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, 1997, 31, 8, 2050-2056.
- [33]Roques H, 1990. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, pp : 715-758.
- [34]Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.* 33 No 5, pp 1247-1251.
- [35]Beltrán F.J., Enciner J.M., Gonzalez J.F., 1997a. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2: Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research* 31, 2415-2428.
- [36]Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50.
- [37]Debellefontaine H., Striolo Ph., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J., 1992. Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés. *Revue des sciences de l'eau* 5, 555-572.
- [38]Koller E, 2001. Génie chimique. L'usine nouvelle, Dunod-Paris, pp : 38.
- [39]Kušić H., Koprivanac N., LončarićBožić A., Selanec I., 2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B136*, 632-644.

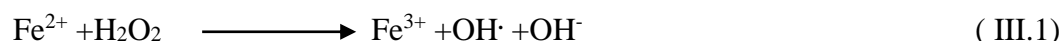
- [40] Liou R.-M., Chen S.-H., Hung M.-Y., Hsu C.-S., Lai J.-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125.
- [41] Catrinescu C., Teodosiua C., Macoveanua M., Mische-Brendleb J., Le Dred R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154–1160.
- [42] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 243-248.
- [43] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [44] Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today* 55, 61-69.
- [45] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [46] Liu R., Chiu H.M., Shiao C.-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y.-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [47] Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluralin effluent. *Journal of Hazardous Materials B* 127, 111–119.
- [48] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard Mater.* 116, 95–102.

- [49]San SebastiánMartínez N., FígulsFernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003.Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B101*, 315–322.
- [50]Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [51]Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments 76*, 714-720.
- [52]Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J.Agric. Food Chem 49*, 1873-1880.
- [53]Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001.Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonationprocesses with an aerobic biological treatment. *Water SciTechnol 44*; 103-8.
- [54]Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and  $Fe^{2+}$  from acidic waste liquor. *Desalination 160*, 123-130.
- [55]Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials 143*, 128-134.
- [56]Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut 105*, 685–700.
- [57]Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, *J. Hazard. Mater 96*, 259–276.
- [58]Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *J. Hazard. Mater 96*, 277–290.
- [59]Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere 64*, 1536-1540.
- [60]Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D, 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B:Environmental 72*, 26-36.

- [61] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.
- [62] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of hazardous materials B136*, 618-623.
- [63] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [64] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378.
- [65] Kuo C.Y. et Lo S.L. (1999) « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, 38, 2041-2051.
- [66] Pignatello J.J. (1992) « Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- [67] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991a) « Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1419-1427.
- [68] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991b) « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777-782.
- [69] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.

### III.1. Introduction

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles  $HO\cdot$  en milieu acide et en conditions ambiantes [1,2] suivant la réaction (III.1) (réaction de Fenton) :



Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [3,4] et les colorants [5].

Dans ce travail, on a étudié la dégradation du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le procédé Fenton dans le but d'étudier l'effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant par les radicaux hydroxyles produits par la réaction Fenton dans la solution.

### III.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la  $DL_{50}$  pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la  $CL_{50}$  pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

Tableau III.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Na
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å <sup>O3</sup>
Concentration en colorant	35-40%
$\lambda_{\max}$	500 (nm)
pK <sub>a1</sub> , pK <sub>a2</sub>	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)

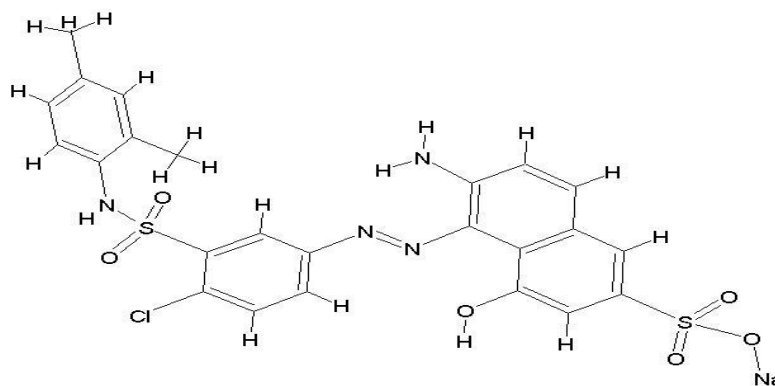


Figure III.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

**III.3. Matériels et méthodes d'analyse****III.3.1. Mesure de pH**

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HNO<sub>3</sub> ou une solution de NaOH (0.1N).

**III.3.2. Mesure de l'absorbance**

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

**III.3.3. Mesure de la DCO**

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique.

La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisé pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle le 'blanc'.

Un essai à blanc sera réalisé où l'eau à analyser sera remplacé par de l'eau distillée.

### III.3.3.1. Préparation des solutions :

- *Solution de digestion :*

Dissoudre 80g de sulfate de mercure  $\text{HgSO}_4$  dans 800ml d'eau, ajouter avec précaution 200ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , laisser refroidir et ajouter 11.767g de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, transférer la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter en volume.

- *Réactif acide*

Ajouter 1 g de sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  à 40 ml d'eau distillée, ensuite verser 960 ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et laisser reposer pendant 24 heures.

- *Solution de dosage*

Solution titrée de Sulfate de fer II et d'ammonium hexahydraté  $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$  de concentration 0.12 M : dissoudre 47 g de ce dernier dans l'eau distillé, ajouter 20 ml d'acide sulfurique, refroidir et diluer à 1000 ml.

### III.3.3.2. Protocole d'analyse

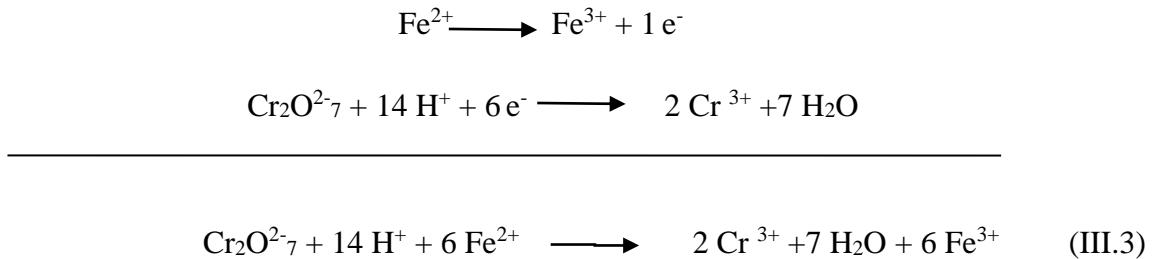
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0.24N) sont additionnés à 10 ml de l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissement avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant de type thermoreactor modèle FB 15004 à une température de  $150^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

### III.3.3.3. Equation mises en jeu :

Réaction (III.2) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (III.3) d'oxydoréduction pour le dosage des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui n'ont pas réagi lors de la réaction (III.2) par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  :



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

#### III.3.3.4. Résultats et interprétation :

Pour l'essai à blanc, on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml. La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO \text{ (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{III.4})$$

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.

#### III.4. Procédures opératoires

Pour chaque expérience, une solution aqueuse synthétique du colorant RN de 100  $\mu\text{M}$ , a été préparée.

Dans toutes les expériences réalisées dans cette partie d'étude, le niveau initial de pH a été fixé à une valeur de 3, par l'addition d'une quantité appropriée de solution d'acide nitrique. La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : dans un bécher, on introduit un volume de la solution mère du colorant RN (selon les concentrations exigées par l'expérience), on ajuste le pH, puis une quantité de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , ensuite un volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentré, celle-ci est agitée sous une température de réaction constante en utilisant un bain thermostaté. Les échantillons prélevés en fonction du temps de traitement doivent être analysés immédiatement car la réaction continue après le prélèvement, donc la mesure de l'absorbance doit terminer dans une minute, idem pour la mesure de la DCO et les autres analyses [6].

### III.5. Résultats et discussion

#### III.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant RN par spectrophotométrie se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 1 (annexe) et représentés sur la figure (III.2).

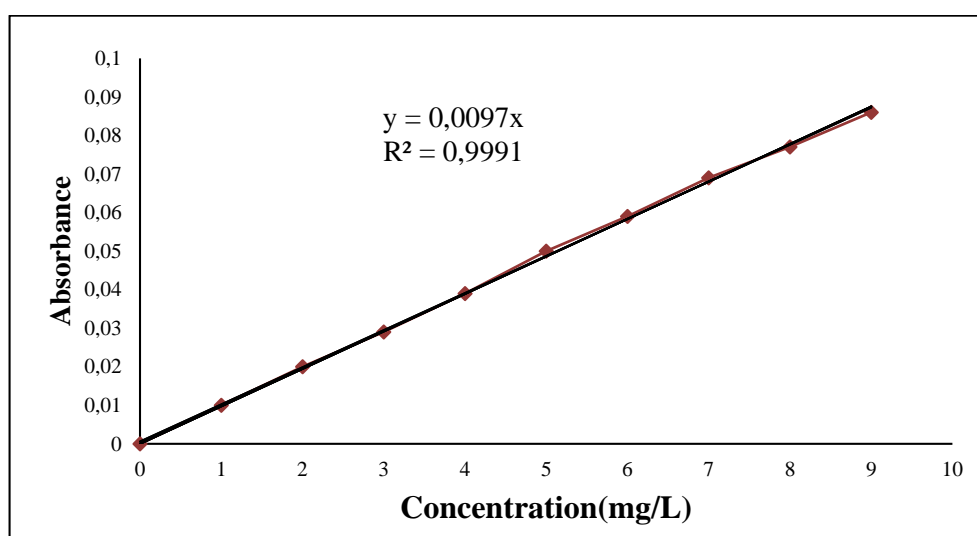


Figure III.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné  $A = 0.0097 C$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.9991$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

### III.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$

#### III.5.2.1. Suivi de la décoloration

Il est cité dans la littérature que le rapport  $Fe^{2+} / H_2O_2$  est un facteur clé pour améliorer le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux  $HO\bullet$  et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale [7].

Il a été confirmé que le rapport optimal est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux  $HO\bullet$  [7].

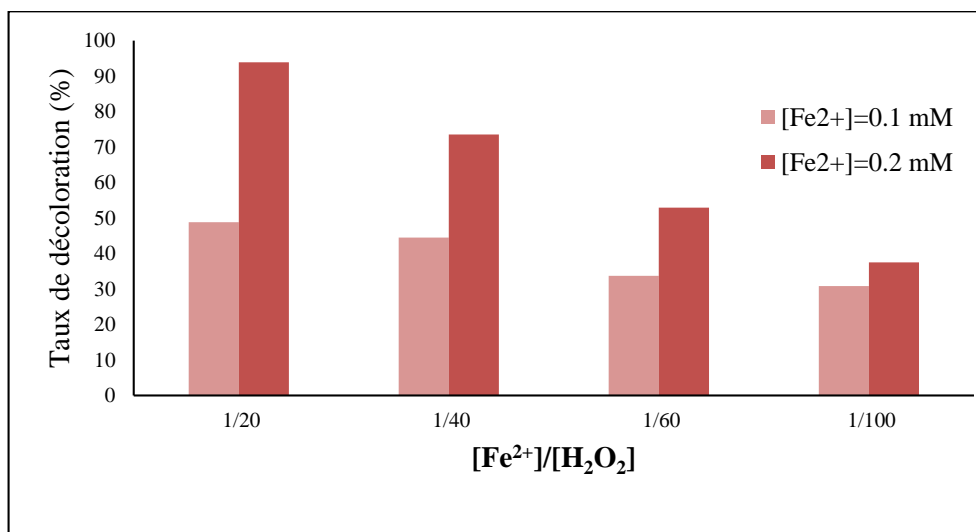
Dans cette partie d'étude, on a effectué une série d'expériences, en variant le rapport molaire  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$  de 1/20, 1/40, 1/60 et 1/100 pour des concentrations initiales de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0,1 et 0,2 mM afin de déterminer les conditions optimales pour la dégradation d'une solution aqueuse contenant initialement 100  $\mu M$  du colorant RN par le procédé Fenton.

Au cours de la réaction et pendant les 24 heures de traitement, des prélèvements ont été effectués pour le suivi de l'opération de la dégradation du RN.

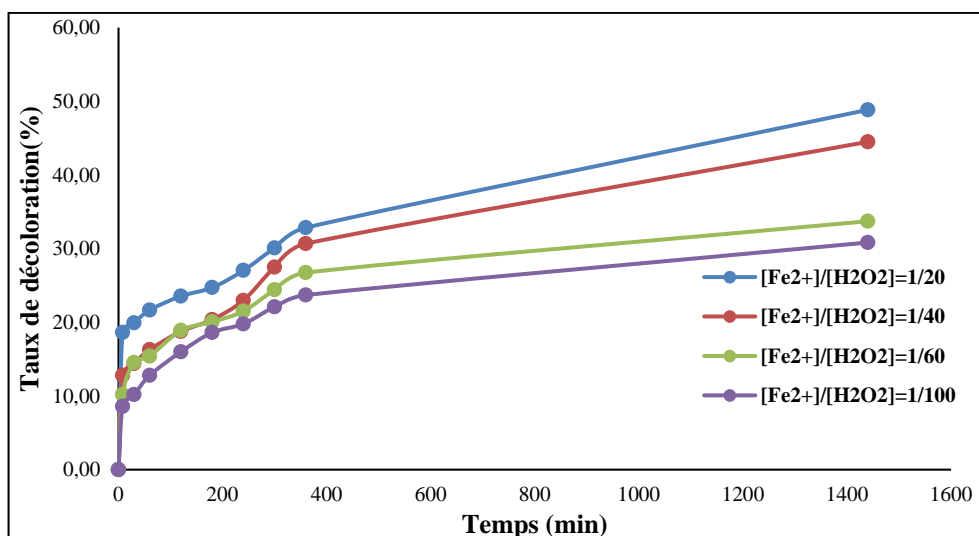
$$\text{Le taux de décoloration } R(\%) = \frac{Abs_0 - Abst}{Abs_0} \times 100 \quad (III.5)$$

**Tableau III.2.** Influence de la concentration en réactifs sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton.

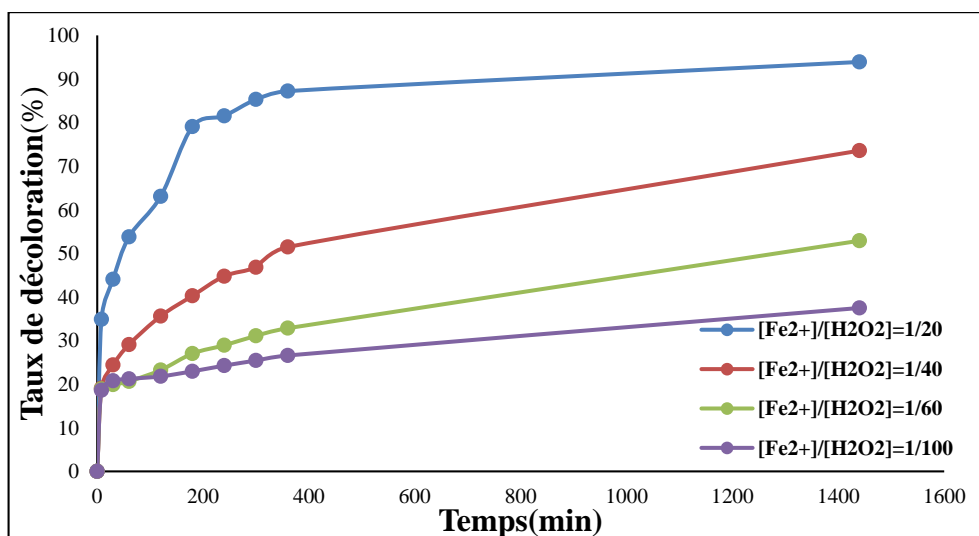
[Fe <sup>2+</sup> ] mM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM	[Fe <sup>2+</sup> ]/ [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Taux de Décoloration(%)
0.1	2	1/20	48,84
	4	1/40	44,48
	6	1/60	33,72
	10	1/100	30,81
0.2	4	1/20	<b>93,90</b>
	8	1/40	73,55
	12	1/60	52,91
	20	1/100	37,50



**Figure III.3.** Effet du rapport molaire [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] sur le taux de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3, [RN]=100μM, T=303 K, t=24 h.



**Figure III.4.** Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  en fonction du temps. Conditions expérimentales :  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{RN}]=100\mu\text{M}$ ,  $T=303\text{ K}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{ mM}$ .



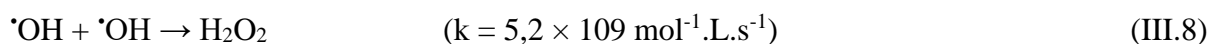
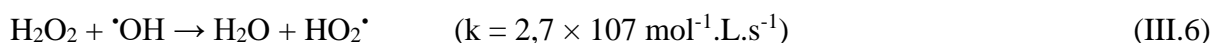
**Figure III.5.** Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  en fonction du temps. Conditions expérimentales :  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{RN}]=100\mu\text{M}$ ,  $T=303\text{ K}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{ mM}$ .

Les figures (III.3), (III.4) et (III.5) montrent que la décoloration la plus rapide est obtenue pour le rapport  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Un rapport supérieur ou inférieur à cette valeur ne semble pas aller en faveur d'une diminution du temps de traitement ou d'une augmentation du pourcentage de la décoloration.

D'après ces résultats, on peut dire que :

Une oxydation du substrat optimale peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles par les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux, est limitée. Ceci implique que, ni le peroxyde d'hydrogène, ni l'ion ferreux ne doivent être surdosés afin que la quantité maximale de radicaux hydroxyles soit disponible pour, par la suite, oxyder les polluants organiques. D'autre part, le rapport  $[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport au peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions et de plus, le fer(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités. Par contre, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport aux ions ferreux, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible du fer ferreux [2].

Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrats organiques. Toutefois, si l'excès de peroxyde d'hydrogène devient trop important, celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles et favorise leur recombinaison, selon les réactions suivantes :



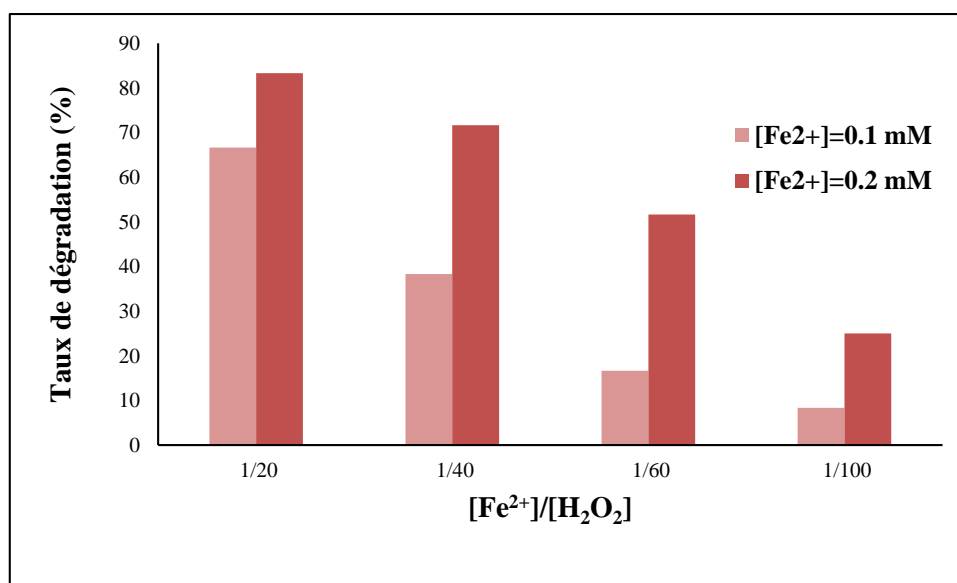
### III.5.2.2. Etude de la dégradation

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydable présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisé pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau [8]. Suite au traitement par procédé Fenton, nous avons obtenu les DCO après 24h de traitement pour différentes concentrations initiales du rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$

$$\text{Le taux de dégradation } R(\%) = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

**Tableau III.3.** Influence de la concentration en réactifs sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton.

[Fe <sup>2+</sup> ] mM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM	[Fe <sup>2+</sup> ]/ [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Taux de Dégradation(%)
0.1	2	1/20	66,66
	4	1/40	38,33
	6	1/60	16,66
	10	1/100	8,33
0.2	4	1/20	<b>83,33</b>
	8	1/40	71,66
	12	1/60	51,66
	20	1/100	25



**Figure III.6.** Effet du rapport  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales :  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{RN}]=100 \mu\text{M}$ ,  $T=303 \text{ K}$ ,  $t=24 \text{ h}$ .

La figure (III.6) montre que le meilleur taux de dégradation du colorant RN est obtenu pour :  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par la décoloration.

On peut conclure que le rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  a différentes influences sur la minéralisation et cela dépend de la structure chimique ainsi que de la taille des molécules de différents types de colorants [9].

Le fer ferreux et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne réagissent pas seulement pour générer les radicaux hydroxyles selon la réaction (IV.4), mais ils peuvent jouer le rôle de scavenger et consommer les  $\text{OH}^\cdot$  (Réactions IV.6, 7, 8 et 10). De ce fait il faut optimiser le rapport molaire  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ . Aussi, il a pu être précisé que le changement de l'optimal du rapport molaire dépend de la structure chimique du colorant et dépend également de la concentration de l'ion ferreux ce qui n'est pas souvent souligné dans la littérature [9].

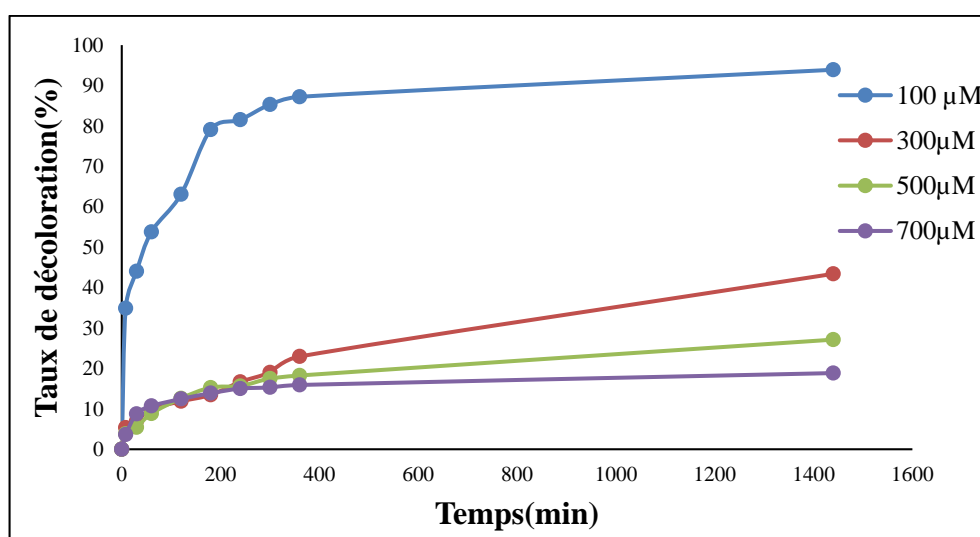


### III.5.3. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison qu'on a étudié l'influence de ce paramètre sur le procédé Fenton.

#### III.5.3.1. Suivi de la décoloration

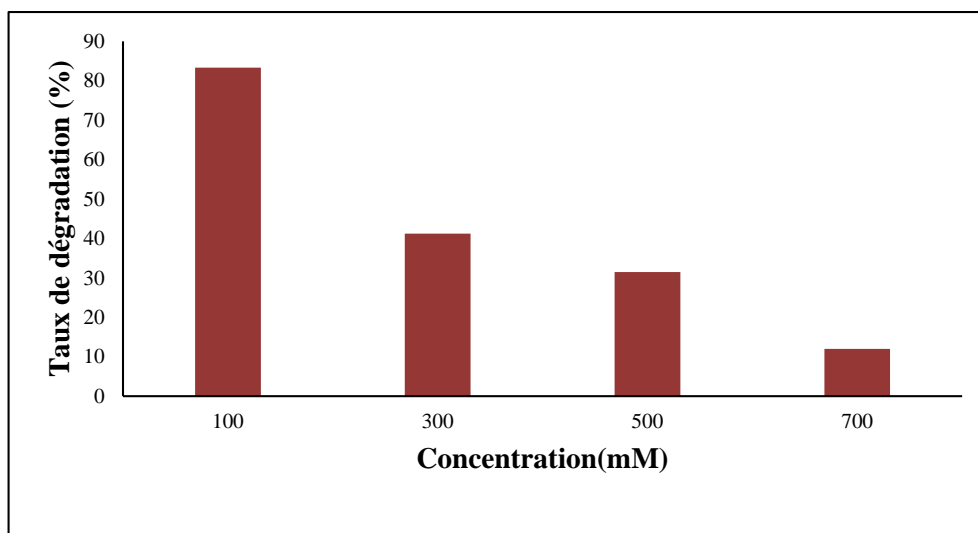
Des solutions du colorants RN ont été traitées par le réactif Fenton pendant 24 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations initiales du colorant RN.



**Figure III.7.** Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ Mm}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

#### III.5.3.2. Suivi de la dégradation par la DCO

La dégradation est appréciée par la mesure de la demande chimique en oxygène. Les échantillons sont analysés directement après 24 heures de traitement.



**Figure III.8.** Effet de la concentration du colorant sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3,  $[Fe^{2+}] = 0.2$  mM,  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$ , T=303 K, t=24 h.

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation, suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO diminue avec la concentration du colorant RN.

L'augmentation de la concentration du colorant RN de 100 à 700  $\mu$  mol L<sup>-1</sup> diminue le taux de décoloration de 93,9 à 18,86 % et le taux d'abattement de la DCO de 83,33 à 12 % après 24 h de traitement. L'augmentation de la concentration du colorant augmente le nombre de molécules du colorant dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation.

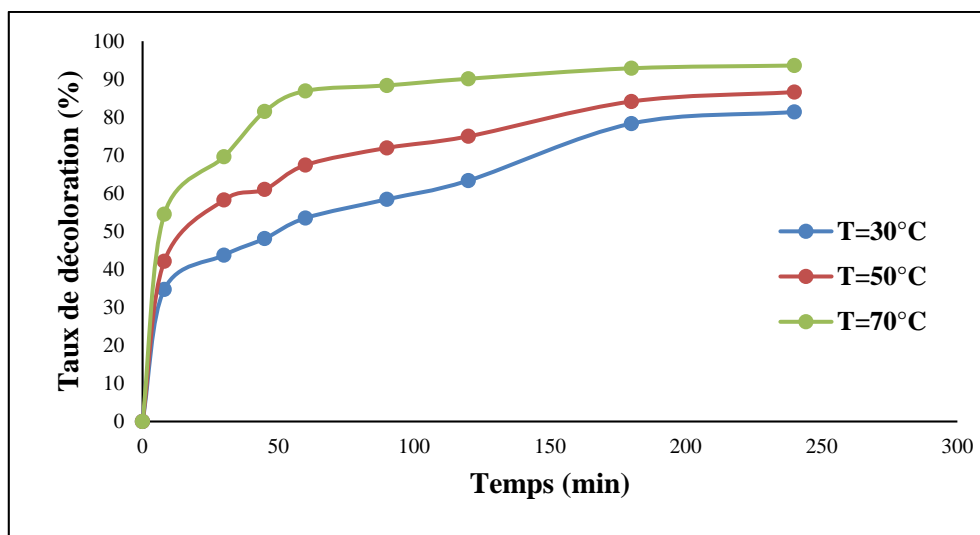
#### III.5.4. Effet de la température

Gogate et Pandit [10] conviennent que l'oxydation pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est accélérée par l'augmentation de la température, mais ils recommandent une température maximum de réaction de 40 °C, parce que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est très rapidement dégradé au-dessus de cette température. Réciproquement, Chen et autres [11] ont vérifié que l'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans des procédés d'oxydation est efficace jusqu'à 100°C.

De ce fait, il a été intéressant d'étudier l'effet de la température sur la dégradation du colorant RN pour la dose du catalyseur, le rapport molaire  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$  et la concentration initiale du colorant RN optimaux.

### III.5.4.1. Suivi de la décoloration

Des solutions du colorant RN ont été traitées par le procédé Fenton durant un temps de 4 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes températures.

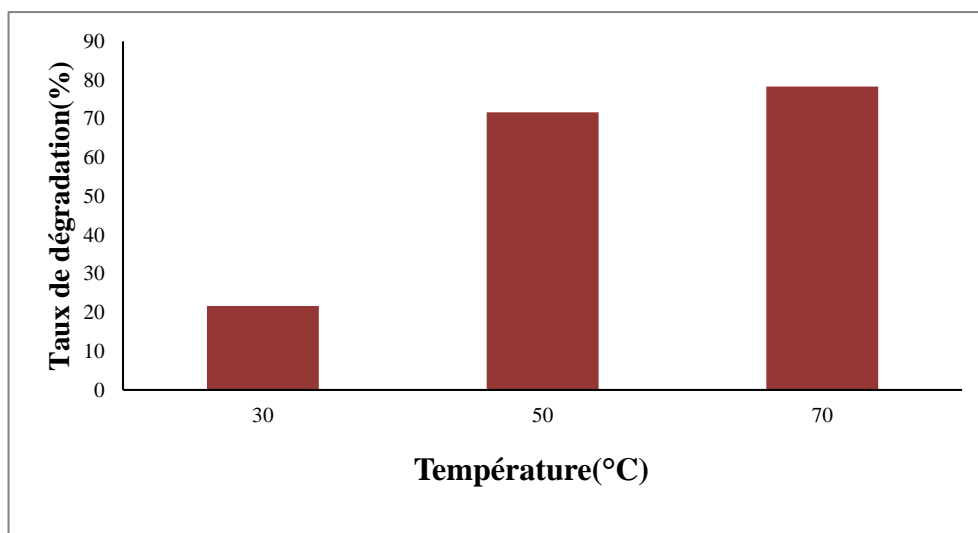


**Figure III.9.** Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps.

Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ Mm}$ ,  $[\text{RN}] = 100 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

### III.5.4.2. Suivi de la dégradation par la DCO

La demande chimique en oxygène permet la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la totalité de la matière oxydable (organique et minérale), elle reflète son degré de minéralisation [12].



**Figure III.10.** Effet de la température sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3,  $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$ ,  $[RN] = 100 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .

Les résultats obtenus montrent que :

Plus la température augmente, plus la cinétique de dégradation (suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO) est rapide et l'efficacité du traitement est importante.

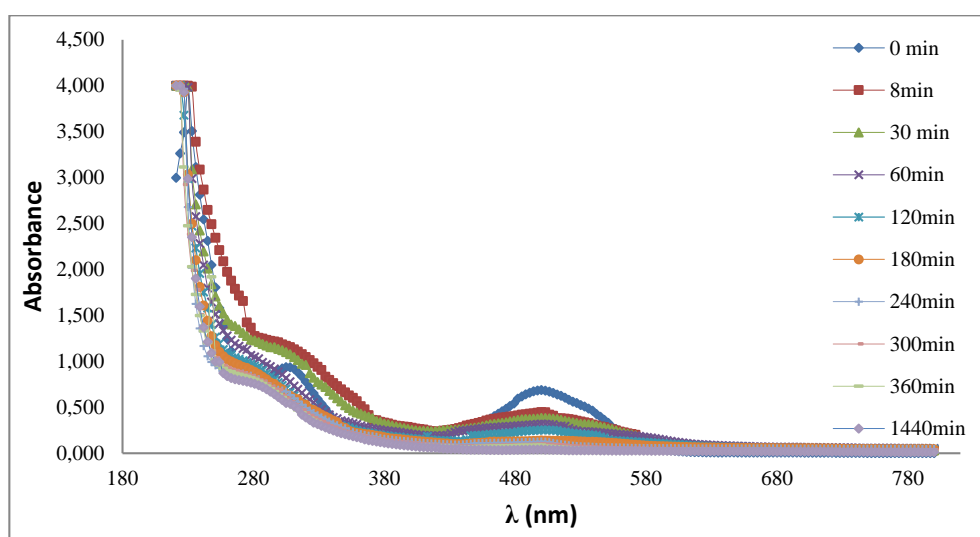
Cela peut être expliqué par l'augmentation de la constante cinétique (loi d'Arrhenius). En effet la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux est accélérée ainsi que la régénération des radicaux hydroxyles qui dégradent le colorant RN [6].

A des températures élevées, les deux réactions de Fenton sont accélérées suivant la loi d'Arrhenius. Par conséquent, les  $Fe^{2+}$  régénérés rapidement à partir de  $Fe^{3+}$ , à cause de la température élevée vont réagir avec  $H_2O_2$  en excès pour produire les radicaux hydroxyles empêchant ainsi les réactions parasites qui consomment les  $HO\cdot$



## III.5.5. Le spectre UV-Visible du colorant RN

Les spectres d'absorption UV-Visible du colorant RN ont été étudiés à différents temps de traitement. Les spectres de la solution de RN présentent une importante bande dans le visible, située à 500 nm relative à la liaison azoïque et des bandes d'absorption dans la région UV attribuées à la présence des cycles aromatiques. La bande à 310 nm peut être attribuée aux cycles de naphthalène. La bande à 230 nm correspond aux cycles de benzène [13]. Après traitement par le procédé Fenton, la bande à 500 nm qui caractérise le groupement chromophore tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Cette bande disparaît presque totalement en 24 heures de traitement. Dans la partie UV, on remarque un seul pic à 230 nm, ce qui prouve que la molécule du RN a été dégradée.



**Figure III.11.** Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de l'EC. Conditions expérimentales : pH=3,  $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$ ,  $[RN] = 100 \mu\text{M}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

- [1] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [2] Flotron V, 2004. 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.
- [3] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [4] Liu R., Chiu H.M., Shiao C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [5] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [6] Jian H.S., Sheng P.S., Jing Y.S., Rui X.S., Li P.Q., Hui Q.G., Mao H.F., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 761–766.
- [7] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [8] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004.
- [9] Sanja P, Dinko V, Natalija K, Danijel S. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1137–1145.
- [10] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8(2004) 501–551.

[11] C.-L. Chen, E.A. Capanema, H.S. Gracz, Comparative studies on the delignification of pine kraft-anthraquinone pulp with hydrogen peroxide by binucleus Mn(IV) complex catalysis, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6223–6232.

[12] T.H BUI, « Dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issus de l'industrie textile », thèse de doctorat, université de CLAUD BERNARD, LYON, FRANCE, 2005.

[13] M. Yousuf, A. Mollah, A. Jewel, G. Gomes, K.K. Das, D.L. Cocke, Electrochemical treatment of Orange II dye solution- Use of aluminium sacrificial electrodes and flocculation characterization, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 851-858.

## Conclusion générale

---

Les processus industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

Pour cela, cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'étudier le procédé d'oxydation avancé : Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), pour l'élimination d'un polluant organique. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane.

Cette étude de dépollution de la solution du Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, a montré que :

- ✓ Le rapport des réactifs  $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  joue un rôle important sur le taux et la vitesse de dégradation du colorant. Les taux de décoloration et de dégradation obtenus par le procédé Fenton sont respectivement **93,90%** et **83.33%**, pour un rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  égale à **1/20**,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$  et un temps de réaction de **24 heures**.
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du colorant a un effet négatif sur la dégradation. La concentration initiale optimale du colorant Rouge de Nylosane obtenue est de **100  $\mu\text{M}$** .
- ✓ L'augmentation de la température a accéléré les réactions de Fenton. Le temps nécessaire pour aboutir à une décoloration presque complète a été réduit de 24h à **4 h** pour une température de **70°C**.

L'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé d'oxydation avancé : Fenton a donné des résultats satisfaisants.