

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Chadli Bendjedid El-Tarf
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master Professionnel

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Dessalement et Traitement des Eaux

Thème :

**Etude de la dégradation d'un colorant par les
procédés d'oxydation avancée.**

Présenté par :

Melle. Smaali khaoula

Soutenu le : 18/06/2025 devant le jury composé de :

Dr OUCHEN Abdelali	Président	MCB	Univ. El-Tarf
Dr BELAIDI Ouafa	Encadrant	MCB	Univ. El-Tarf
Dr SAAIDIA Samia	Co-Encadrant	MCB	Univ. El-Tarf
Dr BENDAIA Marwa	Examineur	MCB	Univ. El-Tarf

Année Universitaire : 2024/2025



Dédicace



Je dédie ce travail, ainsi que tous mes succès :

♥ À mes parents, **Smaali Mohamed** et **Smaali Fadila** ♥

Toujours présents dans mes joies comme dans mes doutes. Merci pour votre sagesse, vos sacrifices, votre soutien indéfectible, vos encouragements et votre confiance. Grâce à votre amour et à vos prières, je peux avancer et atteindre mes objectifs.

♥ À mon frère bien-aimé, **Smaali Seif Eddine** ♥

♥ À ma grand-mère, avec tout mon amour

♥ À mes chères cousines : **Selma, Malak, Loubna**

À toute ma famille **Smaali**

♥ À mes précieuses amies : **Farah, Loubna, Doua, Khaoula, Amani, Chourouk**

Et à **toutes celles et ceux que j'ai pu oublier ou ne pas citer**, merci du fond du cœur.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord **Allah Tout-Puissant** de nous avoir accordé la force, la volonté, la patience et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mes **sincères remerciements** à l'ensemble de mes enseignants pour la qualité de leur enseignement tout au long de mon parcours universitaire.

Je remercie tout particulièrement mon **encadrante Mme Belaidi Ouafa**, pour son encadrement exemplaire, son soutien constant et ses conseils précieux, ainsi que ma **co-encadrante Mme Saaidia Samia**, pour son aide et son accompagnement.

Je remercie vivement aussi les membres de mon jury **Bendaia Marwa et Ouchene Abdelali** *d'avoir acceptés d'examiner ce travail.*

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu de près ou de loin dans la réalisation de ce travail. Que chacun trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Table des matières

Dédicace	
Remerciements	
Table de matière.....	I
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations.....	X
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité les colorants	
I .1. Introduction.....	3
I .2 Définition des colorants	3
I.3 Historique des colorants	4
I .4 Nature des colorants.....	4
I .5 Classifications des colorants	5
I .5.1 Classification chimique.....	5
I .5.1.1 Les colorants azoïques	5
I .5.1.2 Les colorants anthraquinoniques.....	6
I .5.1.3 Les colorants indigoïde	6
I .5.1.4 Les colorants xanthènes	7
I .5.1.5 Les colorants phtalocyanines	7
I.5.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés.....	8
I.5.1.7. Les colorants triphénylméthanés	8
I .5.2 Classification tinctoriale	9
I .5.2.1 Les colorants acide ou anionique.....	9
I .5.2.2 Les colorants cationiques ou basiques	10
I .5.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	10
I .5.2.4 Les colorants de cuve	11
I .5.2.5 Les colorants au directes	11

Table des matières

I .5.2.6 Les colorants mordantes	12
I .6 Application des colorants.....	12
I .7 Toxicité et danger environnemental	12
I .7.1 Dangers évidents.....	13
I .7.1.1 Eutrophisation	13
I .7.1.2 Sous-oxygénation	13
I .7.1.3 Couleur, turbidité, odeur.....	13
I .7.2 Les dangers à long terme	13
I .7.2.1 Persistance	13
I .7.2.2 Bioaccumulation	13
I .7.2.3 Cancer.....	14
I.7.2.4. Sous-produits de chloration	14
I .8 Méthodes de traitement des colorants.....	14
I .9 Conclusion	17
Chapitre II Les procédés d'oxydation avancée	
II .1. Introduction.....	18
II .2.Les procédés d'oxydation avancée	18
II .2.1. Définition	18
II .2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles	19
II .3. Les principaux procédés d'oxydation avancée	20
II .4.Procédé de fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	22
II .4.1. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par les espèces Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution Aqueuse.....	23
II .4.2. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton	26
II.4.2.1. Effet du pH	26
II .4.2.2. Influence de la concentration du catalyseur.....	26
II.4.2.3. Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	26
II.4.2.4. Effet de la température	26

Table des matières

II .5. Photo-Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV (photocatalyse homogène)	26
II .6. Conclusion	28
Chapitre III :Matériaux et méthodes expérimentales	
III.1. Polluant ciblé	29
III.2. Définition	29
III.3. Caractéristiques physico-chimiques.....	29
III.4. Réactifs et produits chimiques	30
III.5. Préparation des solutions	30
III.5.1. Solution mère du bleu de méthylène.....	31
III.5.2. Solution de sulfate de fer(II).....	31
III.5.3 Solution de peroxyde d'hydrogène	31
III.5.4 Solution d'acide sulfurique	31
III.6. Montage expérimental et protocole	31
III.6.1. Réacteur Fenton	31
III.6.2. Protocole Fenton	32
III.6.3. Réacteur photo-Fenton	32
III.6.4. Protocole photolyse directe	33
III.6.5. Protocole photo-Fenton	33
III.7. Techniques d'analyse et instrumentation.....	33
III.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible	33
III.7.2. Autres appareils utilisés	34
III.7.2.1. pH-mètre (HANNA HI 5221).....	34
III.7.2.2. Agitateur magnétique (STUART).....	35
III.7.2.2. Lampe UV (PHILIPS, 15 W).....	35
III.7.2.3. Lampe Led	36
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Etude spectrale du Bleu de méthylène (BM).....	37
IV.1.1. Spectre d'absorption du BM	37

Table des matières

IV.1.2. Spectre d'absorption du H ₂ O ₂ en présence de Fe ²⁺	37
IV.1.3. Courbe d'étalonnage de BM	38
IV.2. Evolution de la décoloration de BM	39
IV.2.1. Dégradation de colorant Bleu de Méthylène par procédé Fenton	39
IV.2.2. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant BM	39
IV.2.2.1. Dégradation de BM en présence et absence des réactifs de Fenton	39
IV.2.2.2. Effet du pH	40
IV.2.2.3. Effet de concentration du peroxyde d'hydrogène	41
IV.2.2.4. Effet de concentration du catalyseur Fe ⁺²	42
IV.2.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène	43
IV.2.2.6. L'influence de l'agitation sur la dégradation du colorant	44
IV.2.2.7. Effet de la température sur la dégradation du BM	45
IV.3. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du BM par le procédé de photo-Fenton.....	46
IV.3.1 Photolyse directe du colorant du Bleu de méthylène.....	46
IV.4. Etude de l'influence de quelque paramètre expérimental sur la dégradation du BM par le procédé photo-Fenton	47
IV.4.1. Effet de pH.....	47
IV.4.2. Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène	49
IV.4.3 Effet de la concentration de Fe ²⁺	49
IV.4.4. Effet de la concentration du Bleu de méthylène	51
IV.4.5. L'influence de l'agitation sur la dégradation du colorant.....	52
IV.4.6. Effet de la température sur la dégradation du BM.....	52
IV.4.7. L'influence de la lumière	53
IV.5 Comparaison des procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton	55
IV.5.1 Comparaison entre les deux procédés Fenton et photo-Fenton	55
Conclusion générale.....	58
Les références	59

Table des matières

Résumé

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Représentation de la Structure d'un colorant azoïque	5
I.2	Représentation de la structure d'un colorant anthraquinonique	6
I.3	Représentation de la structure d'un colorant indigoïde	7
I.4	Représentation de la Structure d'un colorant xanthène	7
I.4	Représentation de la Structure d'un colorant phtalocyanines	8
I.6	Représentation de la Structure d'un colorant nitré	8
I.7	Représentation de la Structure d'un colorant triphénylméthane	9
I.8	Représentation de la Structure d'un colorant d'anionique(Colorant C.I. Acidred)	9
I.9	Représentation de la Structure d'un colorant basique (Colorant Basic green 4)	10
I.10	Représentation de la Structure d'un colorant azoïque insoluble	10
I.11	Représentation de la Structure d'un colorant de cuve	11
I.12	Représentation de la Structure d'un colorant direct	11
I.13	Représentation de la Structure d'un colorant mordant	12
I.14	Représentation des Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substance toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	13

Liste des figures

II.1	Représentation des principaux procédés de production des radicaux Hydroxyles	20
III.1	Représentation de la structure du colorant Beu méthylène	29
III.2	Représentation la préparation de la solution de MB	31
III.3	Représentation du montage expérimental du procédé Fenton	32
III.4	Représentation du Montage expérimental du photo-Fenton	33
III.5	Représentation du Spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 7315	34
III.6	Représentation de la Balance analytique	34
III.7	Représentation de pH-mètre	35
III.8	Représentation de l'agitateur magnétique	35
III.9	Représentation de la lampe UV	36
III.10	Représentation de la lampe Led	36
IV.1	Représentation du spectre du Bleu de méthylène	37
IV.2	Représentation de spectre UV-Visible de H ₂ O ₂ + FeSO ₄ : [H ₂ O ₂] = 5.10 ⁻² M; [FeSO ₄] = 10 ⁻⁴ M à pH = 3	38
IV.3	Représentation de la courbe d'étalonnage du BM	38
IV.4	Représentation du taux de dégradation du colorant en présence et en absence de réactif de Fenton	39
IV.5	Représentation de l'effet du pH sur la décoloration du bleu de méthylèn	41
IV.6	Représentation de l'effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la décoloration du BM par le procédé Fenton	42

Liste des figures

IV.7	Représentation de l'influence de la concentration des ions Fe^{+2} sur l'élimination de BM	43
IV.8	Représentation de l'effet de la concentration initial C_0 sur la dégradation de colorant	44
IV.9	Représentation de l'effet de l'agitation sur la décoloration du BM par le procédé Fenton	45
IV.10	Représentation de l'effet de la température sur la décoloration du BM par le procédé Fenton	46
IV.11	Représentation de la photolyse directe du colorant BM à la concentration 50 mg/l	47
IV.12	Représentation de l'effet du pH sur la décoloration du BM associé à une lampe UV	48
IV.13	Représentation de l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration du BM par le procédé photo	49
IV.14	Représentation de l'effet de la concentration de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton	50
IV.15	Représentation de l'effet de la concentration initial C_0 sur la dégradation de colorant BM par le procédé photo-Fenton	51
IV.16	Représentation de l'effet de l'agitation sur la décoloration du BM par le procédé Fenton	52
IV.17	Représentation de l'effet de la température sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton	53
IV.18	Représentation de l'effet de la lumière sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton	54

Liste des figures

IV.19	Représentation du taux de dégradation en fonction du temps au cours du traitement de BM par les procédés de Fenton et photo-Fenton	56
--------------	--	-----------

Liste des tableaux

Liste Des Tableaux

Tableau	Titres des tableaux	Page
I.1	Représentation des principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	3
I.2	Représentation les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.	15
II.1	Représentation du potentiel d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	18
II.2	Représentation de la classification des Procédés d'Oxydations Avancées.	21
II.3	Représentation de la comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée	21
II.4	Représentation de la réaction d'équilibre et constantes des mécanismes de décomposition de H ₂ O ₂ catalysée par Fe II/ Fe III	24
III.1 II.5	Représentation du rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe ³⁺ .	27
III.1	Représentation les propriétés du BM	29
III.2	Représentation les principaux réactifs utilisés	30
IV. 1	Représentation de l'étude comparatif	55

Liste des abréviations

Liste des Abréviations

FeSo	Ions sulfate de fer
H O	Peroxyde d'hydrogène
L	Litre
MB	bleu de méthylène
OH	Groupement hydroxyle (alcool)
PH	Potentiel hydrogène
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
T	Température
TiO	Dioxyde de titane
UV	Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.
max	Longueur d'onde maximale
M	Mol/Litre
C	Concentration
g/l	Gramme/litre
Fe(OH)	D'hydroxyde ferrique
H⁺	Trou positif
C₀	concentration initial

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est une ressource naturelle essentielle à la vie et au bon fonctionnement des écosystèmes. Inestimable sur le plan vital, elle reste néanmoins vulnérable face aux multiples sources de pollution engendrées par les activités humaines [1]. Parmi les polluants industriels, les colorants occupent une place importante en raison de leur utilisation massive dans des secteurs variés tels que le textile, l'alimentaire, l'impression ou encore la cosmétique [2,3].

La production mondiale de colorants est estimée à environ 800 000 tonnes par an, dont près de 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes de fabrication et d'utilisation [4]. Ces substances colorantes, souvent complexes et stables, se retrouvent dans les eaux usées où elles nuisent à la pénétration de la lumière, altèrent l'équilibre biologique des milieux aquatiques et présentent une toxicité potentielle pour les organismes vivants. Certains colorants et leurs produits de dégradation sont en effet suspectés d'être cancérigènes, mutagènes ou perturbateurs endocriniens [5].

Face à ces risques, le traitement des eaux contaminées par les colorants est devenu une priorité environnementale. Toutefois, les méthodes classiques, comme les procédés biologiques ou les techniques physiques (filtration, adsorption), s'avèrent souvent inefficaces ou coûteuses pour éliminer totalement ces composés. D'où le recours à des méthodes plus performantes comme les procédés d'oxydation avancée (POA), qui permettent une dégradation complète ou partielle de nombreux polluants organiques [6].

Parmi ces procédés, la réaction de Fenton et sa variante photo-Fenton ont suscité un intérêt croissant. Ces méthodes reposent sur la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), des espèces très oxydantes générées par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), en présence ou non d'irradiation lumineuse [7].

Dans ce contexte, notre travail s'est intéressé à l'évaluation de l'efficacité du réactif de Fenton et du procédé photo-Fenton pour la dégradation du bleu de méthylène (MB), un colorant couramment utilisé comme modèle dans les études de traitement des eaux.

Le présent mémoire est structuré en deux grandes parties.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique répartie en deux chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les colorants : définitions, classifications, applications et impacts environnementaux. Le deuxième chapitre traite des procédés

Introduction Générale

d'oxydation avancée (POA), avec un accent particulier sur les réactifs de Fenton et photo-Fenton utilisés pour la dégradation des colorants dans les eaux usées.

La deuxième partie, expérimentale, est également composée de deux chapitres. Le troisième chapitre décrit les matériaux, les méthodes expérimentales et les techniques analytiques utilisées dans le cadre de cette étude. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant la dégradation du bleu de méthylène (MB), à l'aide des procédés de Fenton et photo-Fenton. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique et l'efficacité de la dégradation y est également analysé.

Enfin, une conclusion générale vient clore ce travail en résumant les principaux résultats obtenus et en proposant des perspectives pour de futures recherches.

Chapitre I : Les colorants

I.1.Introduction

Les colorants synthétiques forment un large groupe de composés organiques utilisés dans de nombreux domaines de la vie quotidienne. La production mondiale atteint environ 700 000 tonnes par an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents lors des différentes étapes de leur utilisation [7]. Ces rejets, contenant notamment des tensioactifs, biocides, solides en suspension, agents de dispersion, colorants et métaux traces, présentent une toxicité élevée pour de nombreux organismes vivants.

Ce chapitre traite des applications, des classifications et des propriétés principales des colorants. Il aborde également leur toxicité, leurs impacts environnementaux, ainsi que les méthodes de traitement des effluents colorés.

I.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [8]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [9]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Tableau I. 1: Représentation des principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [9].

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

I.3. Historique des colorants

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Depuis les débuts de l'humanité, les colorants ont joué un rôle important dans la vie quotidienne, notamment dans la peinture et la teinture du papier, de la peau, des vêtements, etc. [10]

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir de sources naturelles. Les premiers colorants connus ont été découverts dans les grottes de Lascaux (France) et d'Altamira (Espagne), datant de la période du Magdalénien. Il s'agissait de pigments minéraux : des oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, et des oxydes de manganèse pour les bruns.

Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens utilisaient déjà des colorants extraits du safran (jaune), du pastel (bleu) et de la garance (rouge). La plupart des teintures provenaient alors de sources végétales (plantes, arbres, lichens) ou animales (insectes comme le kermès, mollusques comme la pourpre). [11]

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856, lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin, en tentant de synthétiser de la quinine pour traiter la malaria, découvrit par hasard la première matière colorante synthétique, qu'il nomma « mauve » (ou mauvéine), issue de l'aniline. Il obtint un brevet pour son invention et lança une production industrielle, bientôt imitée par d'autres.

La découverte de la structure moléculaire du benzène par Kékulé en 1865 a fortement stimulé le développement de nouveaux colorants synthétiques.

Ainsi, au début du XX^e siècle, les colorants synthétiques avaient presque totalement remplacé les colorants naturels. [10]

I.4. Nature des colorants

Les colorants se divisent en deux grandes catégories : les colorants naturels et les colorants synthétiques. En général, en raison de leur structure organique, ces composés possèdent la capacité de colorer durablement les matériaux sur lesquels ils sont appliqués, sous certaines conditions.

Les colorants naturels sont relativement peu nombreux. En effet, seule une dizaine est couramment utilisée. Ils sont extraits de sources végétales telles que les plantes, les fruits, les arbres et les lichens, ou de sources animales comme les insectes et les mollusques. Le colorant naturel jaune est le plus répandu, mais l'indigo et la pourpre sont également présents en quantités significatives.

Les colorants synthétiques, quant à eux, sont produits en très grand nombre par l'industrie. Ils sont fabriqués à partir de matières premières comme le benzène, un composé

Chapitre I : Généralité sur les colorants

issu de la distillation de la houille. Ces substances de base subissent une série de transformations chimiques, qui consistent généralement à remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des éléments ou des groupements spécifiques. Ces réactions permettent d'obtenir des intermédiaires de synthèse, utilisés ensuite pour produire les colorants finis. [12]

I.5. Classification des colorants

La classification des colorants repose principalement sur leur structure chimique ainsi que sur les méthodes d'application utilisées selon les types de substrats, tels que les textiles, le papier ou les plastiques.

I.5.1. Classification chimique

La classification des colorants d'après leurs structures chimique s'appuie essentiellement sur la nature du groupement chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration du composé. [13]

I.5.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent la catégorie de colorants la plus importante en termes de nombre de substances. Tous sont des variantes du diazène (diimide). [14] Les composés qui possèdent le groupe fonctionnel azo (-N= N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou différents (azoïque symétrique et dissymétrique) sont appelés « azoïques ». Ces composés, habituellement basés sur l'ossature de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques connectés par un groupe chromophore azo (-N= N-). L'évolution des colorants azoïques a été significative, culminant dans les années 90 avec plus de 10 000 molécules mises sur le marché. Ces teintures sont engagées dans une variété de secteurs : textile, impression, alimentation, cosmétique et pharmaceutique. La majeure partie du marché de ces colorants est occupée par l'industrie textile. [15]

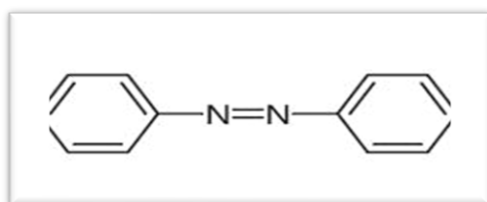


Figure I.1: Représentation de la structure d'un colorant azoïque [16]

I.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Les anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [17]. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine [18].

La Figure I.2 donne la structure d'un colorant anthraquinonique.

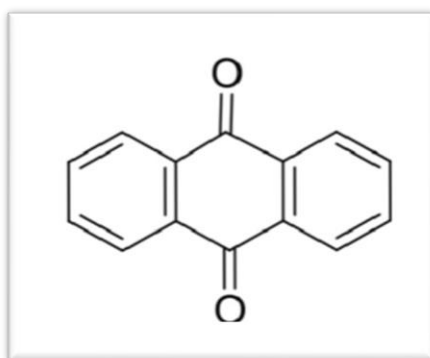


Figure I.2 : Représentation de la structure d'un colorant anthraquinonique [9]

I.5.1.3. Les colorants indigoïde

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo, molécule dont ils partagent la structure de base. En modifiant cette structure par la substitution de certains atomes, notamment par du soufre, du sélénium ou de l'oxygène, on obtient des dérivés qui présentent des effets hypsochromes, c'est-à-dire un décalage de l'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes. Cela permet d'obtenir une gamme de teintes allant de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés dans divers domaines : teinture textile, formulation de produits pharmaceutiques, confiserie, et même en diagnostic médical [19,20]. Le plus connu de cette famille est l'indigo, principalement utilisé pour la teinture des jeans, dont la formule chimique est $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [21]. La figure I.3 illustre la structure d'un colorant indigoïde.

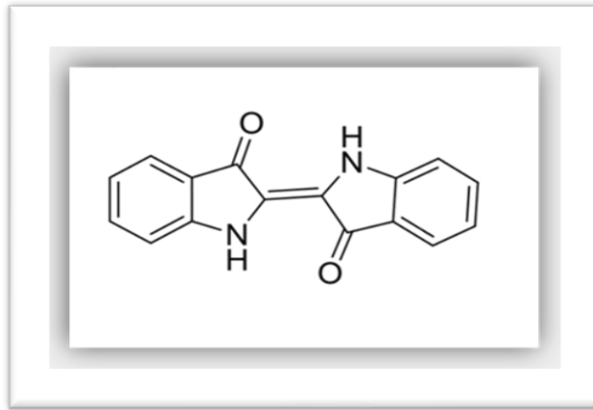


Figure I.3 : Représentation de la structure d'un colorant indigoïde [9]

I.5.1.4. Les colorants xanthènes

Les colorants de type xanthène sont des pigments généralement insolubles dans l'eau, dérivés substitués du xanthène, un composé organique tricyclique constitué d'un noyau pyranique encadré par deux cycles benzéniques. Ces colorants sont connus pour leur brillance et leur fluorescence marquée.

Ils peuvent être synthétisés par condensation de dérivés de l'anhydride phtalique avec des composés comme la résorcine ou le 3-aminophénol. Les xanthènes présentent une bonne solubilité dans des solvants organiques tels que le benzène, l'éther éthylique ou le chloroforme, mais sont peu solubles dans l'éthanol. [22]

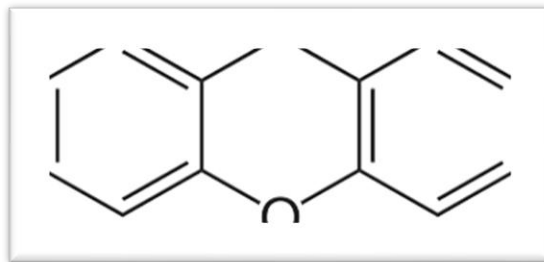


Figure I.4: Représentation de la Structure d'un colorant xanthène [9]

I.5.1.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des colorants possédant une structure complexe, généralement centrée autour d'un atome métallique, souvent le cuivre. Leur structure plane et fortement conjuguée favorise une bonne affinité avec les fibres cellulosiques, sans nécessiter de fixateurs. Cette propriété est notamment due à l'interaction entre la charge des fibres et la nature chimique des colorants, ce qui permet une fixation directe sur les supports textiles. [15]

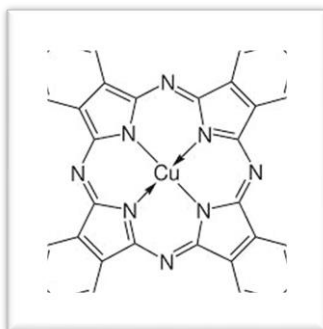


Figure I.5 : Représentation de la Structure d'un colorant phtalocyanines [16]

I.5.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les 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 caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [23]. La figure I.6 donne la structure d'un colorant nitré.

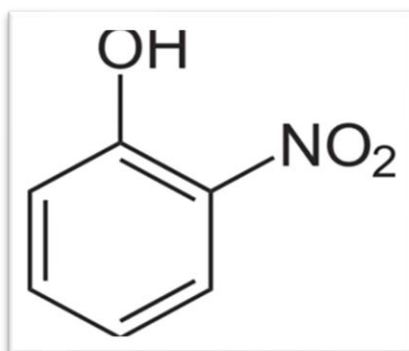


Figure I.6 : Représentation de la Structure d'un colorant nitré. [23]

I.5.1.7. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se

Chapitre I : Généralité sur les colorants

limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [17]. La figure I.7 donne la structure d'un colorant triphénylméthane.

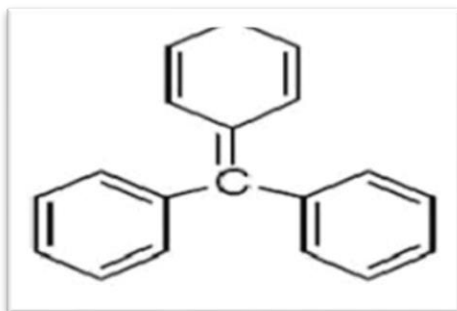


Figure I.7 : Représentation de la Structure d'un colorant triphénylméthane. [17]

I.5.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [24].

Les colorants (acide, basique, réactifs, de cuve, à mordant, direct, azoïques insolubles).

I.5.2.1. Les colorants acide ou anionique

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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 (Salleh et al. 2011). L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21] La figure I.8 donne la structure d'un colorant acide.

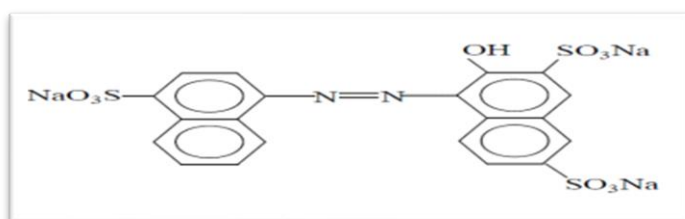


Figure I.8: Représentation de la Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27)

[25]

I.5.2.2. Les colorants cationiques ou basiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [24]. La figure I.9 donne la structure d'un colorant basique.

Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

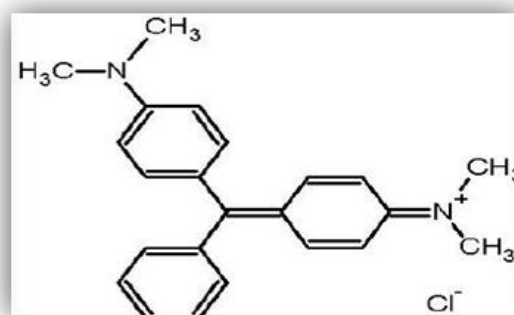


Figure I.9: Représentation de la Structure d'un colorant basique (Colorant Basic green 4) [25]

I.5.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [21]. La figure I.10 donne la structure d'un colorant Azoïque insoluble.

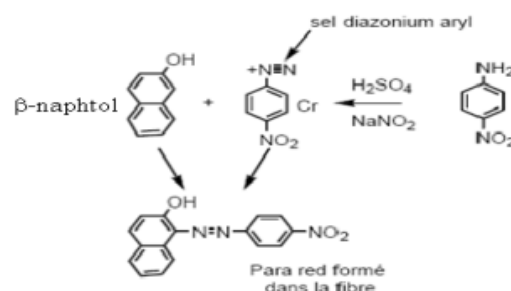


Figure I.10: Représentation de la Structure d'un colorant azoïque insoluble. [21]

I.5.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [23]. La figure I.11 donne la structure d'un colorant de cuve.

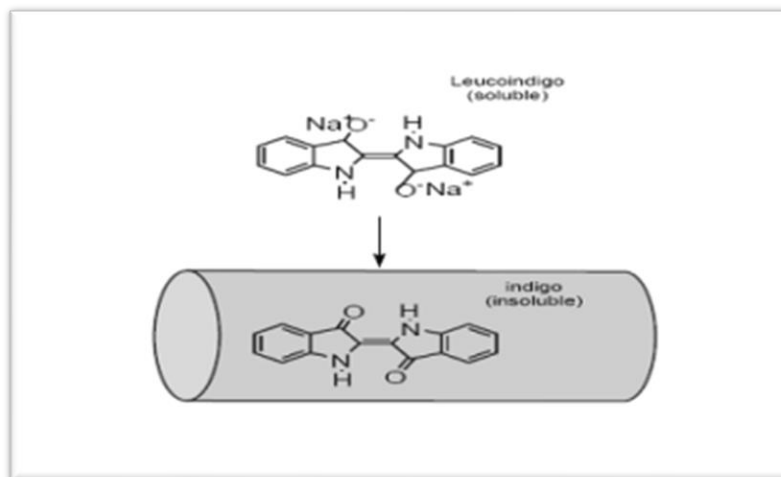


Figure I.11: Représentation de la Structure d'un colorant de cuve [16]

I.5.2.5. Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes [18]. Les colorants directs capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La figure I.12 donne la structure d'un colorant direct.

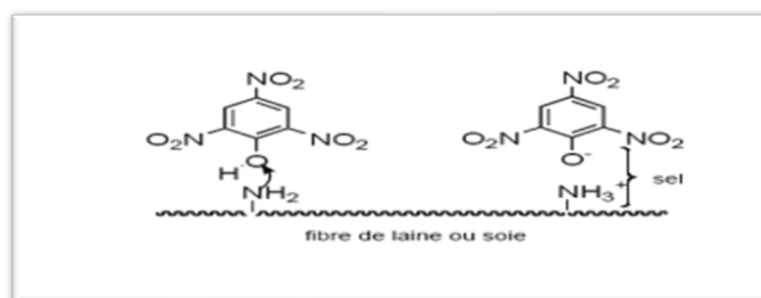


Figure I.12: Représentation de la Structure d'un colorant direct. [18]

I.5.2.6. Les colorants à mordantes

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure I.13 donne la structure d'un colorant mordant [21]

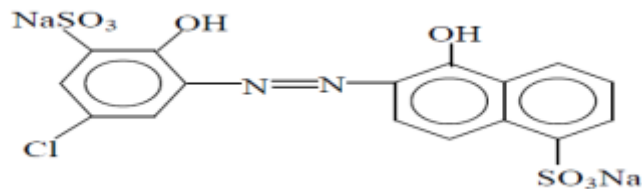


Figure I.13: Représentation de la Structure d'un colorant mordant. [21]

I.6. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [26]

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

I.7. Toxicités et danger environnemental

I.7.1. Dangers évidents

I.7.1.1. 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. [27]

I.7.1.2. 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. [28] 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.

I.7.1.3. 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. [29] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-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.

I.7.2. Dangers à long terme

I.7.2.1. Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [30]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- 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 substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I.7.2.2. Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne

Chapitre I : Généralité sur les colorants

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 (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (figure I-2). [15]

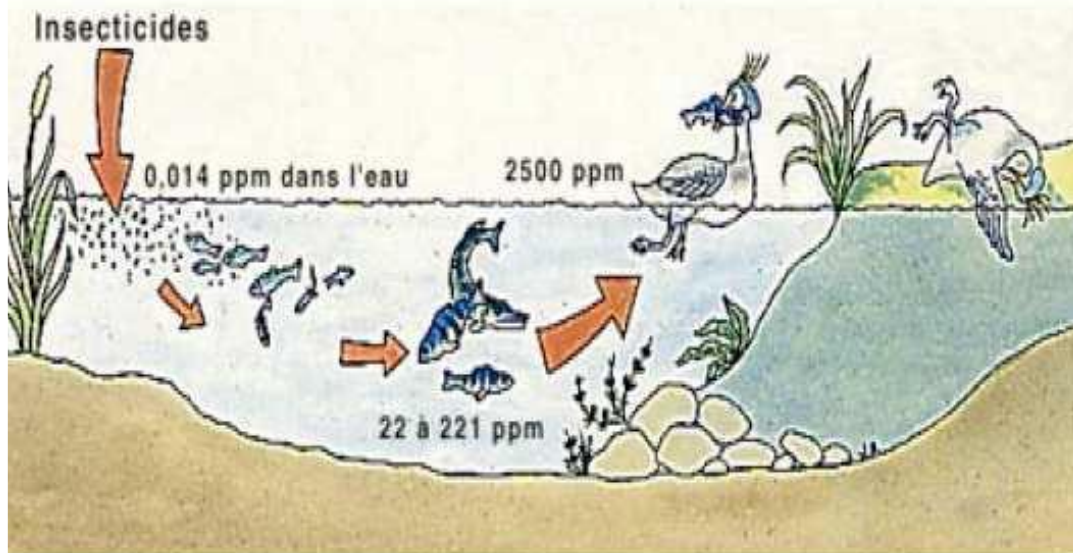


Figure I.14. : Représentation des conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. [10]

I.7.2.3. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [31]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [32], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. [33]

I.7.2.4. Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$. Les Sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [34].

I.8. Méthodes de traitement des colorants

Afin de réduire l'impact environnemental des rejets colorés, plusieurs techniques ont été développées pour éliminer ou dégrader les colorants présents dans les effluents industriels. Le tableau I.8 présente un aperçu comparatif des principales méthodes de traitement, en soulignant leurs avantages et leurs limites respectives. [35]

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Tableau I. 2: Représentation les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques. [35]

Technologie	Exemple	Avantages	Inconvénients
Coagulation /floculation	Alun Chaux FeCl ₃	Equipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	-Formation de boues Adjonction de produits chimiques nécessaire -Fonctionnement onéreux -Coagulant non reutilisable -Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique Réduction de la couleur	-Investissement important sélectif Encrassement rapide de membranes -Pré et post traitement nécessaires
adsorption	Charbon actif-silice	-Réduction efficace de la couleur, -technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et cout de fonctionnement élevés lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse -Sélectif, formation de boue

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Oxydation chimique	Ozone	Traitement de gros volumes, diminution nette de la coloration	-Investissement et coûts de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants
	Chloration		-Produits d'oxydation inconnus -Coût élevé -Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie	Approprié aux colorants insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boue générées
	Anaérobie	Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site	-Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés

I.9. Conclusion

Cette étude met en évidence que les colorants organiques synthétiques sont largement employés dans divers secteurs industriels tels que l'automobile, la chimie, la papeterie, et plus

Chapitre I : Généralité sur les colorants

particulièrement dans l'industrie textile, où l'on retrouve une grande diversité de nuances et de familles chimiques. L'affinité des colorants pour les textiles dépend de leur structure chimique ainsi que du type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Toutefois, une partie des colorants utilisés lors des procédés de teinture n'est pas fixée sur les fibres et se retrouve dans les eaux usées. Ces rejets, souvent déversés sans traitement préalable, posent non seulement un problème esthétique mais représentent également un risque sanitaire et environnemental en raison de la toxicité de nombreux colorants.

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

II.1. Introduction

La présence croissante de polluants organiques récalcitrants, tels que les colorants, les pesticides, les hydrocarbures et les résidus pharmaceutiques, dans les milieux aquatiques constitue une problématique environnementale préoccupante. Leur toxicité et leur résistance aux traitements conventionnels, qu'ils soient physico-chimiques ou biologiques, rendent leur élimination difficile et favorisent leur accumulation dans l'environnement.

Face à ces limites, les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies. Ces techniques innovantes reposent sur la production d'espèces oxydantes très réactives, comme les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), capables de dégrader efficacement les composés organiques jusqu'à leur minéralisation complète.

Ce chapitre présente les principes, les variantes et les principales applications des POAs dans le traitement des effluents aqueux, en mettant en lumière leur potentiel en tant qu'alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles.

II.2. Les procédés d'oxydation avancée

II.2.1. Définition :

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) regroupent un ensemble de techniques basées sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), des espèces hautement réactives capables de dégrader une large gamme de polluants organiques présents dans les eaux usées industrielles. Ces procédés ont montré un potentiel considérable pour le traitement efficace de ces effluents, en opérant généralement à température ambiante et en produisant suffisamment de radicaux pour assurer une oxydation rapide et complète des contaminants [35; 36 ; 37]. Grâce à leur efficacité et à leur adaptabilité, les POAs constituent aujourd'hui des solutions prometteuses dans la gestion durable de la pollution aqueuse [38]

Le tableau II.1 présente les potentiels d'oxydation des principaux oxydants couramment employés en milieu aqueux. Ces données révèlent que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) possède le pouvoir d'oxydation le plus élevé parmi les oxydants chimiques utilisés dans ce contexte. En effet, il s'agit de l'espèce chimique la plus oxydante, juste après le fluor, dont le potentiel standard est de $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. [39]

Tableau II. 1: Représentation du potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [39].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂	1,70
O ₂	1,23
ClO ₄	1,50
Cl ₂	1,36

II.2.2 Réactivité des radicaux hydroxyles :

Les procédés d'oxydation avancée sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles OH•. Le radical hydroxyle OH•, le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents : [40]

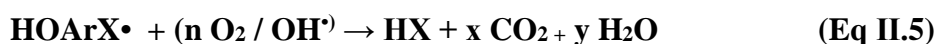
1-Par abstraction d'un atome hydrogéné :



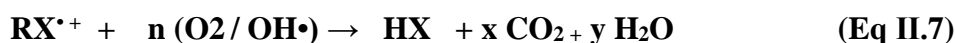
Le radical libre R• réagit ensuite avec l'oxygéné moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO•, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant :



2- Par addition électrophile sur la double liaison :



3-Par transfert d'électrons :



II.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée :

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, utilisés seuls ou en combinaison, constituent les réactifs oxydants les plus courants. Que ce soit dans l'obscurité ou sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou visible, ces composés génèrent in situ des espèces hautement réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevé.

La figure II.1 et le tableau II.2 représentent les différents procédés de production des radicaux hydroxyles et la comparaison entre ces procédés.

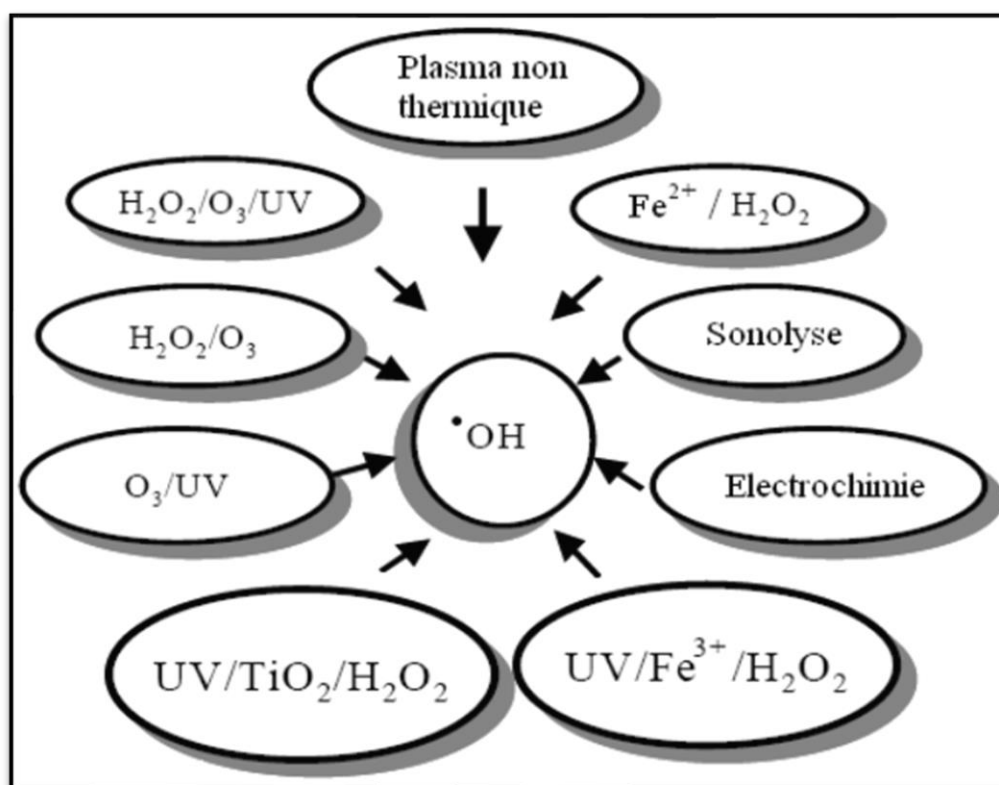


Figure II.1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [41]

On peut distinguer cinq types de procédés d'oxydation avancée (POA) :

*(1) POA basés sur la photolyse du H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

*(2) POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

*(3) POA basés sur la réaction de fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

*(4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO₂/UV).

* (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

Ces POA peuvent être classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène), ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH^{*} (produits chimique, électrochimique, sono-chimique ou photochimique) [42].

Tableau II. 2 : Représentation de la classification des Procédés d'Oxydations Avancées.

Phase hétérogène	Phase homogène
La photo catalyse hétérogène (TiO₂/UV)	UV
La radiolyse [43 ; 44]	H ₂ O ₂ /UV (Photochimie assisté)
	H ₂ O ₂ / Fe ₂₊ / UV : Photo Fenton
	H ₂ O ₂ / (Fe ₃₊)/UV Photo Fenton
Oxydation par voie humide	H ₂ O ₂ / Fe(II) (Fenton)
	Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)
	O ₃ /H ₂ O ₂
	Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)
	Les procédés électrochimiques d'oxydation

Tableau II. 3 : Représentation de la comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [45]

Technique	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃ - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous-produits d'oxydation inconnus et Minéralisation incomplète

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

<p>Procédé Fenton</p> <p>$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H_2O_2 - Régénération du catalyseur limitée
<p>$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}, \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse 	<ul style="list-style-type: none"> Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes Production de sous-produits inconnus
<p>Photo catalyse hétérogène</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Eaux usées troubles posent des problèmes
<p>Electro-Fenton</p>	<ul style="list-style-type: none"> Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevés

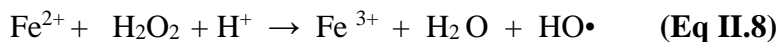
II.4. Procédé de fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

Le procédé de Fenton trouve son origine dans les travaux de Henry J. Fenton en 1894, qui a observé l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux (Fe^{2+}) [46]. Il a ainsi découvert que la combinaison de ces deux composés amplifiait fortement le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène. Par la suite, il a été établi que ce mélange, connu sous le nom de « réactif de Fenton », constitue un oxydant très puissant capable d'attaquer un large éventail de polluants organiques tels que les alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

1934, Haber et Weiss ont identifié que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), généré lors de la réaction de Fenton, est le principal agent oxydant, doté d'un potentiel redox standard très élevé ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) [47].

La réaction clé de ce procédé peut s'écrire ainsi :



Le réactif de Fenton présente plusieurs avantages majeurs pour le traitement des composés organiques :

1. Les radicaux hydroxyles produits sont extrêmement réactifs et rapides dans leurs interactions.
2. Les réactifs sont simples à manipuler et présentent une faible toxicité environnementale.
3. Les produits finaux de la réaction (eau, dioxyde de carbone, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'engendrent pas de pollution secondaire.

II.4.1. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par les espèces Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

En solution aqueuse acide ($\text{pH} \leq 4$), la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux et ferriques passe par plusieurs étapes complexes impliquant la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et hydroperoxydes ($\text{HO}_2\bullet$), ainsi que des complexes du fer [47,48]

Ces réactions se répartissent en quatre grandes catégories :

(1) L'hydrolyse de Fe^{3+} (Eq .11 à 14)

(2) L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par les espèces

Fe^{2+} ou Fe^{3+} inclut la formation des complexes Fe^{III} -hydroperoxique : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$, en équilibre acido-basique à $\text{pH} \leq 3$ ($K=1.8 \cdot 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$) (Eq. 17 a19) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyde HO_2/O_2^- (Eq. 20a 22).

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ se forme à partir de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ (Eq 18) qui est l'espèce dominante à $\text{pH} > 2-3$ (Eq. 9)

(3) Les étapes de propagation de chaîne, l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq 15) passerait par la formation d'un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ puis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Eq 15). Dans les réactions 23 à 27, le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux $\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{O}_2\bullet$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction 27 et les radicaux hydroperoxydes Produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq 29).

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

(4) Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq.30 à 34) :

Un résumé des principales réactions avec leurs constantes est présenté dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 : Représentation de la réaction d'équilibre et constantes des mécanismes de décomposition de H₂O₂ catalysée par Fe II/ Fe III

N°	Réaction	Constante de réaction (M ⁻¹ S ⁻¹)
Hydrolyse Fe (III)		
9	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$3.9 \cdot 10^{-3}$ (pKa=2.3)
10	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$7.62 \cdot 10^{-7}$
11	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	pKa=3.6
12	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+$	pKa=7.9
13	$2\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$	$0.8 \cdot 10^{-3}$
14	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-12}$
Initiation		
15	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}$	$53 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}^+$	
16	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{HO}$	
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6] + \text{H}_2\text{O}$	
17	$\text{Fe}^{3+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
18		

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

19	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
20	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
21	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
22	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 + \text{HO}^\cdot$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
22	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + [\text{Fe}(\text{HO})]^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^7$
Propagation de chaine (réaction des radicaux oxygénés)		
23	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4 \cdot 10^8$
24	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$8 \cdot 10^5$
25	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \cdot 10^3$
26	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^7$
27	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1.2 \cdot 10^6$
28	$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^7$
29	$\text{O}_2^\cdot + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2^\cdot$	$1 \cdot 10^{10}$ (pka=4.8)
Réaction de terminaison		
30	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^6$
31	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9.7 \cdot 10^7$
32	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0.71 \cdot 10^{10}$
33	$\text{HO}^\cdot + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	$1.01 \cdot 10^{10}$

34	$\text{HO} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \cdot 10^9$
----	--	------------------

Parmi ces réactions, seule l'étape initiale (Eq. 15) est efficace pour la production de radicaux $\bullet\text{OH}$. D'autres réactions, notamment les Eq. 23, 25 et 27, entraînent une consommation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, réduisant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation des polluants. Par ailleurs, l'accumulation de Fe^{3+} conduit à la formation de précipités d'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ce qui diminue la régénération du catalyseur Fe^{2+} et provoque une diminution rapide de l'efficacité du système de Fenton lorsqu'il fonctionne sans apport externe.

II.4.2. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton

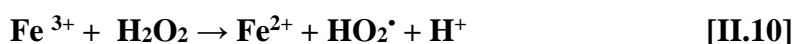
II.4.2.1. Effet du pH :

Le procédé Fenton est optimal à un pH proche de 3,0, condition dans laquelle les espèces ferriques restent solubles et actives [49]. Au-delà de pH 4, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxydes, réduisant l'efficacité. En dessous de pH 2,5, la réactivité diminue en raison de : [50] :

1. formation de complexes ferreux,
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\bullet\text{OH}$ par H_2O_2 :



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



II.4.2.2. Influence de la concentration du catalyseur:

Une concentration élevée en fer, notamment Fe^{3+} , peut entraîner une baisse de l'efficacité due à des réactions parasites, comme la réaction entre Fe^{2+} et $\bullet\text{OH}$ qui produit Fe^{3+} et OH^- , réduisant ainsi la concentration de radicaux hydroxyles disponibles [51 ; 52] a démontré que des faibles concentrations en fer favorisent la dégradation de divers composés organiques par le procédé électro-Fenton.

II.4.2.3. Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$:

Le rapport molaire entre H_2O_2 et Fe^{2+} est un paramètre critique. Une augmentation de ce rapport améliore généralement l'abattement des polluants, comme le diuron [45]. Cependant, un excès peut entraîner un effet inhibiteur, car les réactifs en surplus deviennent des pièges pour les radicaux hydroxyles, diminuant ainsi l'efficacité globale.

II.4.2.4. Effet de la température :

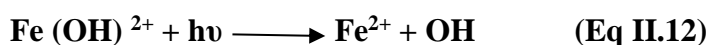
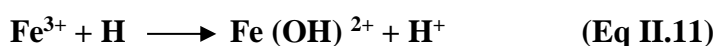
Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

L'augmentation de la température améliore la cinétique du procédé, surtout entre 5 °C et 20 °C. Cependant, au-delà de 40-50 °C, la décomposition non productive de H₂O₂ en oxygène et eau est accélérée, ce qui réduit l'efficacité d'utilisation du peroxyde [53].

II.5. Photo-Fenton Fe²⁺/H₂O₂/UV (photocatalyse homogène)

Le procédé Photo-Fenton repose sur l'irradiation UV du système classique Fenton, favorisant la régénération de l'ion Fe²⁺ à partir de la photolyse de Fe³⁺. Ainsi, le système Fenton traditionnel (Fe²⁺/H₂O₂) est souvent amélioré en présence de rayonnements UV afin d'optimiser la production de radicaux hydroxyles (•OH). Dans de nombreux cas, le fer initialement introduit est sous forme Fe³⁺, à des concentrations catalytiques.

Sous des conditions acides optimales, généralement autour de pH 3, le fer ferrique s'hydrolyse principalement en Fe(OH)²⁺. Lorsqu'il est exposé à un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), ce complexe photoréactif génère in situ des ions Fe²⁺ qui réagissent immédiatement avec le peroxyde d'hydrogène, produisant ainsi des radicaux hydroxyles très réactifs. Ce mécanisme entraîne la régénération continue de Fe³⁺, permettant la poursuite du cycle photo-Fenton selon les réactions suivantes :



La vitesse de photo-réduction du Fe³⁺ ainsi que la production des radicaux hydroxyles dépendent fortement de la longueur d'onde de l'irradiation et du pH, car différentes formes du fer ferrique présentent des photoactivités distinctes. Le tableau II.5 montre les rendements quantiques de production des radicaux •OH par irradiation UV/visible pour diverses espèces de Fe³⁺ :

Tableau II. 5 : Représentation du rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe³⁺. [49]

λ (nm)	Espèces	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Rendement quantique de production de OH [•]
254	Fe ³⁺	1500	0,065
313	Fe (OH) ²⁺	2000	0,140
360	Fe (OH) ²⁺	400	0,017

Chapitre II : procédé d'oxydation avancée

Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ présente le rendement quantique le plus élevé à 313 nm, ce qui en fait l'espèce la plus efficace pour la génération de radicaux hydroxyles. Ce complexe est d'autant plus important qu'il est prédominant en milieu légèrement acide, favorisant ainsi la performance du procédé.

L'efficacité du Photo-Fenton provient de la synergie entre la photolyse de Fe^{3+} et la réaction classique de Fenton, augmentant considérablement la production des radicaux hydroxyles. En revanche, la photolyse directe du peroxyde d'hydrogène est généralement négligeable, car H_2O_2 absorbe peu dans la gamme UV-visible.

La dégradation des matières organiques est ainsi principalement due aux radicaux hydroxyles générés in situ, avec la photochimie jouant un rôle clé dans la formation continue d'ions ferreux et de radicaux libres, ce qui accélère la dégradation des polluants.

L'efficacité globale du procédé dépend fortement du rapport molaire entre H_2O_2 et Fe^{2+} ainsi que du pH. Selon Huaili et al [54], une augmentation de la concentration en H_2O_2 favorise la production de radicaux hydroxyles et améliore la vitesse de dégradation de colorants tels que l'Eosin Y. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, l'excès de peroxyde peut entraîner une décomposition non productive et une inhibition par réaction avec les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, une concentration optimale en ions ferreux est également cruciale, car un excès (par exemple au-delà de $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) peut réduire le taux de minéralisation.

Le procédé Photo-Fenton est largement reconnu pour son efficacité dans la dégradation de nombreux composés organiques récalcitrants, notamment les phénols, colorants et pesticides, ce qui en fait une technologie adaptée pour le traitement des effluents complexes.

II.5. Conclusion

D'après l'étude bibliographique nous pouvons dire que les colorants sont très importants car ils sont utilisés dans plusieurs domaines (pharmaceutique, alimentaires, textile, papier). Par ailleurs ils existent plusieurs colorants qui sont très nuisibles à la santé de l'homme et à l'environnement. Malheureusement ces produits peuvent se trouver dans les eaux de rejet des industries précitées.

Pour traiter ces eaux, d'après la bibliographie, ils existent plusieurs procédés, les mieux adaptés sont les procédés d'oxydation avancées tels que (fenton, photo fenton, photo catalyse ...etc.).

Le procédé d'oxydation utilisé dans ce mémoire pour dégrader la matière organique (colorant) est le procédé de Fenton / Photo Fenton.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1. Polluant ciblé

Dans ce travail, l'objectif principal est d'étudier la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM), un composé organique utilisé comme polluant modèle.

III.2. Définition

Le BM est un colorant cationique se présentant sous forme de poudre vert foncé. Il existe sous différentes formes hydratées, dont la forme trihydratée est la plus fréquemment rencontrée. Ce composé est largement utilisé comme référence dans les études environnementales en raison de sa structure chimique stable. [55]

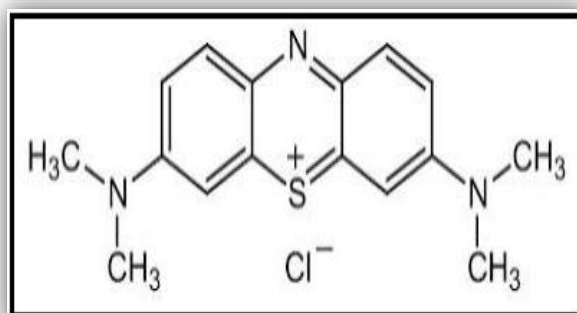


Figure III.1 : Représentation de la structure chimique du bleu de méthylène [56]

III.3. Caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés du BM sont résumées dans le tableau ci-dessous [57]

Tableau III.1 : Représentation les propriétés du BM

Propriétés	Valeurs
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Nom chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazothionium
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$

Propriétés	Valeurs
Solubilité dans l'eau (20°C)	40 g/L
Point de fusion	Décomposition à 190°C
Masse molaire	319.85 g/mol
pH	6
Longueur d'onde d'absorption max (λ_{max})	665 nm

III.4. Réactifs et produits chimiques

Tous les produits chimiques employés sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées à l'aide d'eau distillée. Le tableau suivant présente les principaux réactifs utilisés

Tableau III.2 : Représentation les principaux réactifs utilisés

Réactif	Formule	Masse molaire (g/mol)	Spécifications
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	34.01	Biochem, 30%, d = 1.13
Sulfate de fer(II)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.02	Biochem
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98.078	Biochem
Méthanol	CH ₃ OH	32	Riedel-de Haën, 99.7%
Soude (hydroxyde de sodium)	NaOH	40	Specilab
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·H ₂ O	319.85	Panreac

III.5. Préparation des solutions

III.5.1. Solution mère du BM

Une solution concentrée de 1 g/L a été obtenue par dissolution du colorant dans un litre d'eau distillée sous agitation continue. Des dilutions ont été préparées à partir de cette solution pour les expériences et l'étalonnage.

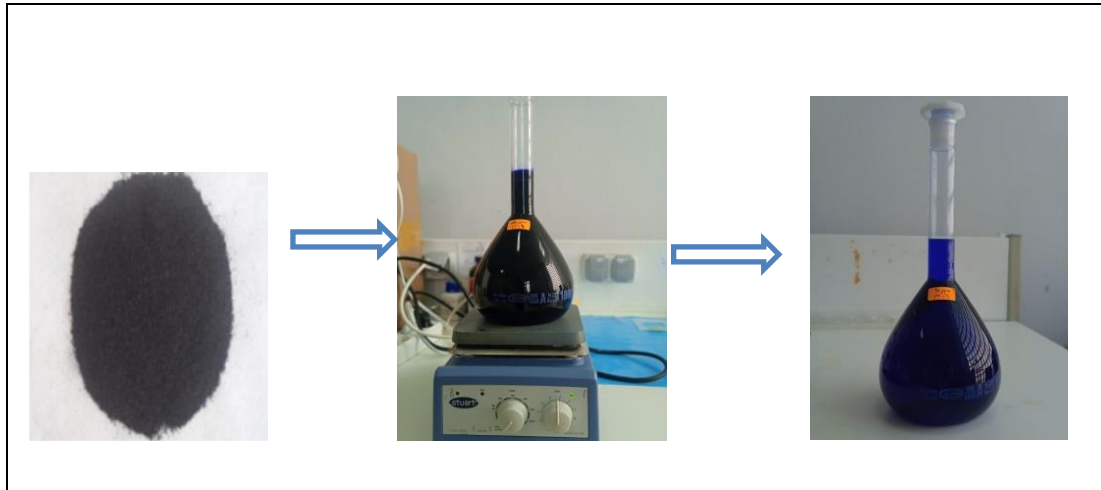


Figure III.2: Représentation la préparation de la solution de BM

III.5.2. Solution de sulfate de fer(II)

Préparée à 10^{-2} M, cette solution est obtenue par la dissolution de 2,78 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau distillée.

III.5.3. Solution de peroxyde d'hydrogène

Le H_2O_2 utilisé est une solution commerciale à 30 %. Les volumes nécessaires ont été prélevés selon les besoins des tests.

III.5.4. Solution d'acide sulfurique

Pour ajuster le pH des solutions, une solution d' H_2SO_4 à 1 M a été préparée.

III.6. Montage expérimental et protocole

III.6.1. Réacteur Fenton

La dégradation du colorant BM par le procédé de Fenton a été réalisée en absence de lumière, en utilisant le dispositif illustré à la figure III.3. Ce montage comprend un bécher renfermant le mélange réactionnel (solution de colorant, H_2O_2 et Fe^{2+}), agité mécaniquement durant une période déterminée. Afin d'éliminer toute influence lumineuse, l'ensemble est placé dans une chambre noire.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la réaction. La concentration résiduelle du colorant est ensuite mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme des courbes du Taux de dégradation = f(t)

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{[C_0] - [C_t]}{[C_0]} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où C_0 est la concentration initiale du colorant, C_t est la concentration du colorant au temps t.

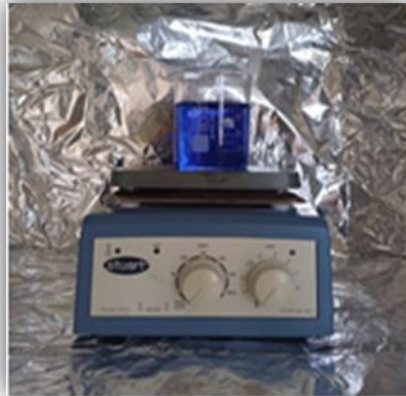


Figure III.3 : Représentation du montage expérimental du procédé Fenton

III.6.2. Protocole Fenton

Une solution de 200 mL contenant 50 mg/L de BM est acidifiée au pH optimal. Le Fe^{2+} est ajouté, suivi du H_2O_2 pour démarrer la réaction. Des échantillons sont prélevés et traités avec 1 mL de méthanol avant analyse.

III.6.3. Réacteur photo-Fenton

Les essais de dégradation du colorant par photolyse directe ainsi que par le procédé photo-Fenton (système $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) ont été menés dans un photoréacteur hermétiquement clos, illustré à la figure III.4. Le dispositif comprend un bécher de 250 mL placé sur un agitateur magnétique, permettant d'assurer une homogénéisation efficace de la solution.

L'irradiation est assurée par une lampe UV (PHILIPS, 15 W) émettant à 365 nm, installée à proximité du mélange réactionnel. Pour renforcer l'efficacité de l'irradiation, les parois

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

internes du réacteur sont recouvertes d'un film en acier inoxydable réfléchissant, favorisant la diffusion uniforme de la lumière UV.

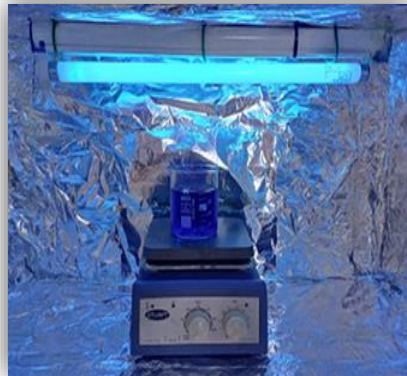


Figure III.4 : Représentation du Montage expérimental du photo-Fenton

III.6.4. Protocole photolyse directe

Une solution de BM, à une concentration initiale de 50 mg /l, est introduite dans un bécher placé dans une chambre dont les parois sont recouvertes d'un film inoxydable réfléchissant. Cette solution est soumise à une irradiation UV émise par une lampe fonctionnant à une longueur d'onde de 365 nm. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps déterminés au cours des 3 heures de traitement. Les échantillons recueillis sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de suivre la diminution progressive de la concentration du colorant.

III.6.5. Protocole photo-Fenton

Une solution de bleu de méthylène, préparée à une concentration de 50 mg /l et contenant du Fe^{2+} ainsi que du peroxyde d'hydrogène, est ajustée à un pH de 3 avant d'être introduite dans le réacteur photochimique. Le volume total de la solution traitée est de 200 mL. Sous agitation continue, le mélange est exposé à un rayonnement UV généré par une lampe placée à proximité directe du système réactionnel. Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers à l'aide d'une seringue, puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de suivre la variation de la concentration en colorant au cours du temps.

III.7. Techniques d'analyse et instrumentation

III.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre JENWAY 7315, à l'aide de cuves de 1 cm. L'analyse repose sur la courbe d'étalonnage



Figure III.5 : Représentation du Spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 7315

III.7.2. Autres appareils utilisés

Balance analytique (OHAUS) : Haute précision (± 0.1 mg) utilisée pour les pesées exactes.



Figure III.6 : Représentation de la Balance analytique

III.7.2.1. pH-mètre (HANNA HI 5221)

Le pH des différentes solutions a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur de marque HANNA, modèle HI 5221. L'instrument a été préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4 et 7, afin de garantir la fiabilité des mesures. L'ajustement du pH en milieu acide a été effectué à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les mesures ont été réalisées à température ambiante (comprise entre 20 et 25 °C), en prenant soin de rincer soigneusement l'électrode entre chaque analyse afin d'éviter toute contamination.



Figure III.7 : Représentation de pH-mètre

III.7.2.2. Agitateur magnétique (STUART)

Un agitateur magnétique de marque Stuart a été utilisé pour assurer l'homogénéité des solutions tout au long des différentes étapes expérimentales. Cet appareil est muni d'une plaque chauffante permettant un contrôle précis de la température lorsque cela est requis. L'agitation est générée par un barreau magnétique immergé dans la solution, garantissant un brassage constant et efficace. La vitesse de rotation est réglable manuellement, ce qui permet d'ajuster l'intensité du mélange en fonction des exigences de chaque expérience.



Figure III.8 : Représentation de l'agitateur magnétique

III.7.2.2. Lampe UV (PHILIPS, 15 W)

La source d'irradiation utilisée pour provoquer la dégradation photochimique du colorant est une lampe UV de marque Philips, d'une puissance de 15 W, émettant principalement à une longueur d'onde de 365 nm. L'irradiation a été réalisée dans un réacteur hermétiquement fermé, garantissant à la fois la sécurité de l'opérateur et une exposition uniforme des solutions à la lumière UV.

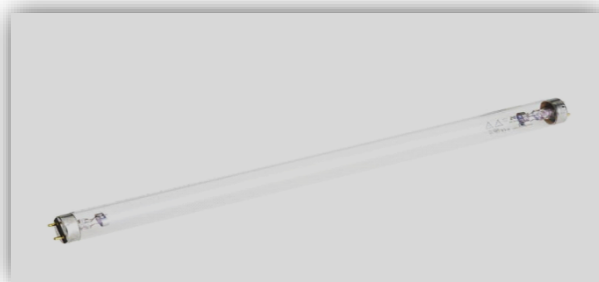


Figure III.9 : Représentation de la lampe UV

III.7.2.3. Lampe Led

La lampe LED utilisée dans ce travail est une lampe PHILIPS de 15 W, émettant une énergie lumineuse d'environ 3,2 eV.



Figure III.10 : Représentation de la lampe Led

III.8. Conclusion

Ce chapitre a exposé l'ensemble des ressources matérielles et méthodologiques mobilisées dans le cadre de l'étude de dégradation du bleu de méthylène par les procédés Fenton et Photo-Fenton. L'attention portée à la précision des préparations et à la maîtrise des conditions opératoires a permis de garantir la fiabilité des résultats expérimentaux.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Etude spectrale du Bleu de méthylène (BM)

IV.1.1. Spectre d'absorption du BM

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible repose sur la capacité des substances à absorber la lumière dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm. Le spectre UV-Vis du Bleu de méthylène, enregistré à une concentration de 50 mg/l, présente deux pics d'absorption principaux situés à 290 nm et 665 nm. Le maximum à 665 nm, étant le plus intense, sera retenu pour le suivi des analyses dans le cadre de cette étude.

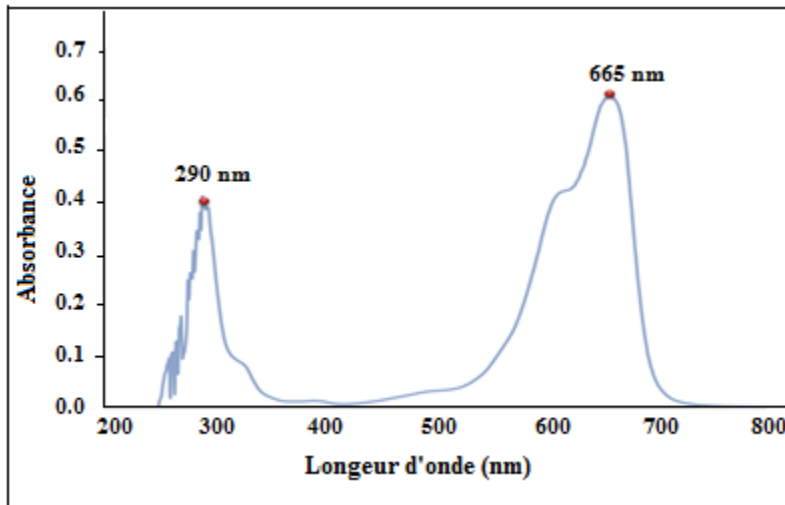


Figure IV.1: Représentation du spectre du Bleu de méthylène

IV.1.2. Spectre d'absorption du H₂O₂ en présence de Fe²⁺

Afin d'éviter toute interférence liée au chevauchement des bandes d'absorption, un spectre UV-Visible a été enregistré pour une solution contenant uniquement du peroxyde d'hydrogène et du sulfate ferreux.

La figure IV.2 montre que le peroxyde d'hydrogène présente une bande d'absorption dans la région ultraviolette, avec un maximum situé autour de 210 nm. Ce résultat confirme que l'absorption du peroxyde d'hydrogène ($\lambda_{\text{max}} = 210$ nm) n'interfère pas avec celle du Bleu de méthylène ($\lambda_{\text{max}} = 665$ nm), aucune superposition de bandes n'étant observée. Les mesures d'absorbance du Bleu de méthylène peuvent donc être effectuées sans risque de chevauchement spectral.

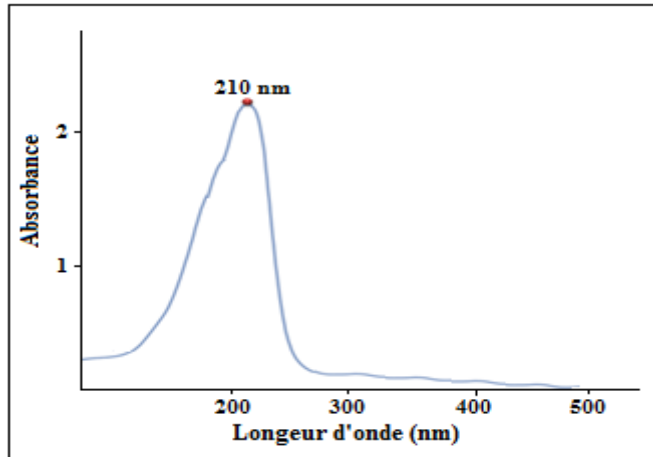


Figure IV.2 : Représentation de spectre UV-Visible de H₂O₂ + FeSO₄ : [H₂O₂] = 5.10⁻²M; [FeSO₄] = 10⁻⁴M à pH = 3.

IV.1.3. Courbe d'étalonnage de BM

Pour suivre l'évolution de la concentration de BM au cours de sa dégradation, nous avons choisi de mesurer l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la concentration. Il est donc nécessaire d'établir une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration. À cet effet, une courbe d'étalonnage a été réalisée : des solutions étalons de BM ont été préparées à partir d'une solution mère à 50 mg/l, avec des concentrations de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 15 mg/l. Les absorbances de ces solutions ont été mesurées à une longueur d'onde de 665 nm.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (c). Cette courbe est illustrée dans la figure IV.3.

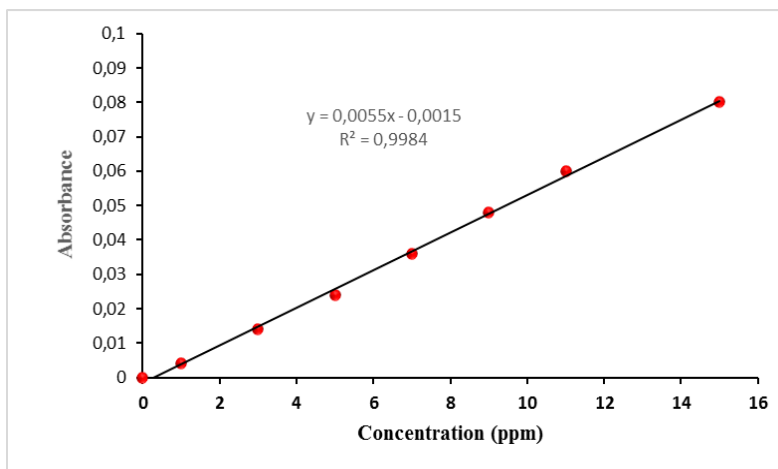


Figure IV.3 : Représentation de la courbe d'étalonnage du BM

IV.2. Evolution de la décoloration de BM

IV.2.1. Dégradation de colorant Bleu de Méthylène par procédé Fenton

La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec les ions ferreux constitue le fondement du procédé de Fenton, une méthode d'oxydation avancée couramment utilisée pour le traitement des eaux usées. En milieu aqueux et à un pH acide compris entre 3 et 4, cette réaction entraîne la génération de radicaux hydroxyles, reconnus pour leur grande réactivité vis-à-vis des contaminants organiques [58].

IV.2.2. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant BM

IV.2.2.1. Dégradation de BM en présence et absence des réactifs de Fenton

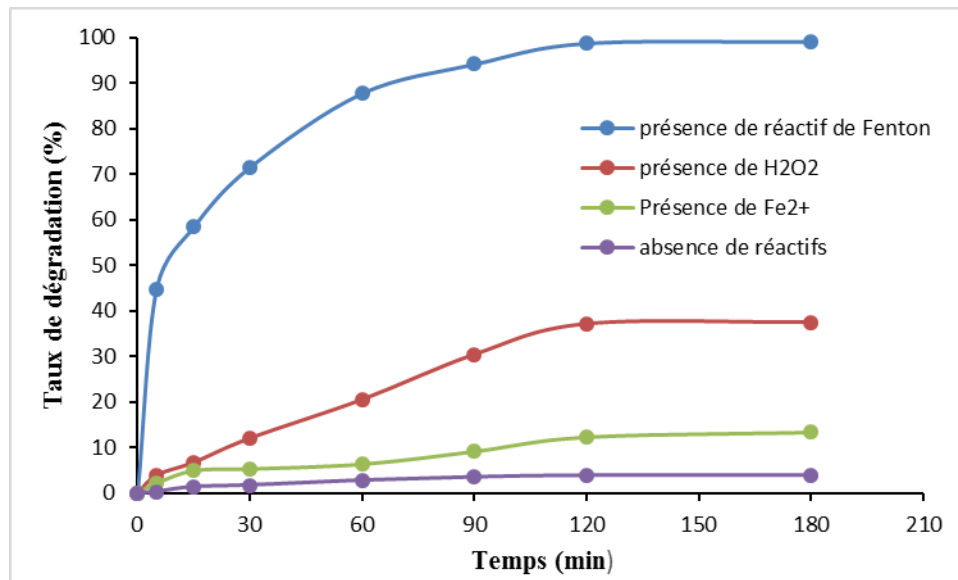


Figure IV.4 : Représentation du taux de dégradation du colorant en présence et en absence de réactif de Fenton

Condition d'expérience : [BM] = 50 mg/l ; [Fe⁺²] = 10⁻⁴ M ; [H₂O₂] = 5.10⁻² M ; pH = 3 ;
T = 25°C

Chapitre IV Résultats et Discussions

La figure IV.4 représente l'évolution du taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps, en présence de différents systèmes réactionnels : le système Fenton classique ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), le peroxyde d'hydrogène seul, le fer ferreux seul, et un témoin sans réactif. L'analyse comparative des courbes met en évidence l'efficacité remarquable du procédé Fenton, qui atteint un taux de dégradation supérieur à 90 % après 120 minutes de traitement. Ce résultat s'explique par la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), espèces oxydantes très réactives issues de la réaction entre les ions Fe^{2+} et le H_2O_2 selon le mécanisme suivant :



Ces radicaux jouent un rôle clé dans la dégradation rapide des molécules de bleu de méthylène par oxydation non sélective. À l'inverse, l'utilisation de H_2O_2 seul conduit à une dégradation modérée du colorant, atteignant un maximum d'environ 35 %. Cela montre que l'activation du peroxyde d'hydrogène est nettement moins efficace en l'absence de catalyseur ferreux. De même, la présence de Fe^{2+} seul n'induit qu'une faible dégradation (environ 15 %), vraisemblablement liée à des phénomènes d'adsorption du colorant ou à une légère oxydation par l'oxygène dissous. Enfin, la courbe témoin (absence de réactifs) confirme la stabilité du bleu de méthylène en solution aqueuse en l'absence d'agents oxydants. Ces résultats soulignent l'importance de la synergie entre le Fe^{2+} et le H_2O_2 dans le procédé Fenton pour assurer une production efficace de radicaux hydroxyles et une dégradation accélérée du polluant organique ciblé [59].

IV.2.2.2. Effet du pH

L'efficacité du procédé Fenton est largement influencée par le pH, qui régule la génération des radicaux hydroxyles et le comportement des espèces ferreuses. Dans le cadre de cette étude, une série d'essais a été réalisée à différents pH (1, 2, 3 et 5,9) afin d'identifier la condition optimale pour la dégradation du bleu de méthylène. Les concentrations en H_2O_2 et Fe^{2+} ont été maintenues constantes durant toutes les expériences. Les résultats obtenus montrent que la dégradation est nettement plus rapide à $\text{pH} = 3$, ce qui traduit une efficacité maximale du système à cette acidité. Ce comportement peut être attribué à une génération optimale des radicaux $\cdot\text{OH}$ à ce pH, ceux-ci étant responsables de la minéralisation du colorant. À pH très acide (1–2), l'activité du système est atténuée, probablement à cause de la désactivation partielle du catalyseur ferreux ou d'une décomposition lente du H_2O_2 . Inversement, à pH élevé (≥ 3), la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes entraîne une baisse marquée du rendement, en limitant la production de radicaux

Chapitre IV Résultats et Discussions

oxydants. Ainsi, ces résultats permettent de conclure que $\text{pH} = 3$ est la valeur optimale pour assurer une dégradation efficace du colorant par voie Fenton.

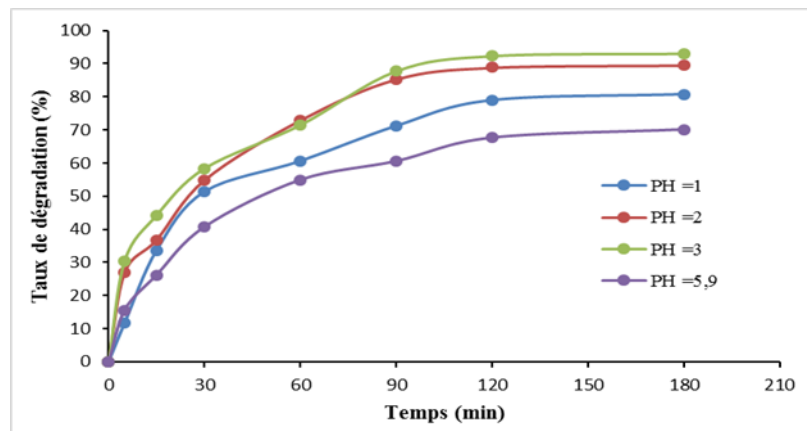


Figure IV.5 : Représentation de l'effet du pH sur la décoloration du bleu de méthylène

Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2} \text{ M}$; $T=25^\circ\text{C}$

Les résultats expérimentaux indiquent que le $\text{pH} = 3$ est la condition la plus favorable pour la dégradation du bleu de méthylène, avec une efficacité de décoloration atteignant 98 %. À cette valeur, les ions Fe^{2+} sont présents en grande proportion et restent en solution, ce qui favorise la génération efficace de radicaux $\cdot\text{OH}$ responsables de l'oxydation du colorant. En dessous de cette valeur de pH, plusieurs facteurs contribuent à une baisse de l'efficacité : la formation de complexes de Fe^{3+} peu réactifs, l'augmentation de la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par le peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'inhibition de la réaction de régénération des ions Fe^{2+} . Lorsque le pH dépasse 3, la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes limite sa disponibilité en solution, réduisant ainsi la réactivité du système et l'efficacité de la dégradation [60].

IV.2.2.3. Effet de concentration du peroxyde d'hydrogène

Dans cette étude nous avons réalisé une série d'expérience à différentes concentrations de H_2O_2 ; (0,1, 0,05, 10^{-2} ; 10^{-3} M) à $\text{pH} = 3$ et aux concentrations d'ion Fe^{2+} et du colorant maintenu constantes égales aux 10^{-4}M et 50 mg/l respectivement.

Les résultats des expériences obtenus sont établis dans les figures IV.6

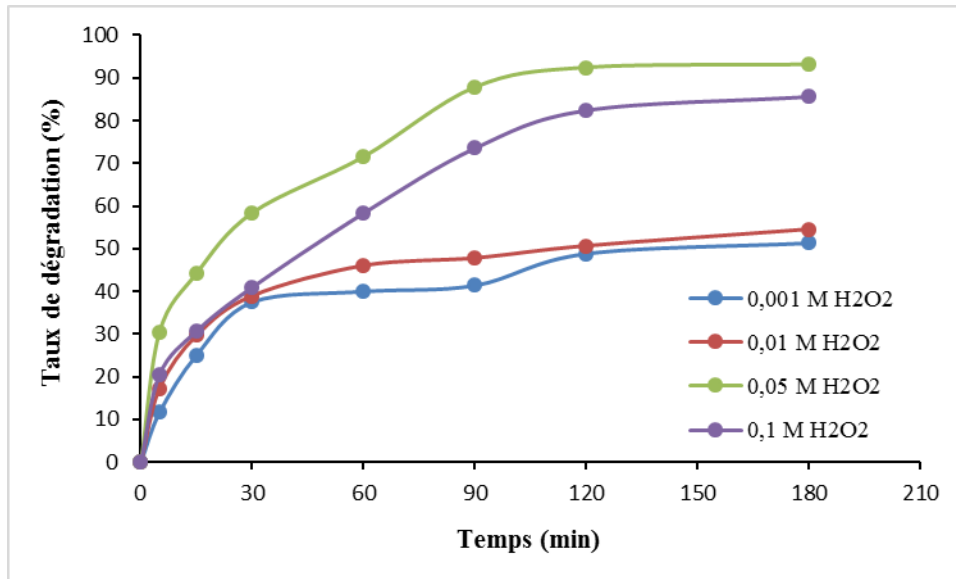


Figure IV.6 : Représentation de l'effet de la concentration de H₂O₂ sur la décoloration du BM par le procédé Fenton.

Condition d'expérience : [BM] = 50 mg/l ; [Fe⁺²] = 10⁻⁴ M ; pH= 3 ; T=25°C

L'observation de la courbe met en évidence une amélioration progressive du taux de dégradation du colorant avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène, atteignant un rendement maximal à 0,05 M. À cette concentration, la production de radicaux hydroxyles (\bullet OH), responsables de l'oxydation du colorant, est optimale, ce qui explique l'efficacité élevée du traitement. En revanche, à des concentrations supérieures, comme 0,1 M, l'efficacité diminue légèrement. Cette baisse peut être attribuée à un excès de H₂O₂, qui interagit avec les radicaux \bullet OH pour former des espèces moins réactives (HO₂ \bullet), limitant ainsi leur action sur le colorant. Par conséquent, des concentrations trop faibles ne produisent pas suffisamment de radicaux, tandis que des doses trop élevées entraînent une consommation non productive des espèces oxydantes, soulignant ainsi l'importance d'un dosage optimal du peroxyde d'hydrogène pour une dégradation efficace [61].

IV.2.2.4. Effet de concentration du catalyseur Fe⁺²

On a réalisé une autre série d'expériences à différentes concentrations en ions Fe⁺² : 0,001; 0,0001; 5.10⁻⁵; 0,00001 M à pH=3 et aux concentrations du peroxyde d'hydrogène et du colorant maintenu constantes égales aux 0.05 M et 50 mg/l respectivement.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans les figures IV.7

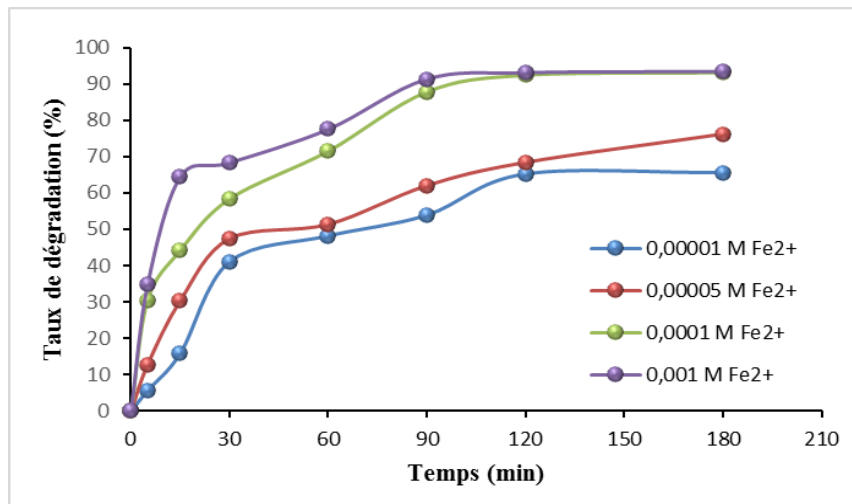


Figure IV.7 : Représentation de l'influence de la concentration des ions Fe⁺² sur l'élimination de BM

Condition d'expérience : [BM] = 50 mg/l ; [H₂O₂] = 5.10⁻² M ; pH=3 ; T=25°C

L'évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration en Fe²⁺ révèle qu'une augmentation modérée de ce catalyseur améliore significativement le rendement du procédé Fenton, grâce à une génération accrue de radicaux hydroxyles. La concentration de 0,001 M apparaît comme la plus performante. Cependant, à des concentrations plus élevées, une chute d'efficacité peut survenir en raison de réactions parasites dans lesquelles Fe²⁺ consomme les radicaux •OH [62]. De plus, la formation de complexes métalliques tels que [Fe(H₂O)₆]²⁺ ou [Fe(H₂O)₅OH]²⁺, moins réactifs, limite les interactions actives avec le colorant. Il est donc crucial d'ajuster avec précision la concentration de Fe²⁺ pour maintenir un équilibre entre la production de radicaux et leur disponibilité effective [63].

IV.2.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène

Nous avons réalisé une autre série d'expérience en variant la concentration du colorant dans l'intervalle: 10 mg/l; 50 mg/l; 100 mg/l et 200 mg/l le pH est fixé égale à 3. La concentration du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et des ions ferreux est égale à 5.10⁻² M et 10⁻³ M respectivement.

Les résultats de cette série d'expérience sont présentés sur la figure IV.8

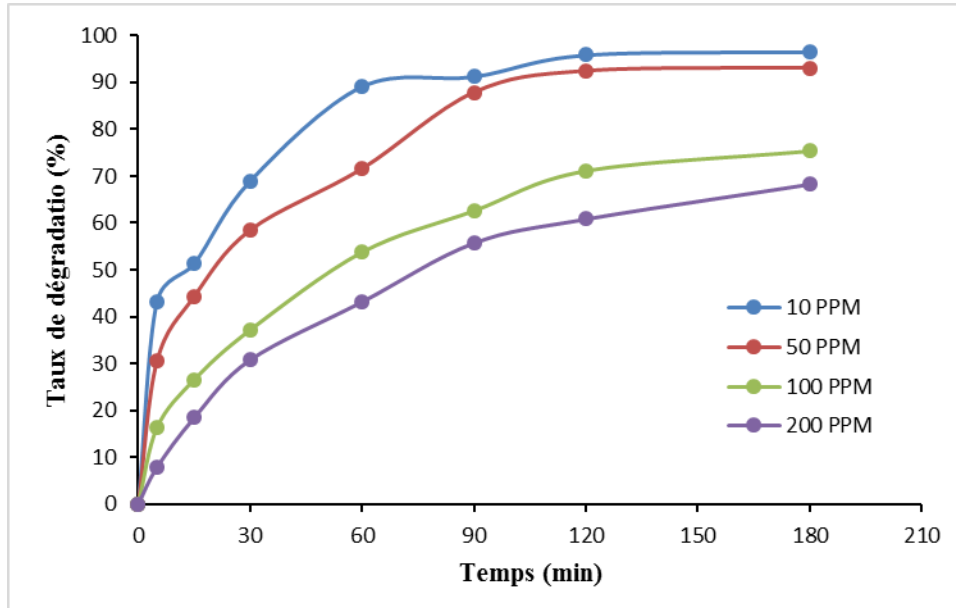


Figure IV.8: Représentation de l'effet de la concentration initiale C_0 sur la dégradation de colorant BM

Condition d'expérience : $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $T = 25^\circ\text{C}$

La figure met en évidence une diminution progressive du taux de dégradation du colorant à mesure que sa concentration initiale augmente. Pour une concentration de 10 ppm, la décoloration est presque complète, tandis qu'à 200 mg/l, elle reste limitée. Cette baisse de performance peut être attribuée à une saturation du système en colorant, provoquant une concurrence entre les molécules pour réagir avec les radicaux hydroxyles disponibles, ce qui freine la cinétique de la réaction d'oxydation [64].

IV.2.2.6. L'influence de l'agitation sur la dégradation du colorant

Dans le cadre de cette étude, l'impact de la vitesse d'agitation sur le processus de dégradation du colorant a été examiné. Pour ce faire, des essais ont été effectués en faisant varier cette vitesse, tandis que les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes : la concentration du colorant a été fixée à 50 mg/l, le pH à 3, et les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en ions ferreux ont été respectivement de 5.10^{-2} M et 10^{-3} M . Les résultats correspondant aux différentes vitesses d'agitation sont illustrés dans la figure IV.9

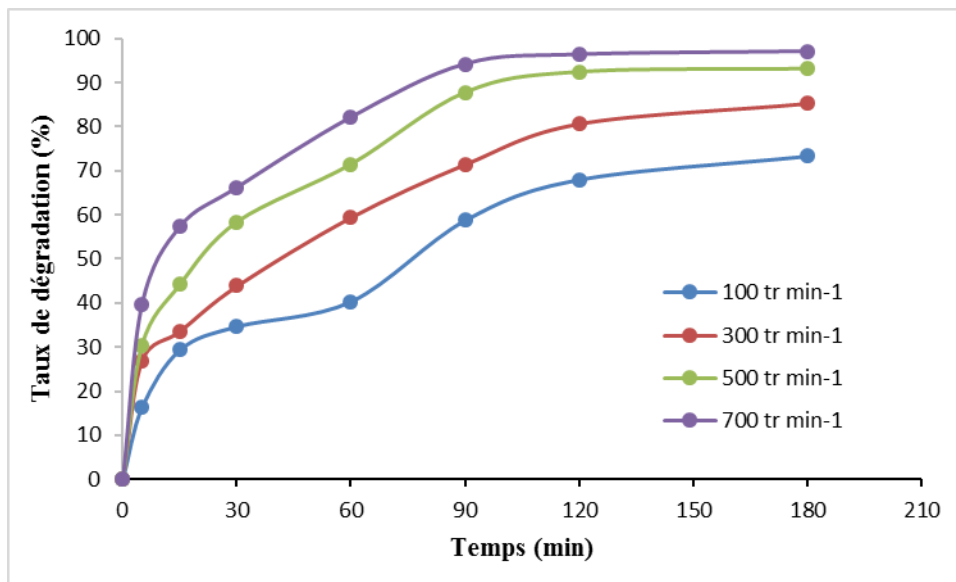


Figure IV.9 : Représentation de l'effet de l'agitation sur la décoloration du BM par le procédé Fenton

Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2}\text{M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4}\text{M}$; $\text{pH}=3$; $\text{T}=25^\circ\text{C}$

La figure IV.9 met en évidence l'impact de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de dégradation du colorant. Les résultats montrent une nette amélioration du taux de décoloration à mesure que la vitesse augmente, atteignant un maximum à 700 tr min^{-1} . Cette performance accrue s'explique par une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel, favorisant ainsi le contact entre les réactifs et la formation des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), agents responsables de l'oxydation. À des vitesses plus faibles (500 , 300 et 100 tr min^{-1}), l'intensité du brassage étant réduite, le transfert de matière devient moins efficace, ce qui ralentit la réaction. Ainsi, dans les conditions expérimentales étudiées, 700 tr min^{-1} apparaissent comme la vitesse d'agitation optimale pour obtenir un rendement maximal de dégradation du colorant [65]

IV.2.2.7. Effet de la température sur la dégradation du BM

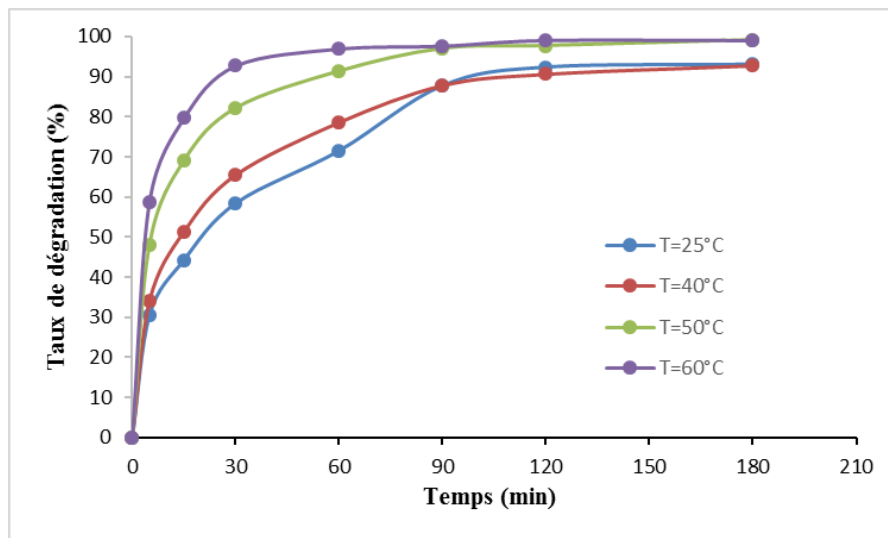


Figure IV.10 : Représentation de l'effet de la température sur la décoloration du BM par le procédé Fenton

Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}=3$

L'effet de la température sur le processus de dégradation met en évidence deux comportements distincts. À 25 °C et 40 °C, la dégradation reste limitée même après 90 minutes, traduisant une faible activation du système à ces températures. En revanche, une augmentation significative de la dégradation est observée à 50 °C et 60 °C, avec des valeurs similaires pour ces deux températures, indiquant que le seuil optimal de température a été atteint. Au-delà de cette limite, la température n'a plus d'impact notable sur la réaction, ce qui suggère une saturation du processus ou la présence d'un facteur limitant [66]. Ces résultats soulignent l'importance de la température comme facteur cinétique, accélérant la dégradation jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle le rendement se stabilise.

IV.3. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du BM par le procédé de photo-Fenton

IV.3.1 Photolyse directe du colorant du Bleu de méthylène

Dans le cadre de cette étude, une investigation préliminaire a été réalisée dans le but de déterminer la capacité du bleu de méthylène à se dégrader sous irradiation UV directe, sans l'intervention du réactif de Fenton. Une solution aqueuse du colorant, préparée à une concentration de 50 mg/l, a été soumise à une irradiation à l'aide d'une lampe émettant dans l'ultraviolet.

Chapitre IV Résultats et Discussions

Comme l'illustre la figure IV.11, une légère décoloration de la solution a été observée sous irradiation UV, bien que le processus soit particulièrement lent. Après 3 heures d'exposition, la concentration du bleu de méthylène n'a diminué que d'environ 3 % par rapport à sa valeur initiale. Ces résultats mettent en évidence la faible efficacité de la photolyse directe dans la dégradation de ce colorant [67].

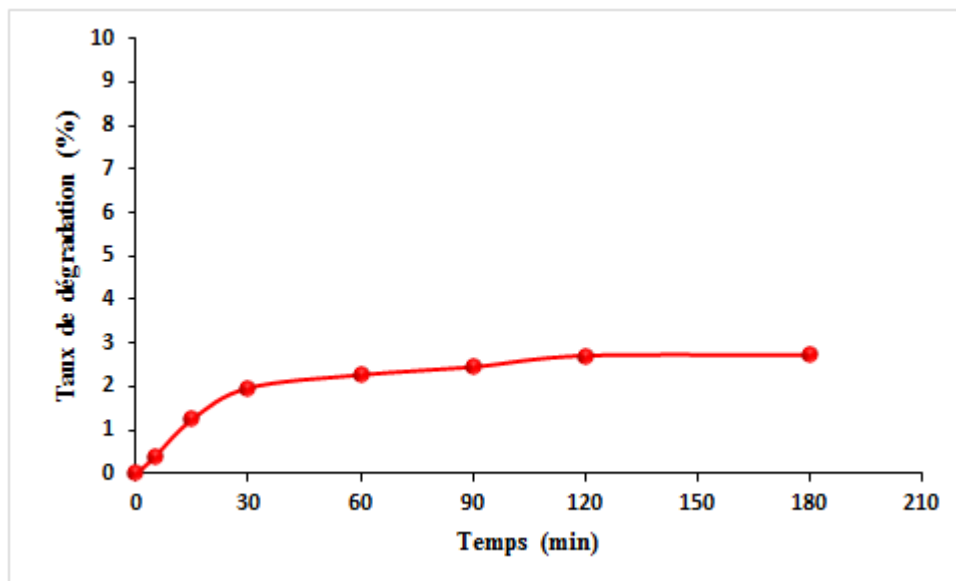


Figure IV.11 : Représentation de la photolyse directe du colorant BM à la concentration 50 mg/l.

IV.4. Etude de l'influence de quelque paramètre expérimental sur la dégradation du BM par le procédé photo-Fenton

IV.4.1. Effet de pH

Une étude a été conduite pour évaluer l'effet du pH sur la cinétique d'oxydation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton, dans une plage de pH allant de 1 à 5,9. Les conditions expérimentales initiales étaient fixées à 50 mg/l pour le BM, 10^{-4} M pour Fe(II) et 5×10^{-2} M pour H_2O_2 . Les résultats obtenus, illustrant la variation de la vitesse de dégradation en fonction du pH, sont présentés dans la figure IV.12

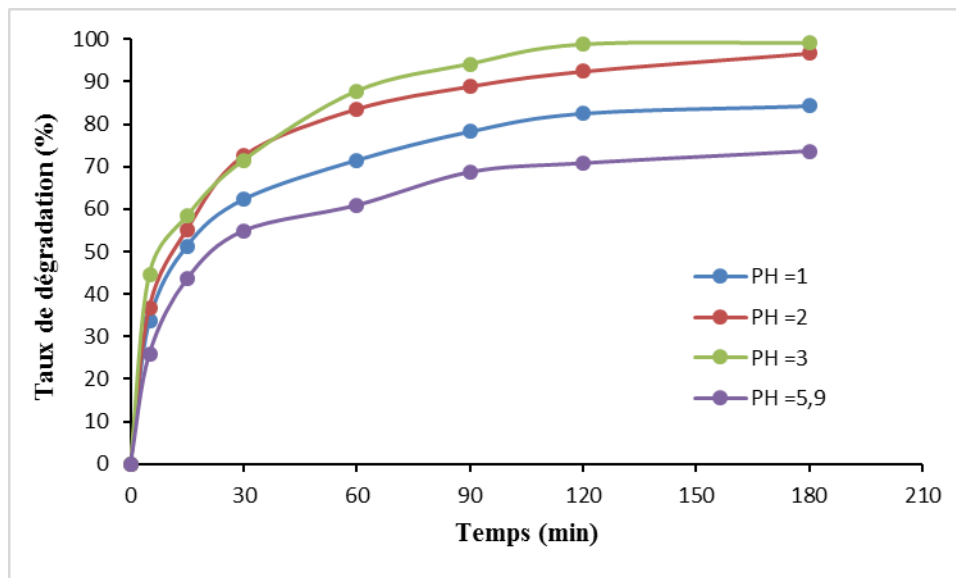


Figure IV.12: Représentation de l'effet du pH sur la décoloration du BM associé à une lampe UV

Condition d'expérience : [BM] = 50 mg/l; [H₂O₂] = 5.10⁻² M ; pH=3 ; T= 25°C

L'analyse de la figure IV.9 révèle une augmentation de l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène entre les valeurs de pH 1 et 3, atteignant un maximum à pH 3. Au-delà de cette valeur, notamment entre pH 3 et 5,9, une diminution progressive de l'efficacité est observée. Le pH 3 est ainsi identifié comme le point optimal pour le procédé photo-Fenton, ce qui est en cohérence avec les valeurs optimales rapportées dans la littérature (pH ≈ 2,9) [68].

Cette perte d'efficacité à pH plus élevé peut-être expliquée par la précipitation des ions Fe³⁺ sous forme d'hydroxyde ferrique (Fe(OH)₃). Ce précipité, particulièrement stable, ralentit considérablement la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺, limitant la régénération du fer(II) indispensable à la production des radicaux •OH. Ce phénomène rend cette étape cinétiquement limitant pour le bon déroulement du processus d'oxydation [69].

À des pH inférieurs à 3, la faible efficacité de la dégradation du BM s'explique principalement par le comportement du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier devient instable en formant un ion oxonium (H₃O₂⁺) par solvation protonique, ce qui limite fortement sa réactivité avec Fe²⁺. Cette réduction de la réactivité conduit à une diminution significative de la génération de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton, entraînant un ralentissement de la dégradation du BM [70]. Ces observations justifient le choix d'un pH optimal de 3 pour les travaux futurs.

IV.4.2. Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle déterminant dans le rendement du procédé photo-Fenton. Pour optimiser ce paramètre, des essais ont été réalisés en maintenant la concentration des ions Fe^{2+} à 10^{-4} M et un pH acide de 3, tandis que la concentration de H_2O_2 a été ajustée entre 10^{-3} et 10^{-1} M. La figure IV.13 présente la cinétique de décoloration du bleu de méthylène sous irradiation, selon les différentes teneurs en peroxyde d'hydrogène.

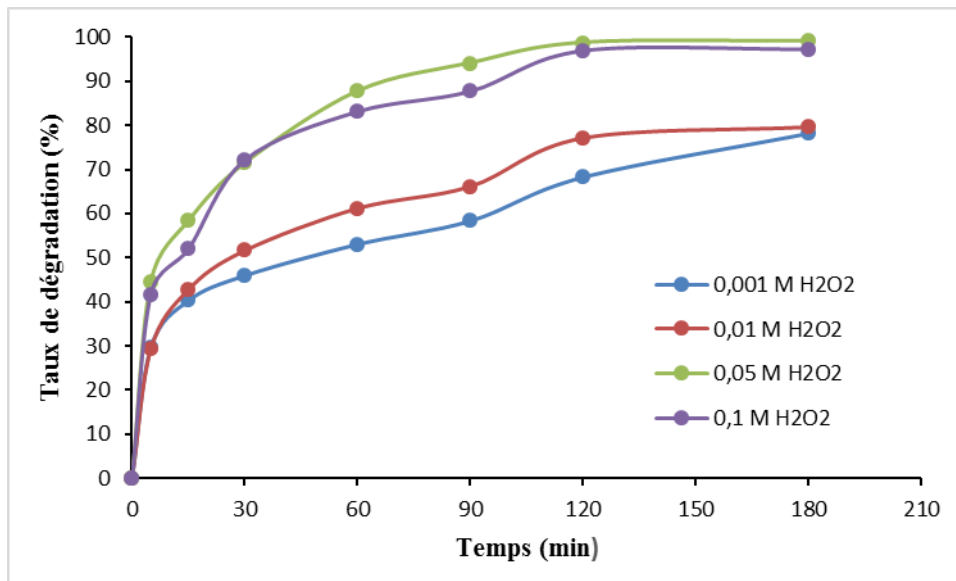
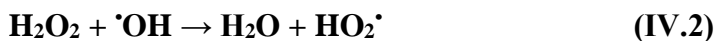


Figure IV.13 : Représentation de l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton.

Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $\text{T} = 25^\circ\text{C}$

Selon la figure IV.13, l'efficacité du procédé photo-Fenton augmente avec la concentration de H_2O_2 entre 10^{-3} et 5×10^{-2} M. Cependant, à 0,1 M, une légère baisse d'efficacité est observée, indiquant que 5×10^{-2} M constituent la concentration optimale. Cette performance est liée à la génération accrue de radicaux $\cdot\text{OH}$. Au-delà de cette concentration, un excès de H_2O_2 induit des réactions concurrentes, notamment la réaction IV.2, qui réduit la disponibilité des radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation du BM. [71]



IV.4.3 Effet de la concentration de Fe^{2+}

Chapitre IV Résultats et Discussions

Pour étudier l'effet de la concentration en Fe^{2+} sur la dégradation du BM par le procédé photo-Fenton, des essais ont été réalisés avec une concentration de H_2O_2 fixée à 5×10^{-2} M, valeur optimale précédemment déterminée. La concentration en ions ferreux a été modulée entre 10^{-5} et 10^{-3} M, à pH constant de 3. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure IV.14.

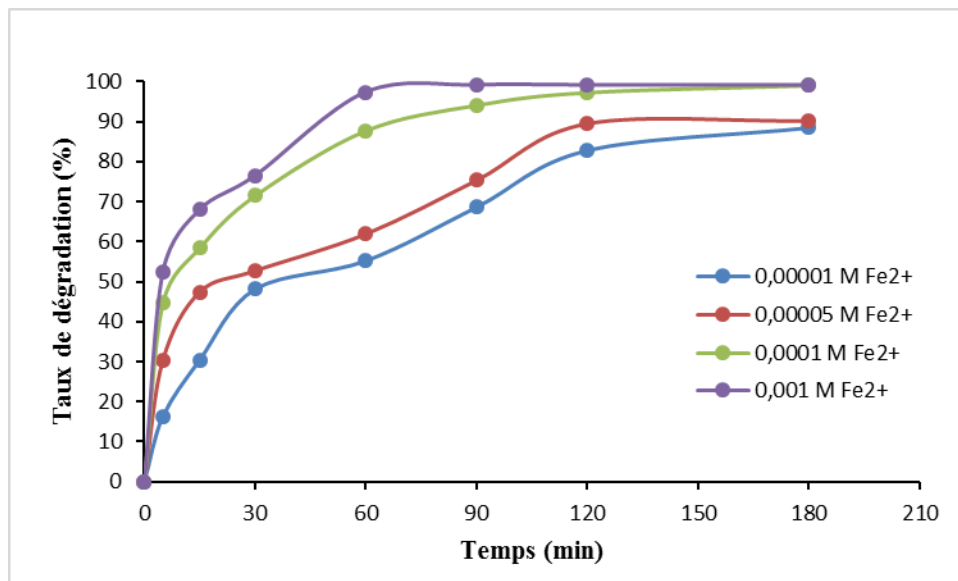
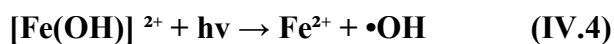


Figure IV.14: Représentation de l'effet de la concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton.

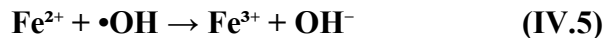
Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH}=3$; $\text{T}=25^\circ\text{C}$

Comme le montre la figure IV.8, la décoloration du BM est améliorée par l'augmentation de la concentration en Fe^{2+} de 10^{-5} à 10^{-4} M. Au-delà, à 10^{-3} M, une légère baisse de la vitesse de décoloration est observée. Ainsi, 10^{-4} M est considérée comme la concentration optimale en ions ferreux pour le procédé.

L'effet observé s'explique par deux mécanismes : d'abord, l'élévation de la concentration en Fe^{2+} intensifie la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ via les réactions de Fenton (IV.3) et photo-Fenton (IV.4) [72] :



Ensuite, à forte concentration (10^{-3} M), une réaction parasite (IV.5) entre Fe^{2+} et $\bullet\text{OH}$ devient prédominante, réduisant la disponibilité des radicaux nécessaires à l'oxydation du colorant [73] :



IV.4.4. Effet de la concentration du Bleu de méthylène

L'efficacité de procédé photo-Fenton peut être affecté par la quantité du polluant existant dans la solution. De ce fait, nous avons essayé de vérifier l'effet de la concentration de BM. Sur la dégradation par ce procédé. Les concentrations examinées sont : [BM]= 10, 50, 100 et 200 mg/l, les résultats sont représentés sur la figure IV.15

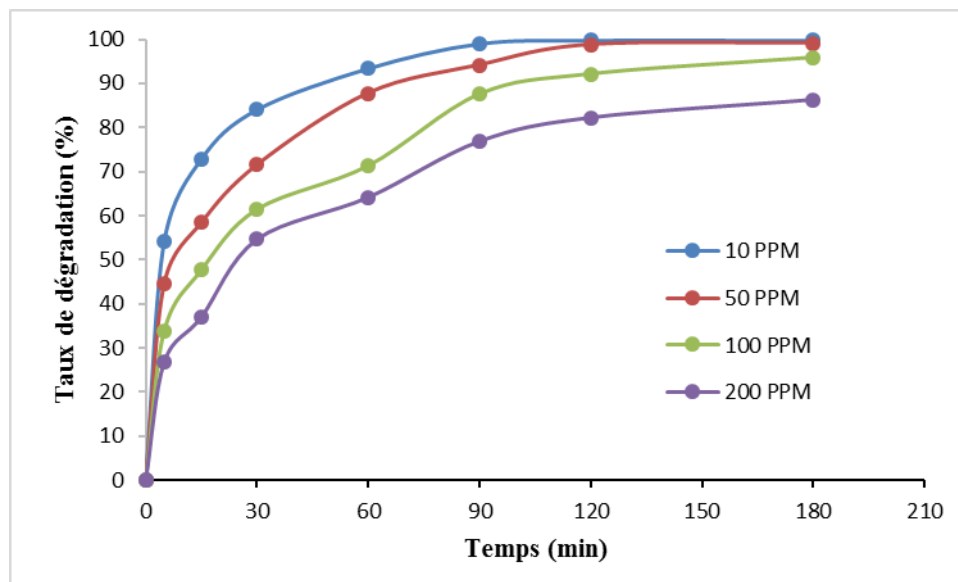


Figure IV.15: Représentation de l'effet de la concentration initiale C_0 sur la dégradation de colorant BM par le procédé photo-Fenton.

Condition d'expérience : $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $T = 25^\circ\text{C}$

D'après la figure ci-dessus, il apparaît que l'augmentation de la concentration du colorant entraîne une diminution du taux de dégradation. À une concentration de 10 mg/l, la dégradation est rapide, atteignant presque 100 % en moins de 60 minutes. Pour 50 mg/l, bien que toujours efficace, elle s'opère à un rythme légèrement plus lent. En revanche, à partir de 100 mg/l, la vitesse de dégradation diminue de manière significative, et à 200 mg/l, la couleur du colorant demeure visible même après 180 minutes de traitement. Ce comportement peut être attribué à une absorption excessive de la lumière UV par les molécules de colorant, ce qui limite la production des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation, freinant ainsi la réaction. Un phénomène similaire a été ob-

Chapitre IV Résultats et Discussions

servé par Ben Ayed et al [74], qui ont rapporté qu'une forte concentration en colorant réduit l'efficacité photocatalytique en raison de la compétition entre les molécules de colorant pour la lumière incidente et les sites actifs du catalyseur.

IV.4.5. L'influence de l'agitation sur la dégradation du colorant

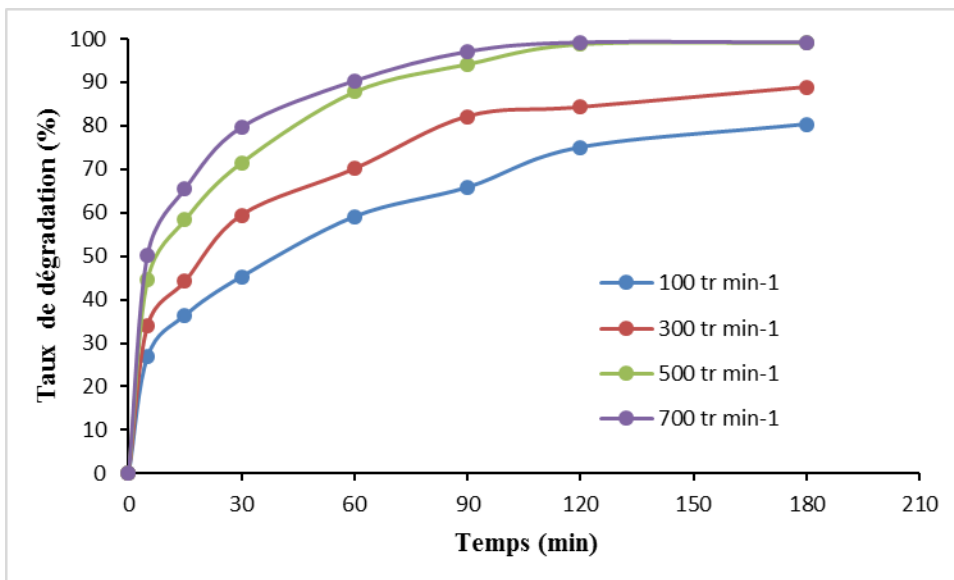


Figure IV.16 : Représentation de l'effet de l'agitation sur la décoloration du BM par le procédé Fenton

Condition d'expérience : [BM] = 50 mg/l; [H₂O₂] = 5.10⁻² M ; pH=3 ; T=25°C

La courbe illustre l'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de dégradation au cours du temps. Les résultats montrent une nette amélioration du taux de dégradation avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, particulièrement marquée dans les 60 premières minutes.

À faible agitation (100 tr/min), la dégradation est lente, suggérant une limitation par le transfert de masse. L'augmentation de l'agitation à 300 puis 500 tr/min permet d'améliorer la dispersion du polluant et le contact avec les espèces réactives, favorisant ainsi la cinétique réactionnelle. À 700 tr/min, la courbe atteint un plateau proche de 100 % de dégradation dès 120 minutes, traduisant une efficacité maximale du système. Cependant, la faible différence entre les résultats obtenus à 500 et 700 tr/min suggère que le système atteint une zone de saturation où une agitation supplémentaire n'apporte que peu de gain, probablement en raison de la complétude de la réaction ou de limitations internes (diffusion, disponibilité des réactifs, etc.) [75].

IV.4.6. Effet de la température sur la dégradation du BM

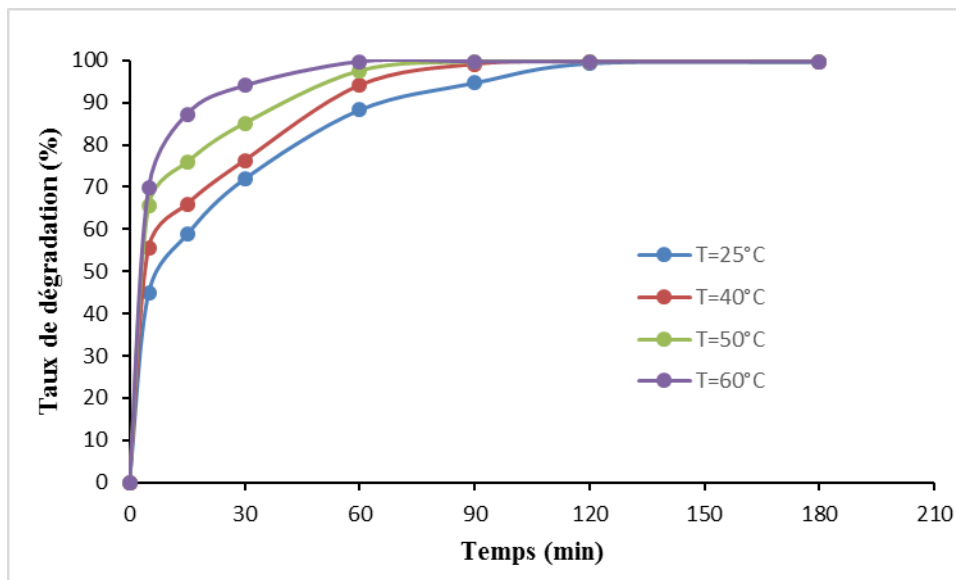


Figure IV.17: Représentation de l'effet de la température sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton

Condition d'expérience : $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}=3$

La courbe présente l'évolution du taux de dégradation d'un polluant en fonction du temps à différentes températures (25 °C à 60 °C) dans le cadre du procédé photo-Fenton, qui repose sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) très oxydants.

On observe une nette amélioration de la cinétique de dégradation avec l'élévation de la température. À 60 °C, la quasi-totalité du polluant est dégradée en moins de 60 minutes, alors qu'à 25 °C, ce niveau de dégradation n'est atteint qu'après environ 180 minutes. Cette tendance s'explique par l'effet catalytique de la température sur la réaction de Fenton et la photolyse du complexe Fe^{3+} -carboxyle.

L'augmentation de température améliore le rendement de génération des $\bullet\text{OH}$, en accélérant la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}). Cependant, une température trop élevée pourrait éventuellement conduire à une décomposition non productive du H_2O_2 (réaction parasite) et donc à une diminution du rendement global. Or, dans la plage étudiée (25–60 °C), l'effet reste clairement positif [76].

IV.4.7. L'influence de la lumière

Chapitre IV Résultats et Discussions

Une série d'expériences a été menée en exposant les échantillons à différentes sources de rayonnement : une lampe UV, lampe Led et la lumière solaire par temps ensoleillé, puis en conditions de fort ensoleillement. L'objectif était d'évaluer et de comparer l'efficacité du rayonnement dans chacun de ces cas. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.18.

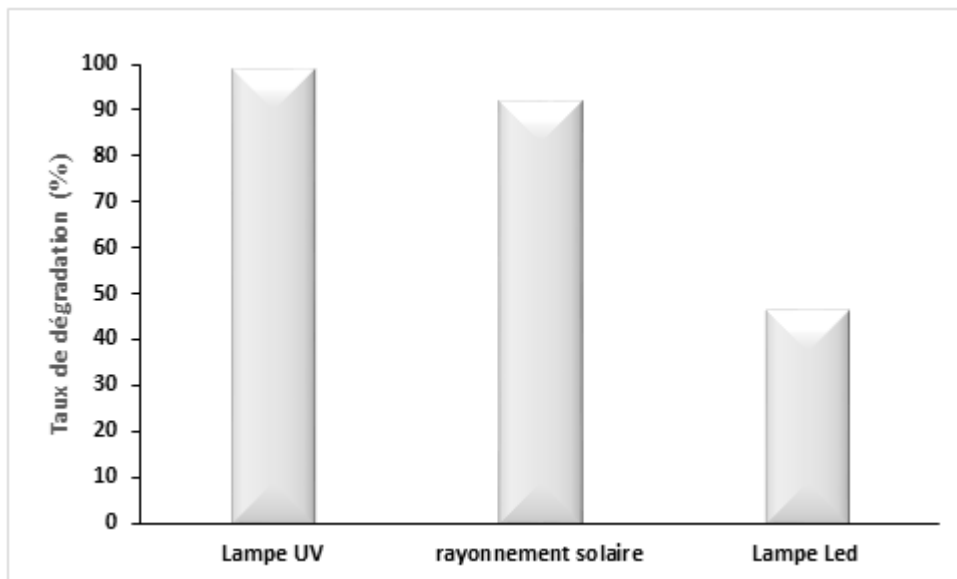


Figure IV.18 : Représentation de l'effet de la lumière sur la décoloration du BM par le procédé photo-Fenton.

Condition d'expérience : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 10^{-4} \text{M}$; $\text{pH}=3$; $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{nm}$; $t = 180 \text{ min}$.

L'histogramme compare l'efficacité du procédé photo-Fenton pour la dégradation du BM sous trois types d'irradiation : lampe UV, rayonnement solaire et lampe LED. Les résultats montrent que la lampe UV permet une dégradation quasi totale du colorant, avec un taux avoisinant les 99 %. Ce rendement élevé est dû à la forte capacité des UV à activer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de fer ferreux (Fe^{2+}), générant des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) très réactifs, Ces radicaux sont les principaux agents responsables de la minéralisation des polluants organiques dans le procédé photo-Fenton [77].

Le rayonnement solaire, qui contient une portion significative d'UV naturels, atteint un taux de dégradation légèrement inférieur (92 %). Ce résultat montre que le photo-Fenton solaire constitue une alternative performante et durable, en particulier dans les régions fortement ensoleillées. Malato et al ont montré que ce procédé pouvait être appliqué à grande échelle pour la dépollution

Chapitre IV Résultats et Discussions

des eaux industrielles, avec une efficacité proche de celle obtenue en laboratoire sous UV artificiels [78].

En revanche, la lampe LED n'atteint qu'un taux de dégradation d'environ 45 % à 180 min, ce qui reflète une efficacité plus limitée du photo-Fenton sous lumière visible. En effet, les LED n'émettent que peu ou pas d'UV, ce qui réduit la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ à partir du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [79].

Cet histogramme met en évidence que, dans le cadre du procédé photo-Fenton, la lampe UV est la plus efficace pour la dégradation du bleu de méthylène, suivie par le rayonnement solaire, tandis que la lampe LED est nettement moins performante sans ajustement spécifique du système réactionnel.

Tableau IV.1: Représentation de l'étude comparatif

Source lumineuse	Efficacité (180 min)	Avantages	Inconvénients
Lampe UV	99,11 %	Très efficace, rapide	Consommation, électrique coût
Solaire	92 % (estimée)	Gratuit, durable, écologique	Dépend du climat
Lampe LED	45.72 %	Faible consommation d'énergie	Efficacité très limitée

IV.5 Comparaison des procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton

IV.5.1 Comparaison entre les deux procédés Fenton et photo-Fenton

La comparaison entre les procédés Fenton et photo-Fenton, illustrée dans la figure IV.19

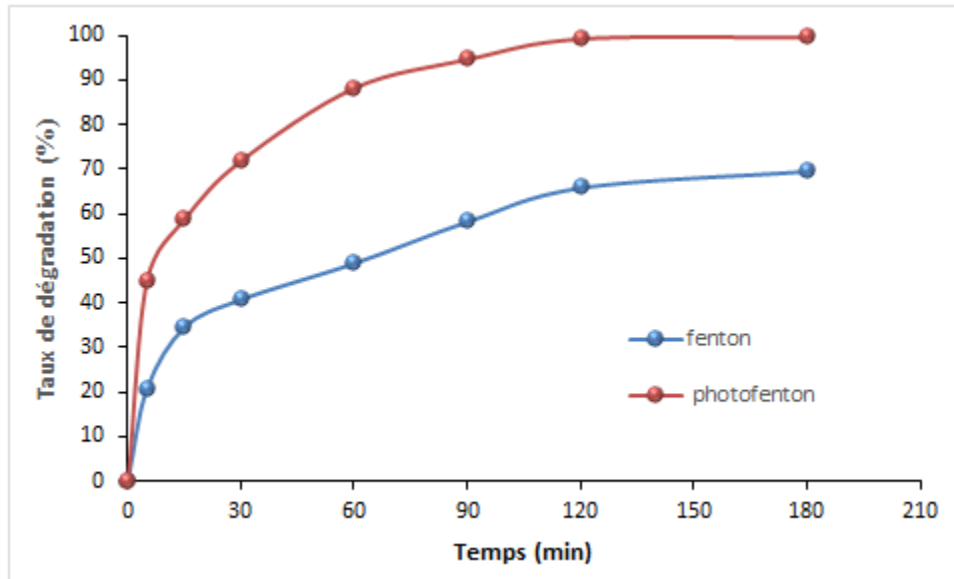


Figure IV.19 : Représentation du taux de dégradation en fonction du temps au cours du traitement de BM par les procédés de Fenton et photo-Fenton.

La figure présente l'évolution du taux de dégradation (%) du BM en fonction du temps, en comparant deux procédés : le Fenton classique et le photo-Fenton). On observe très nettement que le procédé photo-Fenton est beaucoup plus rapide et efficace que le procédé Fenton classique.

Dès les premières 30 minutes, la dégradation par photo-Fenton dépasse 71 %, tandis que celle par le procédé Fenton n'atteint qu'environ 40 %. Au bout de 180 minutes, le taux de dégradation approche les 99 % pour le photo-Fenton, contre environ 70 % pour le Fenton. Cette différence s'explique par l'apport énergétique de la lumière (UV ou solaire), qui accélère la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de fer ferreux (Fe^{2+}). Ces radicaux sont les agents oxydants responsables de la dégradation des molécules organiques.

Le photo-Fenton repose donc sur le même mécanisme que le Fenton classique, mais l'irradiation lumineuse permet de régénérer les ions Fe^{2+} à partir des Fe^{3+} , prolongeant ainsi la production de radicaux et évitant l'inhibition du processus. Cette régénération rend le procédé plus dynamique et plus performant, comme l'ont démontré Huang dans des études récentes sur les colorants industriels [80].

Chapitre IV Résultats et Discussions

Alors, la figure confirme que l'ajout d'une source lumineuse dans le système Fenton (procédé photo-Fenton) permet d'améliorer significativement la cinétique et le rendement de dégradation, ce qui le rend plus adapté aux traitements rapides et complets des effluents colorés.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'étude menée sur la dégradation du bleu de méthylène par les procédés Fenton et photo-Fenton a permis de démontrer l'efficacité de ces techniques d'oxydation avancée pour la décoloration de ce colorant organique. Les résultats ont montré que le procédé Fenton classique permet une dégradation significative du colorant grâce à la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs. L'intégration d'un rayonnement lumineux dans le procédé photo-Fenton améliore nettement les performances du système en régénérant continuellement les ions ferreux (Fe^{2+}), ce qui intensifie la production de radicaux et accélère la dégradation du polluant.

L'analyse des principaux paramètres opératoires (pH, concentration en H_2O_2 , dose de Fe^{2+} , température, vitesse d'agitation et intensité lumineuse) a permis d'identifier les conditions optimales pour maximiser l'efficacité des deux procédés. Les résultats obtenus ont mis en évidence que :

Les deux procédés sont sensibles aux conditions expérimentales, en particulier au pH optimal (pH = 3), qui favorise la stabilité des espèces réactives.

Une augmentation modérée des concentrations en H_2O_2 et en Fe^{2+} améliore la dégradation, jusqu'à un seuil au-delà duquel un excès entraîne une baisse d'efficacité.

La concentration initiale en bleu de méthylène influence la cinétique de dégradation : plus elle est élevée, plus le temps nécessaire à une décoloration complète augmente.

L'élévation de la température et l'agitation mécanique ont un effet positif, en favorisant la diffusion des réactifs et l'activation thermique des réactions, ce qui améliore globalement la cinétique.

Le procédé photo-Fenton est le plus efficace sous irradiation UV (99 %), suivi par le rayonnement solaire (90 %), tandis que la lumière LED se montre beaucoup moins performante (45 %), soulignant l'importance du choix de la source lumineuse.

Ainsi, les procédés Fenton et photo-Fenton apparaissent comme des solutions prometteuses pour le traitement des eaux industrielles colorées. Leur mise en œuvre à grande échelle nécessitera toutefois des recherches complémentaires.

En conclusion, ce mémoire met en évidence le fort potentiel des procédés d'oxydation avancée fondés sur la réaction de Fenton pour la dépollution des eaux, et encourage la poursuite des recherches vers des solutions plus performantes, durables et respectueuses de l'environnement.

Bibliographie

REFERENCES

- [1](https://www.g3e-ewag.ca/ressources-interactives/capsules/cours/eau/roles_importance.html)
- [2]Boeglin, J.C., Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution. Techniques de L'ingénieur 9, 1-25 (1997)
- [3]Hebeish, A.A.and Aly, A.A.Synthesis,Characterization and Utilization of Starch Hydroxypropyl Sulphate for Cationic Dye Removal. International Journal of Organic Chemistry, 4, 208-217, (2014)
- [4]Méité, N., Kouakou, L.P.M.-S., Kouamé, A.N., Pohan, A.G.L., Sanou, I., Cissé, G., Kouakou, C.A. and Andji-Yapi, Y.J.Study of the Influence of Clay in the Degradation of Methylene Blue by Photo-Fenton Process. Materials Sciences and Applications, 15, 538-557, (2024)
- [5] Bouberra Soumia , Ben Sadia Fouzia.Élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par un Système d'oxydation avancée : étude cinétique , mémoire de master ,UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA, 2022
- [6]TIAIBA Mohammed, Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu, thèse de doctorat, Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb-Ain Témouchent, 2018
- [7] H Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. Third revised Edition WILEY-VCH, 1987.
- [8]Florence DIEVAL, Jean-François FAFET Colorants pour les matériaux textiles : Définition et propriétés. Techniques de l'Ingénieur. Ref. K350 v2. (2022).
- [9] N. Berkane, développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [10] HASSEN TRABELSI, etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Gabès, 2014
- [11] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants>

Bibliographie

- [12] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 2001, 140, 87-92.
- [13] Said Benkhaya, Sara El Harfi and Ahmed El Harf, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, 201, 311-320
- [14] R.Camarillo, J. Rincón, Photocatalytic Discoloration of Dyes: Relation Between Effect of Operating Parameters and Dye Structure *Chem. Eng. Technol.* 2011, 1676–1677
- [15] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., ChekirGhedira L., Mosrati.R, 2011, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et Des méthodes de traitement, *J.Wat. Sci.*, 24 : 209-238.
- [16] W. Lemikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés D'oxydation et de coprécipitation: Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2012
- [17] Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir., 2008, (65), 40-65.
- [18] Mansouri, L. Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse, Université Badji mokhtar Annaba., 2010,23-27.
- [19] Amalric, L.; Guillard, C.; Blanc-Brude,P.; Pichat,P. Correlationbetween the photocatalyticdegradability over TiO₂ in water of meta and parasubstitutedmethoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water Res.*,1996,(30), 1137-1142.
- [20] Chen,J.; Liu ,M.; Zhang, J.; Ying ,X.; Jin,L. Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic, *J. Magn. Mater.*, 2004 70 43–47.
- [21] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France., 2011,75-86.
- [22] LAHMAR Amina, Valorisation des bioadsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux, thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA, 2021
- [23] Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir. 2008, (65), 40-65.

Bibliographie

- [24] Shoure, J. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre., 1990
- [25] F. Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Pays-bas : Thèse de Doctorat, Wageningen University, Tizi Ouzou, 2022
- [26] Winnacker, K.; Küchler, L. *Traité de Chimie appliquée*, Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris. 1968, (5), 165-16.
- [27] United States Geological Survey (USGS), (2006), Toxicity substances hydrology program, Disponible sur le site Internet : <http://toxics.usgs.gov>
- [28] Manahan S.E., (1994), *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A
- [29] Willmott N.J., Guthrie J., Nelson G., (1998), The Biotechnology Approach to Colour Removal From Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114 : 38-41.
- [30] Cooper P., (1995), *Colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford : Aden Press
- [31] Ganesh R., (1992), Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. : Virginia polytechnic institute and State University, p.193
- [32] Brown M.A., Devito S.C., (1993), Predicting azo dye toxicity. *Crit.Rev.Environ.Sci.Technol.* 23 : 249-324
- [33] Culp S. J., Beland F.A. Heflich R.H., (2002), Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutat. Res.*, 506–507: 55–63.
- [34] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255, (2001).
- [35] Pérez-Estrada, L. A., Urbina-Ramírez, J., Méndez-Rodríguez, L. M., & Rosales-Mendoza, S. (2014). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Research*, 66, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.024>
- [36] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

Bibliographie

- [37] Zhou, M., Zhang, Y., Wei, L., & Li, J. (2020). Recent advances in advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 23712–23728. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08697-8>
- [38] Wang, J., & Wang, S. (2018). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.037>
- [39] Mezbour Samira /2012/Etude de la dégradation d'un colorant industriel du textile par procédé de Fenton.
- [40] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A. B.,(1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 17(2): 513–886
- [41] D. James, H. J Rush and Benon. Bielski *J.Phys. Chem.* 89(1985) 5062-5066.
- [42] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402-417.
- [43] Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de marne-la-vallée présentée et soutenue publiquement par Elodie Zawlotzki Guivarch le 24 septembre 2004. Traitement des Polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques.
- [44] Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les Procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides Phénylurées, Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, 2004.
- [45] Mezbour Samira /2012/Etude de la degradation d'un colorant industriel du textile par procédé de Fenton.
- [46] J.D.Rush, B.H.J .Bielski. *J. phys. Chem*, 89(1985) 5062-5066
- [47] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by Electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.
- [48] D. James, H. J Rush and Benon. Bielski *J.Phys. Chem.* 89(1985) 5062-5066
- [49] Pignatello J.J., Dark and photo assisted Fe³⁺catalyzed degradation of Chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951

Bibliographie

- [50] Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1996) 1371-1378
- [51] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid Herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, *Pestic. Sci.* 55 (1999) 558-562
- [52] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé Electrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004
- [53] Siham Helali. Application de la photo catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiées par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. <NNT : 2012LYO10316>. <tel-00876027>
- [54] Huaili L., et al. Influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the photo-Fenton degradation of Acid Eosin Y. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3), 1131-1137.
- [55] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfiker, J.M. Storey, (2012), The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 8074-8082.
- [56] Samia saaidia, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, Thèse de doctorat de l'université badji mokhtar annaba, 2018
- [57] J.-M. Berland, C. Juery, (2002), Procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document Technique FNDAE N 14, 71 p
- [58] Belkacem, M., Hamoudi, S., & Bensmaili, A. (2021). Application du procédé Fenton pour le traitement des eaux usées: Une revue. *Revue des Sciences de l'Eau*, 34(2), 133–146.
- [59] Bourouina, M., Chikhi, S., Zermane, F., & Amrane, A. (2022). Comparative study of methylene blue degradation by Fenton, photo-Fenton, and UV/H₂O₂ processes. *Environmental Challenges*, 7, 100515.
- [60] Gadri, A., Bensalah, F., & Gadri, L. (2021). Optimization of Fenton process for the degradation of methylene blue dye using response surface methodology. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101425.

Bibliographie

- [61] Talaiekhosravi, A., Rezaei, S., & Mohagheghian, A. (2018). Application of Fenton and Fenton-like processes for the treatment of landfill leachate: A review of recent developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5350–5361.
- [62] Dutta, V., Sharma, S., & Sharma, A. (2021). Optimization of Fenton oxidation process parameters for degradation of methylene blue using response surface methodology. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101318.
- [63] Ahmad, A., Tufail, M., & Alazba, A. A. (2020). Advanced oxidation processes for the treatment of textile wastewater: A critical review. *Water*, 12(11), 3314.
- [64] Singh, S., Rani, S., & Bajaj, A. (2021). Optimization of Fenton process for degradation of methylene blue dye: Influence of operational parameters. *Materials Today: Proceedings*, 47(Part 13), 4301–4306.
- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.416>
- [65] Musa, M., Mohamad, A. B., & Oladipo, A. A. (2022). Influence of operational parameters on Fenton and photo-Fenton oxidation for wastewater treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100736.
- [66] Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., & Lhadi, E. K. (2021). Optimization of Fenton-like oxidation for the removal of organic pollutants: Effect of temperature and reaction conditions. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101741.
- [67] Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I. (2020). Recent progress and future challenges in the photocatalytic removal of dyes from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 270, 110898.
- [68] Beltrán, F. J., Rey, A., & García-Araya, J. F. (2020). Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100345.
- [69] Sharma, A., Kumar, A., & Kumar, R. (2023). Influence of pH on iron speciation and radical generation in the Fenton process: A mechanistic investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109014.
- [70] Chen, Y., Wang, Z., & Zhang, H. (2022). pH-dependent mechanism of hydroxyl radical generation in Fenton systems: Influence of protonated H₂O₂ species. *Chemical Engineering Journal*, 435, 134891.

Bibliographie

- [71] X. Zhou, J. Deng, M. He, Y. Liu, L. Luo, (2024). Fenton-like Degradation of Methylene Blue on Attapulgite Clay Composite by Loading of Iron–Oxide: Eco-Friendly Preparation and Its Catalytic Activity. *Materials*, 17(11), 2615
- [72] Barbusinski, K. (2009). Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16(3), 347–358
- [73] Rojas, D., Rivera, N., & Brillas, E. (2023). Impact of iron dosage on hydroxyl radical scavenging and degradation efficiency in Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 103075.
- [74] Ben Ayed S., Azam M., Al Resayes S.I., Ayari F., Rizzo L. Cationic Dye Degradation and Real Textile Wastewater Treatment by Heterogeneous Photo Fenton, Using a Novel Natural Catalyst. *Catalysts*, 2021, 11(11), 1358.
- [75] Rahmani, K., Ghaffari, H. R., & Mahvi, A. H. (2022). Effect of agitation speed on the photocatalytic degradation of dyes using advanced oxidation processes. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102869.
- [76] Zhang, Y., Li, X., & Wang, D. (2020). Influence of temperature on the generation of hydroxyl radicals in Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Sciences*, 92, 135–143.
- [77] Zhou, M., Yu, J., & Cheng, Q. (2020). Highly efficient degradation of methylene blue by UV-assisted photo-Fenton process: Kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104152.
- [78] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2019). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
- [79] Suryanarayana, M., Mahalakshmi, M., & Rajeshwar, K. (2021). Visible light photocatalysis with LED sources: Advances and applications in dye degradation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, 100399.
- [80] Huang, W., et al. (2022). Enhanced degradation of dyes via photo-Fenton-like process: A review of mechanisms and performance. *Journal of Environmental Management*, 316, 115287.

Résumé

Résumé

Ce travail a porté sur l'étude de la dégradation du colorant synthétique bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton, reposant sur le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Ces procédés s'appuient sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), des espèces oxydantes très puissantes capables de minéraliser les composés organiques.

Les résultats ont montré que, dans des conditions optimisées, une dégradation significative du bleu de méthylène pouvait être obtenue. Le procédé Fenton a permis d'atteindre un taux de dégradation de 68,35 % après 90 minutes, tandis que le procédé photo-Fenton, activé par la lumière, a démontré une efficacité supérieure, atteignant 94,76 % en un temps plus court.

Les conditions optimales utilisées étaient les suivantes : $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{BM}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$. Les performances observées, tant sur le plan de la cinétique de dégradation que de l'efficacité globale, confirment le potentiel des procédés Fenton et photo-Fenton pour l'élimination du bleu de méthylène dans les eaux contaminées.

Mots-clés : Bleu de méthylène, Procédé de Fenton, Photo-Fenton, Radicaux hydroxyles, Décoloration, Traitement des eaux.

Abstract

This work focused on the study of the degradation of the synthetic dye methylene blue (BM) in aqueous media by the Fenton and photo-Fenton processes, based on the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ system. These processes rely on the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), highly potent oxidizing species capable of mineralizing organic compounds.

Results showed that, under optimized conditions, significant degradation of methylene blue could be achieved. The Fenton process achieved a degradation rate of 68.35% after 90 minutes, while the light-activated photo-Fenton process demonstrated a higher efficiency, reaching 94.76% in a shorter time.

The optimum conditions used were $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{BM}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 24^\circ\text{C}$. The performance observed, in terms of both degradation kinetics and overall efficiency, confirms the potential of the Fenton and photo-Fenton processes for the removal of methylene blue from contaminated waters.

Résumé

Key words: Methylene blue, Fenton process, Photo-Fenton, Hydroxyl radicals, Decolorization, Water treatment.

الملخص

ركز هذا العمل على دراسة تحلل صبغة الميثيلين الأزرق الاصطناعية (BM) في الوسط المائي بواسطة عمليتي فينتون وفينتون الضوئية، استنادًا إلى نظام H_2O_2/Fe^{2+} وتعتمد هذه العمليات على توليد جذور الهيدروكسيل (OH-) وهي أنواع مؤكسدة قوية جدًا قادرة على تمعدن المركبات العضوية.

أظهرت النتائج أنه في ظل الظروف المثلى، يمكن تحقيق تدهور كبير في الميثيلين الأزرق. وحققت عملية الفنتون معدل تحلل بنسبة 68.35% بعد 90 دقيقة. بينما أظهرت عملية الفنتون الضوئي، التي يتم تنشيطها بالضوء، كفاءة أعلى، حيث وصلت إلى 94.76% في وقت أقصر.

كانت الظروف المثلى المستخدمة هي $T=24^{\circ}C$, $[BM]=50mg/l$, $[H_2O_2]=0.05$, $[Fe^{2+}]=10^{-4}$, $PH=3$. يؤكد الأداء الملحوظ، سواء من حيث حركية التحلل أو الكفاءة الإجمالية، إمكانات عمليتي فينتون وفنتون الضوئية للتخلص من الميثيلين الأزرق من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الميثيلين الأزرق، عملية الفنتون، الفنتون الضوئي، جذور الهيدروكسيل، إزالة اللون، معالجة المياه.