

REPUBLIQUE ALGERIEN NEDEMOCRATIQUE EPOPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DELA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTERACADEMIQUE

Domaine: Sciences et technologies

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie pétrochimique

Présenté Par :

Bouberma Soumia et Ben Sadia Fouzia

Thème:

**Élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par un
système d'oxydation avancée: étude cinétique**

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de

BOUZIANE .K

MCB (UKM Ouargla) Examineur

KANDOURE .Z

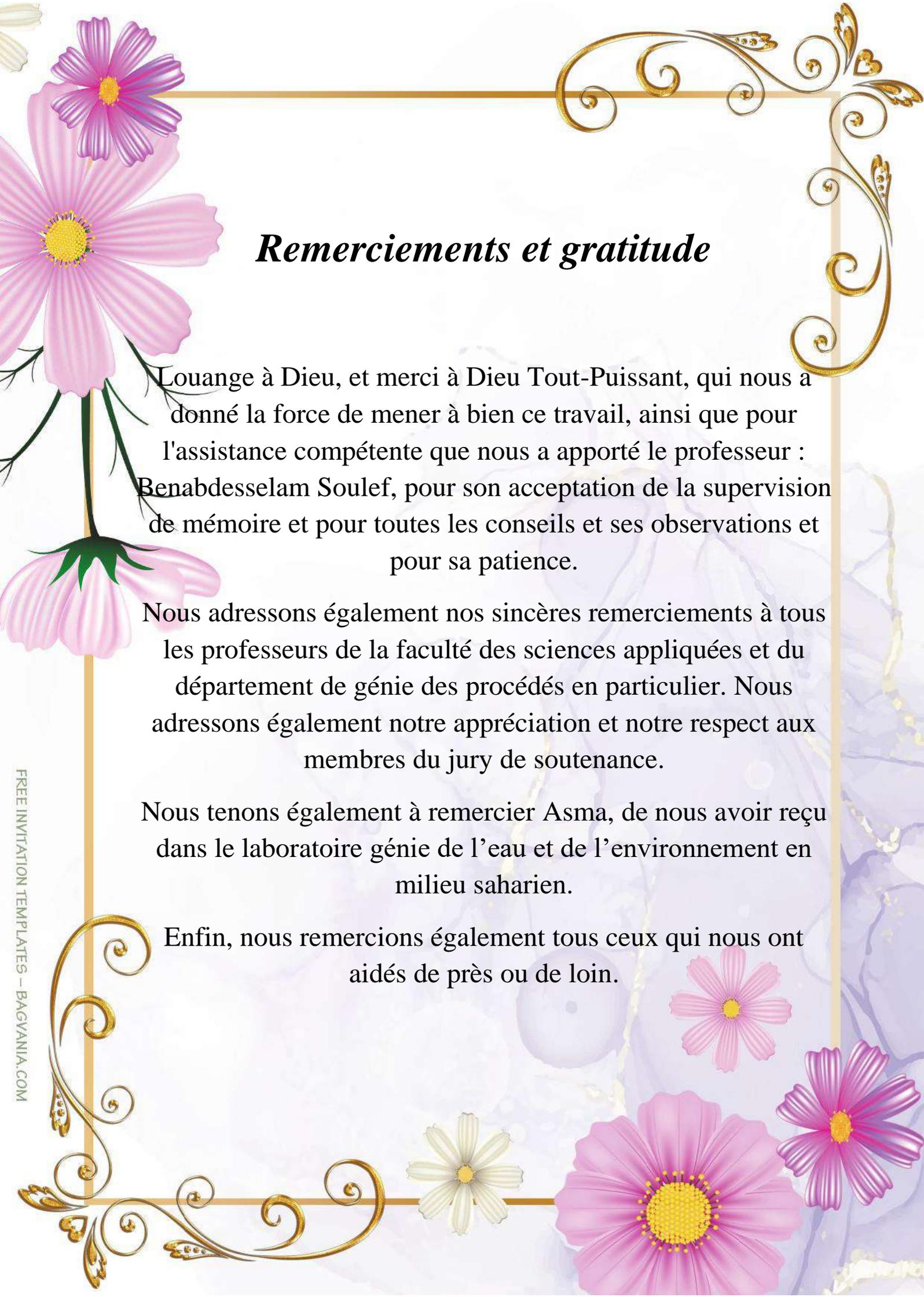
MAA (UKM Ouargla) Examineur

BEN ABDESSELAM Soulef

MCA (UKM Ouargla) Encadreur

Année Universitaire : 2022 / 2023





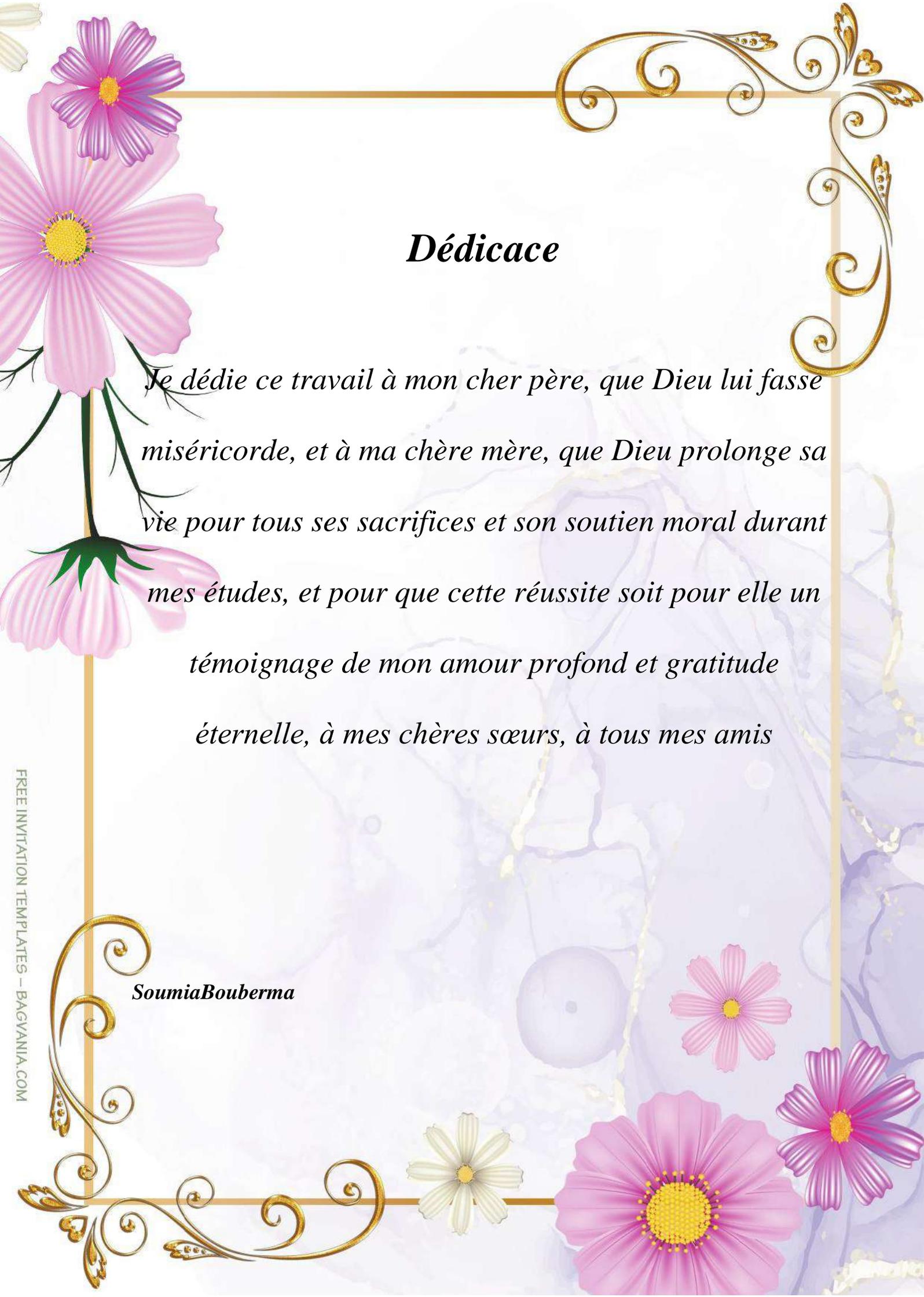
Remerciements et gratitude

Louange à Dieu, et merci à Dieu Tout-Puissant, qui nous a donné la force de mener à bien ce travail, ainsi que pour l'assistance compétente que nous a apporté le professeur : Benabdesselam Soulef, pour son acceptation de la supervision de mémoire et pour toutes les conseils et ses observations et pour sa patience.

Nous adressons également nos sincères remerciements à tous les professeurs de la faculté des sciences appliquées et du département de génie des procédés en particulier. Nous adressons également notre appréciation et notre respect aux membres du jury de soutenance.

Nous tenons également à remercier Asma, de nous avoir reçu dans le laboratoire génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien.

Enfin, nous remercions également tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.



Dédicace

*Je dédie ce travail à mon cher père, que Dieu lui fasse
miséricorde, et à ma chère mère, que Dieu prolonge sa
vie pour tous ses sacrifices et son soutien moral durant
mes études, et pour que cette réussite soit pour elle un
témoignage de mon amour profond et gratitude
éternelle, à mes chères sœurs, à tous mes amis*

SoumiaBouberma



Dédicace

*Je dédie ce travail à mon soutien dans la vie, ma mère
bien-aimée et mon cher père, qui m'ont inculqué
l'amour de la connaissance et du respect.*

*A mes frères et soeurs et à toute l'honorable famille,
A tous mes amis qui m'ont accompagné tout au long de
mon parcours universitaire*

*Aux gens de mon village, Belrahmon, de qui j'ai appris
toutes les significations de la fraternité.*

Ben Sadia Fouzia

Table of Content

Introduction Générale.....	2
Chapitre I : les colorants.....	1
I.1. Définition	4
I.2.Généralités	4
I.3.Classification des colorants	5
I-3.1.Classification chimique	5
I.3.1.1. Colorants azoïques	5
I.3.1.2. Colorants anthraquinoniques	6
I-3.1.3.Les colorants indigoïdes	6
I.3.1.4. Les colorants xanthènes	6
I-3.1.5. Les phtalocyanines	7
I.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	7
I.3.2.Classification selon l'usage du colorant (tinctorial).....	7
I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques.....	7
I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	8
I.3.2.3. Les colorants métallifères	8
I.3.2.4. Les colorants réactifs	8
I.3.2.5. Les colorants de Cuve.....	8
I.3.2.6. Les colorants directs	8
I.3.2.7. Les colorants au soufre	9
I.3.2.8. Les colorants à mordants	9
I.3.2.9. Les colorants dispersés	9
I.3.2.10. Les colorants thiazines.....	9
I.4-Le bleu de Méthylènes.....	10
I.4.1-Propriétés	10
I.4.2-Toxicité du bleu de méthylène	10
I.4.3-Préparation du bleu de méthylène	11
I.5. Procédés d'élimination des colorants	11

I.6-Conclusion	12
Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée	1
II -Introduction	14
II.1. Principe	14
II.2-Le radical hydroxyle.....	14
II.2.1-Réactivité des radicaux HO•	14
II.2.2. Réactivité	15
II.2.2.1.Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles	15
II.3.Les différents procédés d'oxydation avancée	15
II.3.1.Procédé d'ozonation	15
II.3.2. La peroxonation (H_2O_2/O_3).....	18
II.3.3. Procédé Fenton	18
II.3.4. Les procédés photochimiques.....	21
II.3.4.1- Photolyse directe:	21
II.3.4.2-Photolyse de H_2O_2	21
II.3.4.3. Photolyse de l'ozone (UV/ O_3)	22
II.3.4.4. $O_3 / H_2O_2 / UV$	22
II.3.5.Photocatalyse homogène	23
II.3.5 1-Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$	23
II.3.5.2. La photocatalyse hétérogène :Photocatalyseur TiO_2	23
II.3.6. La sonolyse	24
II.4-CONCLUSION	25
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	11
III.- Introduction.....	27
III.1-Produits chimiques.....	27
III. 2- Matériels	27
III.3-Protocole expérimental	27
III.4--Préparation des solutions	28
III.5. Procédure expérimentale	28
III.6. Techniques analytiques	29

III.7-Conclusion	30
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	24
I-Introduction.....	32
I.1-Courbe d'étalonnage.....	32
II -Modélisation de la cinétique de dégradation de BM	36
Conclusion.....	42
Conclusion générale	24
REFERENCES	25

Liste desFigure

Figure I. 1: Structure d'une molécule de groupement azoïque.....	5
Figure I.2:Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.....	6
Figure I. 3:Structure chimique des colorants indigoïdes	6
Figure I.4 : xanthène	6
Figure I.5:Pigment synthétique.....	7
Figure I. 6 : Ortho nitrophénol.....	7
Figure.I.7 : Les deux colorants d'oxazine et thiazine.....	10
Figure II .1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.	14
FigureII.2 :Structure de résonnance de l'ozone.....	16
Figure. II .3 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.....	24
Figure III.1: Préparation de solution du BM	28
Figure III .2:Étapes de travail au laboratoire	29
Figure III.3 :Spectrophotomètre UV- visible utilisé.....	30
FigureIII.4:pH-mètre Hanna.....	30
Figure.IV.1: Courbe d'étalonnage	Erreur ! Signet non défini.
Figure. IV.2: Variation de la concentration de MB en fonction du temps	34
Figure. IV.3: Evolution de la fraction non dégradé de MB en fonction du temps	35
Figure. IV.4: Evolution de la concentration de MB en fonction du temps MB par le	36
Figure IV.6 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre.....	37
Figure IV-5 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre.....	35
Figure IV.7 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.....	37
Figure IV.8 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.....	38
Figure IV.9 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 0.....	39
Figure IV.10 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.....	39
Figure IV.11 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.....	40
Figure IV.12 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre.....	41
Figure IV.13 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.....	41
Figure IV.14 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.....	42

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	5
Tableau II.1: Mode d'action du radical $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques et minéraux, étapes initiales	15
Tableau II.2: Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes	19
Tableau III -1: Produits chimiques utilisés.....	27
Tableau IV-1 : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de la concentration	Erreur ! Signet non défini.
Tableau IV-2 : Variation de la concentration de BM en fonction du temps	33
Tableau IV-3: des résultats	34
Tableau IV-4: des résultats	35
Tableau IV-5: Paramètres de modèles cinétiques étudiés	38
Tableau IV-6: Paramètres de modèles cinétiques étudiés	40
Tableau IV-7: Paramètres de modèles cinétiques étudiés	42

Liste des Abréviations

MB: bleu de méthylène

Ads: Absorbance.

PH : Potentielhydrogène

OH: Groupement hydroxyle (alcool)

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène

POA :Procédé d'Oxydation Avancée

TiO₂ :Dioxyde de titane

FeSo₄ : Ions sulfate de fer:

Cu So₄ :Ions sulfate de cuivre

UV: Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

L : Litre

C: concentration

T: Température

Résumé

Le bleu de méthylène est un colorant ionique positif, utilisé dans le domaine de la médecine comme désinfectant, et dans d'autres domaines. Ce polluant est présent dans la nature en raison des effluents des usines, ce qui affecte directement l'environnement. Ce travail s'articule autour de la façon d'éliminer le bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancés (Procédé Fenton) sous l'influence de plusieurs facteurs, notamment : concentration en polluant, la présence de Fe^{+2} ; la présence de Cu^{+2} et la présence de $\text{Fe}^{+2}+\text{Cu}^{+2}$. L'étude cinétique a montré que la dégradation de bleu de méthylène suit différents modèles cinétique selon l'élément métallique présent.

Mots-clés : bleu de méthylène, procédés d'oxydation avancés, polluants organiques, décomposition

Abstract

Methylene blue is a positive ionic dye, used in medicine as a disinfectant, and in other fields. This pollutant is present in nature due to factory effluents, which directly affects the environment. This work revolves around how to remove methylene blue by advanced oxidation processes (Fenton Process) under the influence of several factors, in particular: pollutant concentration, the presence of Fe^{+2} ; the presence of Cu^{+2} and the presence of $\text{Fe}^{+2}+\text{Cu}^{+2}$. The kinetic study showed that the degradation of methylene blue follows different kinetic models depending on the metallic element present.

Key words: methylene blue, advanced oxidation processes, organic pollutants, decomposition

الملخص:

الميثيلين الأزرق صبغة أيونية موجبة ، تستخدم في الطب كمطهر ، وفي مجالات أخرى. هذا الملوث موجود في الطبيعة بسبب مخلفات المصانع السائلة ، والتي تؤثر بشكل مباشر على البيئة يدور هذا العمل حول كيفية إزالة الميثيلين الأزرق من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة (عملية فينتون) تحت تأثير عدة عوامل ، على وجه الخصوص: تركيز الملوثات ، وجود Fe^{+2} ووجود Cu^{+2} . ووجود $Fe^{+2}+Cu^{+2}$ أظهرت الدراسة الحركية أن تحلل الميثيلين الأزرق يتبع نماذج حركية مختلفة اعتماداً على العنصر المعدني الموجود.

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلان، عمليات الأكسدة المتقدمة، الملوث العضوي، التحلل

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution de l'eau est définie comme la dégradation du milieu naturel par l'introduction d'une substance polluante. Il existe de nombreuses sources de pollution de l'eau, la plupart (domestiques, urbaines, industrielles, agricoles) et peuvent avoir quelque chose à voir avec les eaux de surface (rivières et lacs) et les eaux souterraines.[1]

Plusieurs processus physiques et chimiques ont été largement utilisés pour éliminer les polluants des eaux usées à des concentrations élevées. Parmi ces processus figurent la coagulation, la flottation, la filtration sur membrane et l'échange d'ions.

De nouveaux procédés sont apparus ces 20 dernières années, dont les Procédés d'Oxydation Avancés (AOP), qui se sont avérés très utiles pour la décomposition de molécules organiques en les utilisant seuls ou en combinaison avec d'autres techniques de traitement usuelles : biologique, floculation, sédimentation, activé carbon , Advanced Oxidation Adsorption Procédés à des fins de minéralisation des polluants contenus dans l'eau, le dioxyde de carbone et l'eau entièrement.[2]

Le procédé Fenton repose sur la formation d'entités radicalaires hautement réactives et non sélectives telles que les radicaux OH. qui a un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux par couplages oxydatifs de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le Fer (Fe^{+2}/Fe^{+3}). [3]

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à évaluer l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène (MB) par le réactif de Fenton

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres principaux : Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle tous les concepts et définitions

Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes de traitement des polluants organiques sont décrites, en particulier les procédés d'oxydation avancée et le procédé Fenton.

Quant au troisième chapitre, il a été consacré à la description de l'ensemble des méthodes et dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail de recherche. Le quatrième et dernier chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I : les colorants

CHAPITRE I LES COLORANTS

I.-Introduction

Le développement scientifique et technologique et la croissance démographique provoquent des perturbations environnementales dues à la pollution de l'eau y compris la pollution par les colorants synthétiques partiellement complexes et difficiles à analyser. Ces pigments sont souvent rejetés directement dans les eaux usées sans être traités, ce qui affecte la qualité de l'eau et met en danger la biodiversité aquatique. Afin de répondre à ce problème, les chercheurs s'intéressent au développement de méthodes utilisées pour éliminer ces colorants de l'eau usée et par conséquent restaurer la qualité de l'eau et protéger l'environnement.

I.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est constitué d'un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène) [1]

I.2. Généralités

Les matières colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 - 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition). La facilité de donner un électron par le groupement chromophore implique une intensification de la couleur. Le tableau II-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. Les groupements auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur du eau chromophore. La coloration correspond aux transitions possibles entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule.[2]

CHAPITRE I LES COLORANTS

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N((-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. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre.

Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [3]

I-3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées des colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines[4]

I.3.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement chromophore azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette classe de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan industriel, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [5,6]. Selon le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans préalable dans les effluents [5]. Ces composés organiques sont cancérigènes, très résistants à la biodégradation et réfractaires aux procédés de traitements habituels.

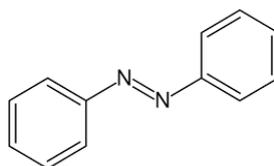


Figure I. 1. Structure d'une molécule de groupement azoïque

CHAPITRE I LES COLORANTS

I.3.1.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent 23% des colorants de synthèse. Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau qui porte deux fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction des substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus[7]

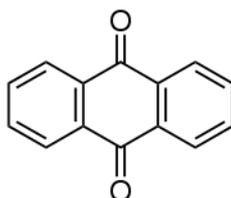


Figure I.2. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

I-3.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorant en textile, additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicales[8]

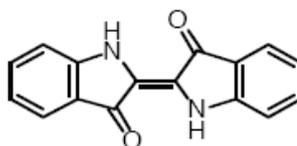


Figure I. 3. Structure chimique des colorants indigoïdes

I.3.1.4. Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [9].

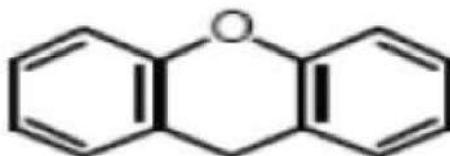


Figure I.4. xanthène

I-3.1.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyano benzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...)[10].

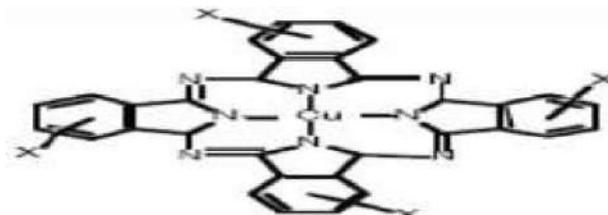


Figure I.5. Pigment synthétique

I.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Des colorants nitrés et nitrosés constituent un nombre très limité de pigments relativement anciens et caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [11].

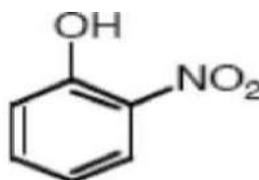


Figure I. 6 : Ortho nitrophénol

I.3.2. Classification selon l'usage du colorant (tinctorial)

Pour teinter un objet, un produit ou une surface, on cherche le type de couleur convenable à sa nature et son état (liquide, solide, métallique, bois, plastique, tissu, etc....) et s'il est simple à colorer, en utilisant une seule matière ou il nécessite la fixant, tous ces points doivent être pris en considération par le teinturier.

I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

CHAPITRE I LES COLORANTS

Solubles dans l'eau et utilisés pour teinter les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide). [12].

I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. Ont une bonne solubilité dans l'eau et provoquant une intense nuance avec les fibres acryliques. [12].

I.3.2.3. Les colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.[13].

I.3.2.4. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.[13].

I.3.2.5. Les colorants de Cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés (c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau). Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.[14].

I.3.2.6. Les colorants directs

CHAPITRE I LES COLORANTS

Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)[15].

I.3.2.7. Les colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxdé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.[13].

I.3.2.8. Les colorants à mordants

Caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel qui aime réagir avec les sels métalliques (d'Al, Cr, Co, Cu, Ni ou Fe) pour former des complexes responsables de la coloration des textiles[16].

I.3.2.9. Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés(jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [17].

I.3.2.10. Les colorants thiazines

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique . Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière . Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie , et employés comme antihistaminiques, tranquillisants , et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens . Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène .

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO [14].



Figure.I.7. Les deux colorants d'oxazine et thiazine.

I.4-Le bleu de Méthylènes

I.4.1-Propriétés

Le bleu de méthylène (BM) est à caractère cationique de formule $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319,85 mol. g-1. Des solutions de BM de concentration initiale (10 mg.L-1) ont été obtenues par dilution de la solution mère.[18].

I.4.2-Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme de puis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [19], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [20].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [21]. L'exposition aigüe à ce produit peut provoquer :

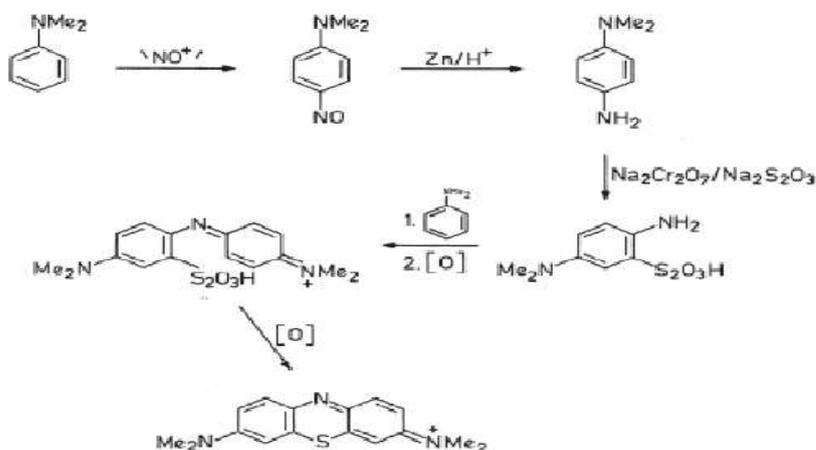
- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [22].
- Par inhalation : respiration rapide ou difficile [23] et augmentation de la fréquence cardiaque
- Par ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [24], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [25-26]

La toxicité du bleu de méthylène envers les milieux aquatiques et plus précisément les algues et les petits crustacés

CHAPITRE I LES COLORANTS

I.4.3-Préparation du bleu de méthylène

La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous [27]:



I.5. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico et biologiques :

I.5.1-Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

I.5.2-Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaO Cl , H_2O_2)
- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions

I.5.3-Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),

CHAPITRE I LES COLORANTS

- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.[10]

I.6-Conclusion

Dans cette étude bibliographique, un éclairage a été mis sur certains colorants organiques, qui sont des composés complexes utilisés dans de nombreux secteurs industriels, notamment le secteur textile. Le rejet de colorants dans les cours d'eau sans traitement est un problème car un nombre de ces pigments sont toxiques

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

II -Introduction

Dans certains cas, l'oxydation conventionnelle reste insuffisante, avec la réduction des contaminants ou des colorants Soit pour des raisons de vitesse (motricité lente), soit Parce que certains polluants sont résistants à la chaleur, ou Car l'oxydation reste partielle et non garantie Dans ces cas, des procédés d'oxydation avancés sont utilisés (POA). Qui produit un oxydant sur place Très fort : radical hydroxyle $\cdot OH$. Oxydation Elle s'effectue alors par l'action de ces radicaux sur les contaminants

II.1. Principe

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO_2 , eau H_2O et éléments inorganiques. Ces procédés d'oxydation utilisent comme agent oxydant les radicaux $\cdot OH$ [28].

Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure II.1 [9].

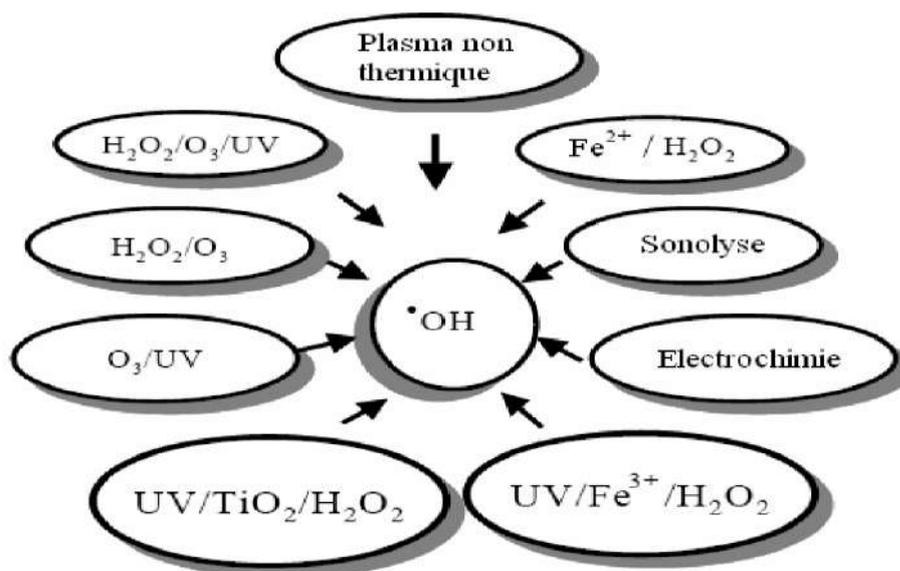


Figure II -1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

II.2-Le radical hydroxyle

II.2.1-Réactivité des radicaux HO•

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle, conduisant à la formation de radicaux organiques $R\cdot$. Ces radicaux vont ensuite par ti ci per à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

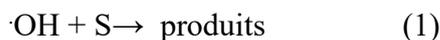
d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO₂. Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants ; un pouvoir oxydant très élevé ($E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/NHE}$) leur confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques et organométalliques. [29].

II.2.2. Réactivité

II.2.2.1. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

Le radical OH peut conduire à la destruction des polluants organiques, essentiellement, par mécanismes différents [30] : arrachement d'un atome d'hydrogène, transfert d'électron-sur une double liaison éthylénique ou aromatique, addition

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage (correspondant à une réaction entre les radicaux •OH et le substrat S) donnée par une loi cinétique du deuxième ordre [31].



$$-d[\bullet\text{OH}]/dt = k_s [\text{C}][\bullet\text{OH}] \quad (2)$$

Tableau II.1. Mode d'action du radical •OH sur les composés organiques et minéraux, étapes initiales

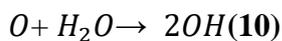
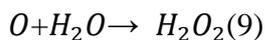
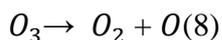
Mode de réaction	Exemple	k (M ⁻¹ s ⁻¹) [17]
Arrachement d'atome d'hydrogène	$RH + \bullet\text{OH} \rightarrow R\cdot + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$	107-109
Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques)	$C = C + \bullet\text{OH} \rightarrow C - C(4)$	109-1010
	$\text{Fe}^{+2} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^- \quad (5)$	7,5.109
Transfert d'électron	$\text{CO}^{-3} + \bullet\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{-2} + \text{OH}^- \quad (6)$	3,9.108

II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée

II.3.1. Procédé d'ozonation

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de $(116 \pm 3)^\circ$, une base large de 0.224 nm et des cotés de même longueur, $0.126 \pm 0.002 \text{ nm}$ (Horvath et al, 1985). Ainsi, son temps de demi-vie dans la tmosphère est d'environ 12 h. Toutefois, sa décomposition est accélérée avec l'augmentation de la température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air.

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée



L'ozone est une molécule constituée de trois atomes d'oxygène. Sa structure de résonance est la suivante [32].

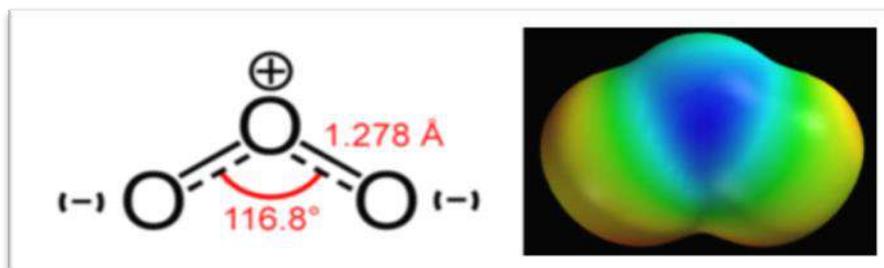


Figure II.2. Structure de résonance de l'ozone

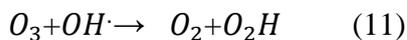
L'oxydation des composés organiques par l'ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes :

- a)- Voie directe
- b)- Voie indirecte

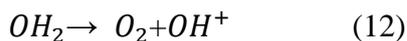
La décomposition de l'ozone est une réaction en chaîne composée de trois étapes :

- Etape d'initiation

La réaction entre l'ion hydroxyde et l'ozone conduit à la formation d'un anion superoxyde et d'un radical hydroperoxyde OH_2 [31].



Le radical hydroperoxyde est en équilibre acide -basique avec l'anion superoxyde



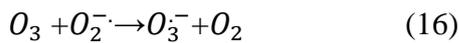
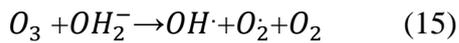
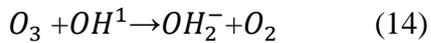
- Etape de propagation

L'anion superoxyde O_2^- réagit alors avec l'ozone pour former un anion ozonide (O_3^-). Cela se compose immédiatement via l'hydrogène oxyde OH_2 à un radical $OH \cdot$

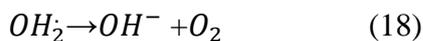
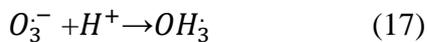
Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

- Etape de terminaison

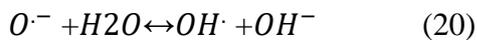
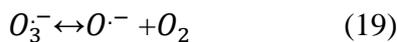
Certaines substances organiques et inorganiques réagissent avec $\text{OH}\cdot$ pour former des radicaux superoxydes $\text{OH}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$. Ces inhibiteurs (ou piègeurs) mettent généralement fin à la réaction en chaîne et inhibent la dégradation de l'ozone.



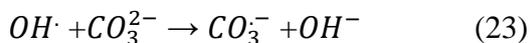
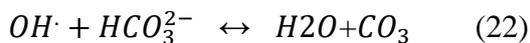
*Si $\text{pH} < 8$:



Si $\text{pH} > 8$:



*Les radicaux $\text{OH}\cdot$ formés lors de cette réaction, peuvent être capturés par des ions carbonates $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ inhibiteurs : [32].



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu. : [33].

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

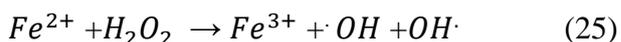
II.3.2. La peroxonation (H_2O_2/O_3)

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical hydroxyle. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [34].



II.3.3. Procédé Fenton

Le système (H_2O_2/Fe^{2+} ou H_2O_2/Fe^{3+}) est connu sous le terme de réactif de Fenton. A pH acide ($2.5 < \text{pH} < 3.5$), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux, est constitué par la réaction de Fenton



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

- Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation, réagissent très rapidement sur les composés organiques.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement, ainsi les produits finaux n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le radical hydroxyle est non sélectif; et donc peut être consommé dans des réactions avec n'importe quel composé organique ou organométallique. La régénération catalytique des ions métalliques suit différentes voies. Une liste limitée des réactions intervenant dans le système Fenton est présentée dans le Tableau : [35].

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

Tableau II.2: Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes

Réaction	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Eq
Initiation $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$	55	(27)
Catalyse (régénération du fer (II))		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + OH_2 + H^+$	3,1 10 ⁻³	(28)
$Fe^{3+} + OH_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	2,0 10	(29)
$Fe^{3+} + O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5,0 10 ⁷	(30)
Propagation.		
$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow OH_2 + H_2O$	3,2 10 ⁸	(31)
$OH_2^- \rightarrow H^+ + O_2^-$	1,6 10 ⁵	(32)
$RH + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$	10 ⁷ – 10 ⁹	(33)
$RH + \cdot OH \rightarrow RHOH$	10 ⁸ – 10 ¹⁰	(34)
Inhibition		
$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	3,2 10 ⁸	(35)
$Fe^{2+} + OH_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1,2 10	(36)
$Fe^{3+} + O_2^- + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$	1,0 10 ⁷	(37)
$O_2^- + OH_2 + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$	9,7 10 ⁷	(38)
$2OH_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	8,3 10 ⁵	(39)
$OH_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2$	7,1 10 ⁹	(40)
$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	1,0 10 ¹⁰	(41)
$\cdot OH + O_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	9,7 10 ⁷	(42)
$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	5,2 10 ⁹	(43)

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

Oxydation de matière organique		
$R\cdot + R\cdot H \rightarrow R\cdot + RH$ $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2$ $RHOH\cdot + O_2 \rightarrow ROH + OH_2$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$ $R\cdot + OH \rightarrow R-OH$ $R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+$ $R^+ + OH^- \rightarrow ROH$ $R\cdot + \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow + Fe^{3+} + R^-$ $R^- + H^+ \rightarrow RH$		

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges des radicaux $OH\cdot$. De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination.

Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche. Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants [35].

Influence de la concentration de H_2O_2

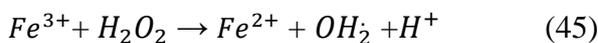
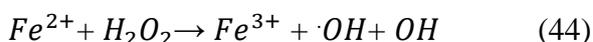
Le rapport de concentration des réactifs, $r = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Une étude a été démontrée que l'augmentation de taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport r et celle de la concentration du catalyseur. Cependant, un excès de réactifs H_2O_2 peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton. [36]

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

Influence de la concentration de PH

le pH: Le procédé Fenton (et les procédés basés sur la réaction de Fenton tels que photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) de manière optimale pour une valeur de pH En dessous du pH 2,5, Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. l'efficacité de la réaction diminue à cause de :

1. Formation des complexes de fer ferreux,
2. Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot OH$ par H_2O_2 :
3. Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :[35]

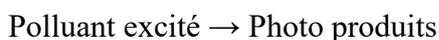
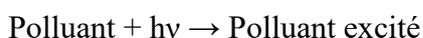


II.3.4. Les procédés photochimiques

Les procédés photochimiques constituent un autre type de procédés d'oxydation avancée. Basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton.

II.3.4.1- Photolyse directe:

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé : [37].



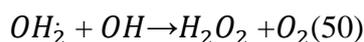
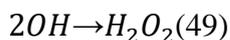
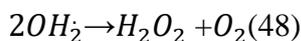
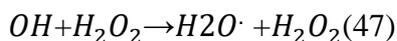
II.3.4.2-Photolyse de H_2O_2

Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 en générant des radicaux hydroxyles : [28].



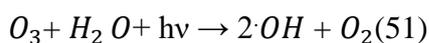
Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

Cette production de radicaux hydroxyles donne lieu à des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :

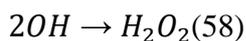
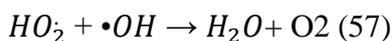
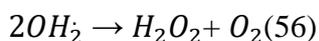
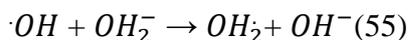
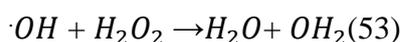


II.3.4.3. Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

Le traitement avec le couplage de l'ozone (O₃) et la radiation UV peut également être une manière efficace pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour traiter les eaux contaminées. Les réactions qui interviennent dans ce système sont [38,39].



Le système fait intervenir des réactions parasites:



II.3.4.4. O₃ / H₂O₂ / UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

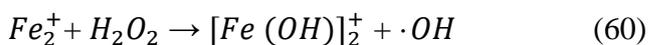
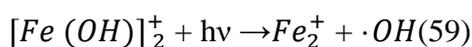
applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, les performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O_3 dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques. [40].

II.3.5. Photocatalyse homogène

II.3.5.1. Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe_2^+ à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe_2^+/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe_2^+ initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système permet de générer in situ le Fe^{2+} , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend [9].

L'action des photons dans le procédé photo-Fenton est complexe. Le radical hydroxyle est produit par la photolyse de $FeOH^{2+}$ qui est l'espèce dominante aux alentours de pH 3. Sa réduction photochimique génère l'ion Fe^{2+} qui catalyse la réaction de Fenton en produisant en même temps une quantité additionnelle de $\cdot OH$ [41].



L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations H_2O_2/Fe_2^+ présent dans la solution en plus du pH [42].

II.3.5.2. La photocatalyse hétérogène : Photocatalyseur TiO_2

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. . [43].

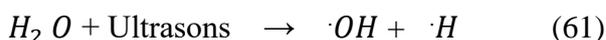
Le processus photocatalytique est divisé en plusieurs étapes:

Chapitre II Procédés d'oxydation avancée

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

II.3.6. La sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques. D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.)



Les secondaires radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau. [9].

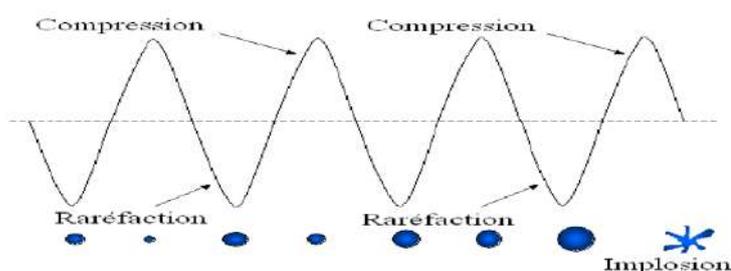


Figure. II 3 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

Dans la plupart des dégradations effectuées par UV/ H_2O_2 , il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration de H_2O_2 , passant à une valeur optimale, au-delà duquel un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H_2O_2 , des réactions compétitives se produisent : ces radicaux sont sujets à la recombinaison pour régénérer H_2O_2 . [9]

II.4-CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une synthèse bibliographique de quelques techniques d'oxydation avancées. Nous avons également mentionné les principes de base de chacune. Toutes ces technologies ont en commun la génération in situ de radicaux hydroxyles. Leur pouvoir oxydant élevé en fait de puissants oxydants. Les matières organiques initient un mécanisme radicalaire qui conduit à la minéralisation selon trois modes : Addition électrophile, extraction d'atomes d'hydrogène et transfert d'électrons.

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par l'ozone, la photochimie, la décomposition acoustique (irradiation par ultrasons) ou par la réaction de Fenton.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.- Introduction

On a réalisé notre travail expérimental au niveau de laboratoire pédagogique de génie des procédés et le laboratoire de génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien, il a pour objectif le suivi de la dégradation de bleu de méthylène par le réactif de Fenton.

III.1-Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés dans le tableau

Tableau III -1: Produits chimiques utilisés

Composés	Formule
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2
Sulfate de fer	$FeSO_4$
Sulfate de cuivre	$Cu SO_4$

III. 2- Matériels

- Balance analytique
- Agitateur
- Multi- paramètres (Mesure de pH)
- Spectrophotomètre UV-Vis (max= 655nm).

III.3-Protocol expérimental

- ❖ Obtention de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.
- ❖ Etude de l'effet de quelques paramètres opératoires tels que:
 - La concentration initiale de polluant modèle (BM)
 - La concentration des ions de fer (Fe^{2+})
 - La présence de Cu^{+2}
- ❖ Modélisation de la cinétique d'oxydation du bleu de méthylène par le procédé de Fenton.

Modèle de 0 ordre: $C_t = C_0 - kT$(1)

Chapitre III Matériels et méthodes

Modèle du 1er ordre: $C_t = C_0 e^{-kT}$ (2)

Modèle du 2ème ordre: $1/C_t = 1/C_0 + k_2 t$ (3)

III.4--Préparation des solutions

Différentes masses de bleu de méthylène sont pesées selon chaque expérience, puis de l'eau distillée est ajoutée dans des fioles de 500 ml.

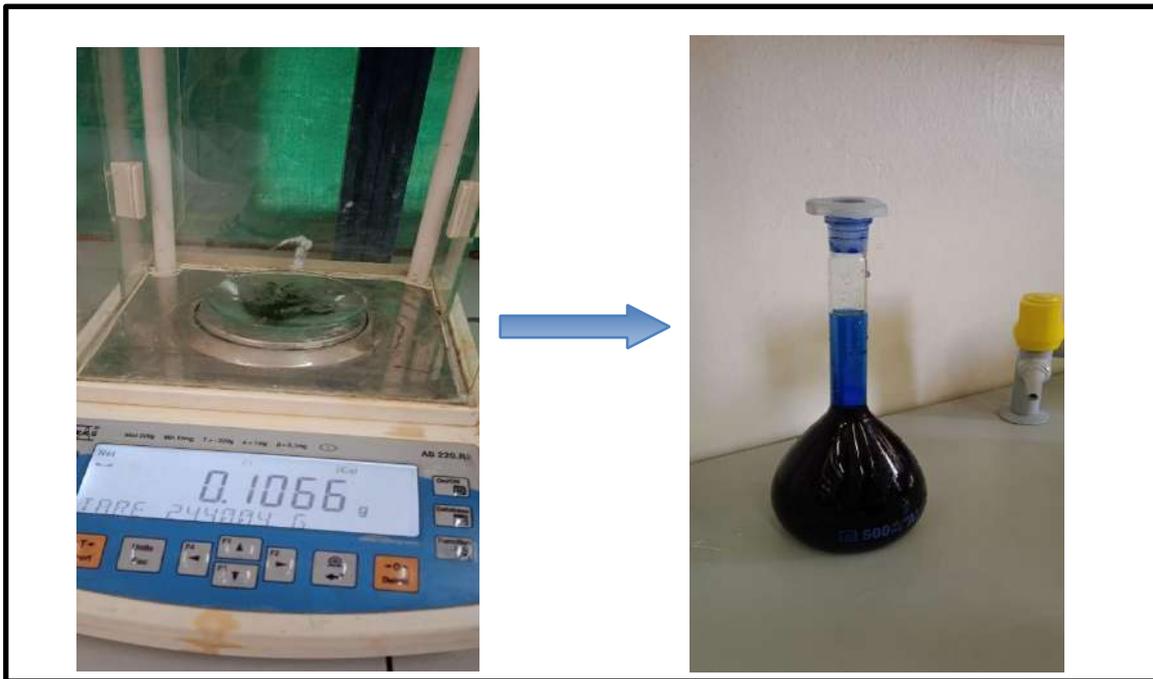


Figure III-1- Préparation de solution du BM

III.5. Procédure expérimentale

III.5.1. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

Pour préparer le montage expérimental et procéder à la dégradation du bleu de méthylène (BM), une quantité de sulfate de fer (FeSO_4) de 0,0125g est pesé, puis il est mélangé avec 100 ml de la solution du BM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$), le pH =6 , Le titrage est effectué avec la solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'absorbance est mesurée toutes les 10 minutes à $\lambda_{\text{max}}=655\text{nm}$. Nous répétons l'expérience en modifiant à chaque fois la concentration initiale du bleu de méthylène.

Chapitre III Matériels et méthodes

III.5.2. Effet de la présence de Fe^{+2} avec Cu^{+2}

Les mêmes étapes que l'expérience précédente, nous ne changeons que le catalyseur et utilisons du fer (FeSO_4) avec du cuivre (CuSO_4) avec la même masse 0,0125g.

III.5.3. Effet de la présence de Cu^{+2}

Les mêmes étapes de l'expérience, d'abord nous changeons le catalyseur seulement nous utilisons du cuivre (CuSO_4) avec une masse de 0,0125 g..

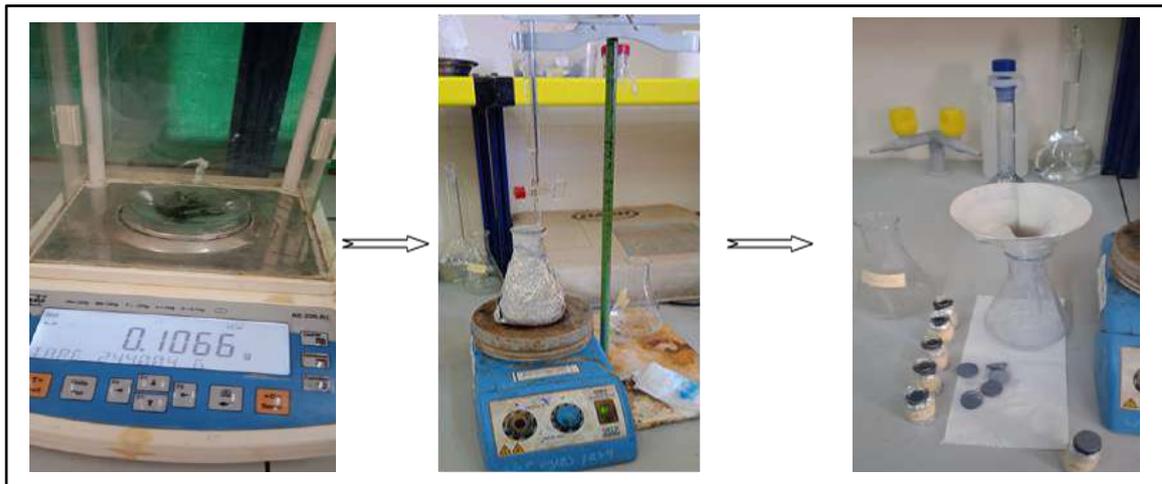


Figure III -2-Étapes de travail au laboratoire

III.6. Techniques analytiques

III. 6.1. La spectrophotométrie (UV/Visible)

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

Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu [34]. La figure (III.3) présente le spectrophotomètre utilisé pour la lecture des absorbances.



Figure III-3 Spectrophotomètre UV- visible utilisé

III.6.2. pH-métrie

Le pH du milieu est le paramètre le plus important dans cette étude et dans le système Fenton.



Figure III-4-pH-mètre Hanna

III.7-Conclusion

Dans cette étude, nous avons expliqué les étapes de l'expérience pour appliquer le processus d'oxydation avancé, et nous avons expliqué les étapes les plus importantes utilisées pour réaliser ce travail à travers le processus de titrage.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

I-Introduction

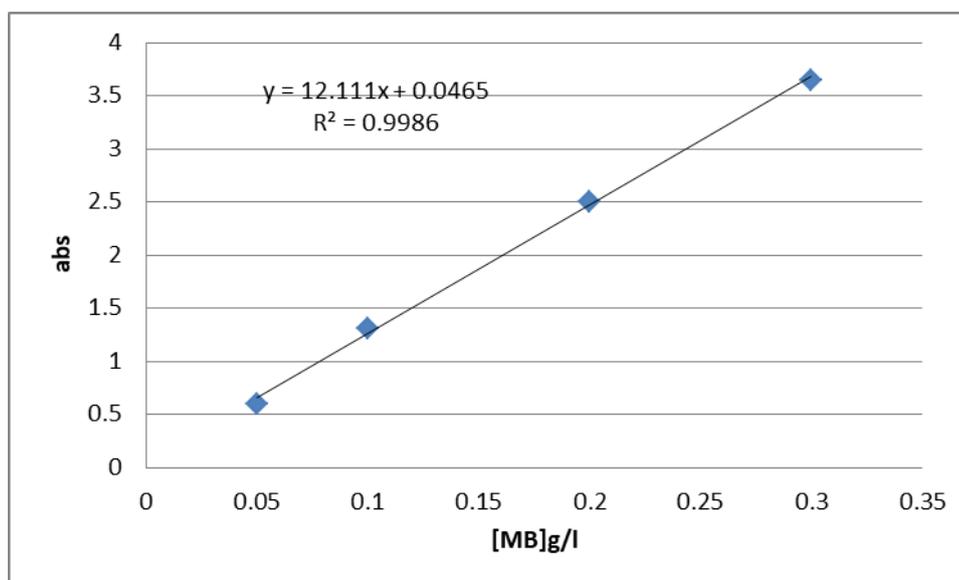
Dans ce chapitre, on va traiter et discuter les résultats expérimentaux de la dégradation du bleu de méthylène par le réactif de Fenton. Ces données concernent des études cinétiques de la décomposition du bleu de méthylène. .

I.1-Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le visible (λ max = 665 nm). La courbe d'étalonnage est obtenu en traçant la fonction $A=f(C)$, A représente les absorbances des solutions de bleu de méthylène à des concentrations connues (0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3g/L). Les résultats sont illustrés sur le tableau et la figure IV.1

Tableau IV-1 : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de la concentration

[MB] g/L	Absorbance
0.05	0.598
0.1	1.309
0.2	2.501
0.3	3.650



FigureI-IV-1: Courbe d'étalonnage

On obtient une courbe linéaire (Figure. I.1) sur la période de concentration choisie, et donc la loi de Beer-Lambert a été vérifiée dans cette gamme de concentrations.

$$A = \frac{\log I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad 0$$

à t = au temps t : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

$$A/A_0 = C/C_0$$

I.2- Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale sont:

- Temps de dégradation jusqu'à 60min.
- Température ambiante.
- $[Fe^{2+}] = 0.125g/l$
- pH = 3
- Volume de solution de BM = 100ml

• Les concentrations initiales étudiées sont : $[BM] = 0.05g/l$, $0.15g/l$, $0.2g/l$, $0.3g/l$ Les concentrations résiduelles du bleu de méthylène dans la solution après dégradation par réactif de Fenton calculées à partir des courbes d'étalonnage du bleu de méthylène

Tableau (IV-2): Variation de la concentration de BM en fonction du temps

Tem(min)	[Abs]0.05g/l	[Abs]0.15g/l	[Abs]0.2g/l	[Abs]0.3g/l
10	0.86	0.52	0.76	0.76
20	0.41	0.47	0.59	0.58
35	0.20	0.35	0.28	0.47
50	0.13	0.24	0.14	0.35
60	0.66	0.15	0.047	0.29

La figure IV-2 présente la variation de la fraction non dégradée du bleu de méthylène en fonction du temps t

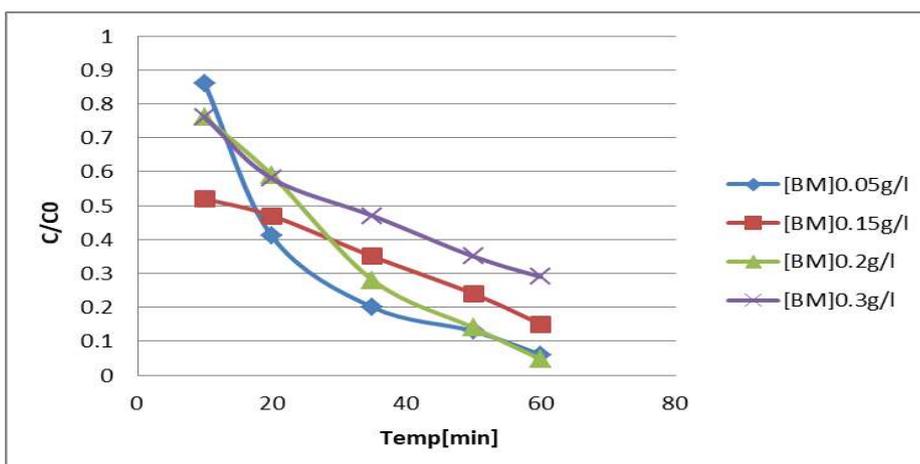


Figure.

IV-2:
Variation

de la concentration de MB en fonction du temps
 $[Fe^{2+}] = 0.0125g/mol$ $pH = 3$; $T = 25^{\circ}C$

Les figures (IV-2) montrent l'évolution de la concentration en BM et en fonction du temps. Il est clair que le BM est fortement oxydé par le réactif de Fenton. La concentration a diminué rapidement au cours des 10 premières minutes, après quoi elle a continué à chuter de manière significative. Nous avons remarqué que la décomposition de BM est plus importante dans le cas de la concentration 0.05g/l que dans autres cas,

L'effet de la concentration de colorant est illustré à la Figure. IV-2, Il est évident Le pourcentage de détérioration de la couleur diminue avec l'augmentation de concentration du colorant.

I.3-Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale sont:

- Temps de dégradation jusqu'à 60min.
- Température ambiante.
- $[Cu^{2+}] = 0.125g/l$
- $pH = 3$
- Volume de solution de BM= 100ml

Tableau(IV-3): des résultats

Tem(min)	1-[Abs]0.05g/l	2-[Abs]0.15g/l	3-[Abs]0.2g/l	4-[Abs]0.3g/l
10 (min)	0.98	0.98	0.99	0.99
20 (min)	0.86	0.95	0.98	0.96
35 (min)	0.75	0.94	0.93	0.94
50 (min)	0.57	0.85	0.93	0.92
60 (min)	0.50	0.79	0.83	0.83

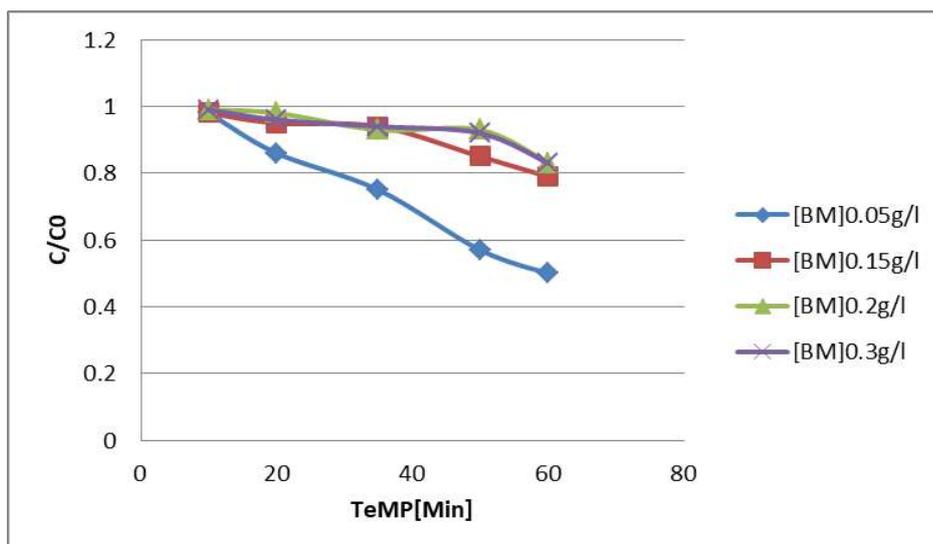


Figure. IV-3: Evolution de la fraction non dégradé de MB en fonction du temps
 $[\text{CuSO}_4] = 0.0125\text{g fonction /mol}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ$

A travers les résultats obtenus, on constate que le $[\text{CuSO}_4]$ n'affecte pas significativement le procédé Fenton.

I.4-Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale sont:

- Temps de dégradation jusqu'à 60min.
- Température ambiante.
- $[\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}] = 0.125\text{g/l}$
- $\text{pH} = 3$
- Volume de solution de BM= 100ml

Tableau(IV-4):des résultats

Tem(min)	3-[MB]0.2g/l
10	0.65
20	0.64
35	0.54
50	0.33
60	0.03

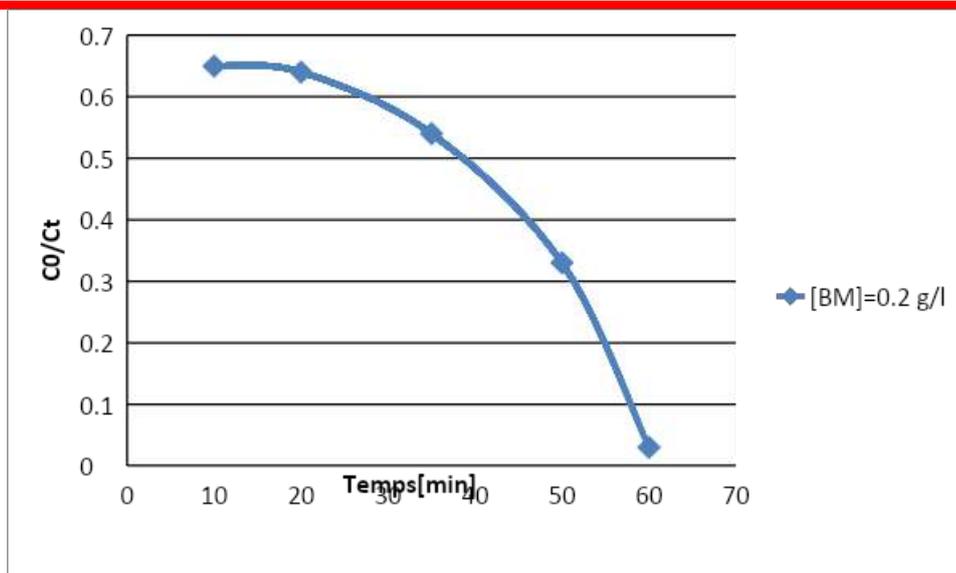


Figure. IV-4: Evolution de la concentration de MB en fonction du temps MB par le procédé Fenton par le $[CuSO_4 + Fe^{2+}] = 0.0125g/l$ M; pH = 3; T = 25°C

A travers la courbe graphique, on remarque que la meilleure valeur d'absorption du bleu des deux exemples est à une concentration de 0,05, et à partir de là, l'effet de $[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$ avec certains donne la meilleure absorption,

II -Modélisation de la cinétique de dégradation de BM

Le modèle cinétique d'ordre zéro est représenté par la régression de C_t en fonction du Temps t , le modèle de premier ordre est étudié à partir de la relation linéaire entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps t tandis que le modèle cinétique de second ordre est étudié à travers la relation linéaire entre $1/C_t$ et le temps t

II.1. L'étude cinétique de dégradation de BM en présence de Fe^{2+} :

$[BM] = 0.15g/l$, $[Fe^{2+}] = 0.0125g/l$, pH = 3, T = 25°C

II.1.1-La relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 0.

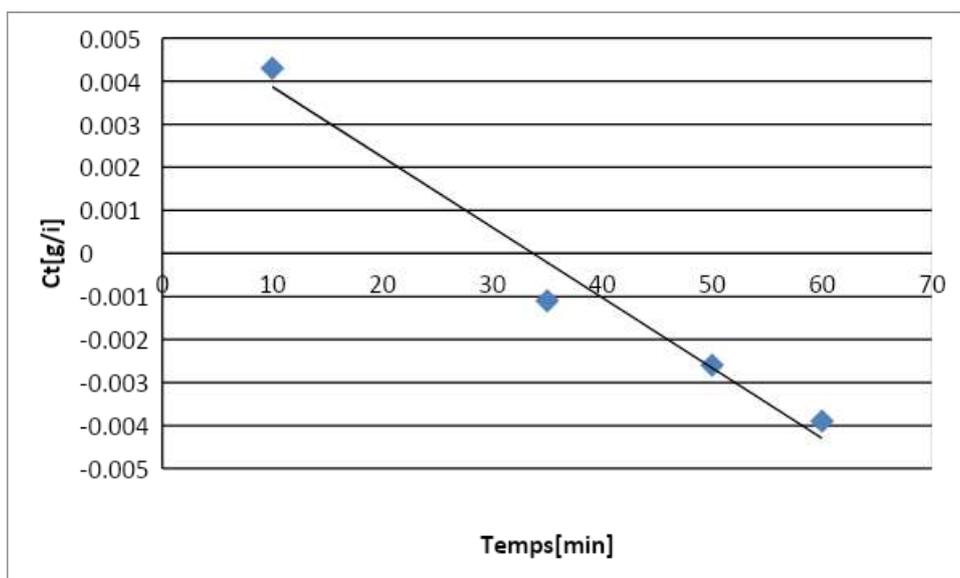


Figure IV-5 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre

$[BM] = 0.15 \text{ g/l}$, $[Fe^{2+}] = 0.0125 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$)

II.1.2-La relation linéaire du modèle cinétique du premier ordre

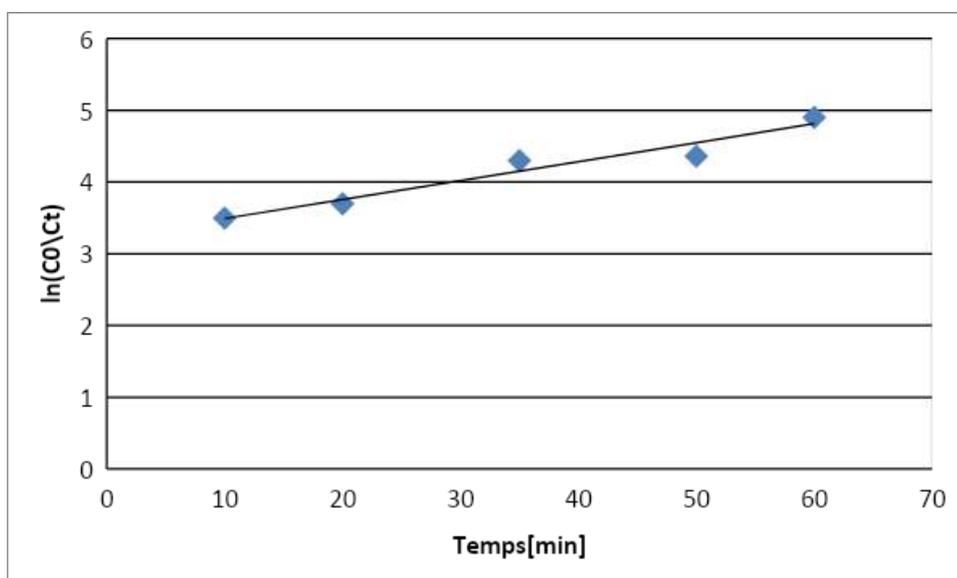


Figure Figure IV-6 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.

$([BM] = 0.15 \text{ g/l}$, $[Fe^{2+}] = 0.0125 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$)

II.1.3-La relation linéaire du modèle cinétique du second ordre

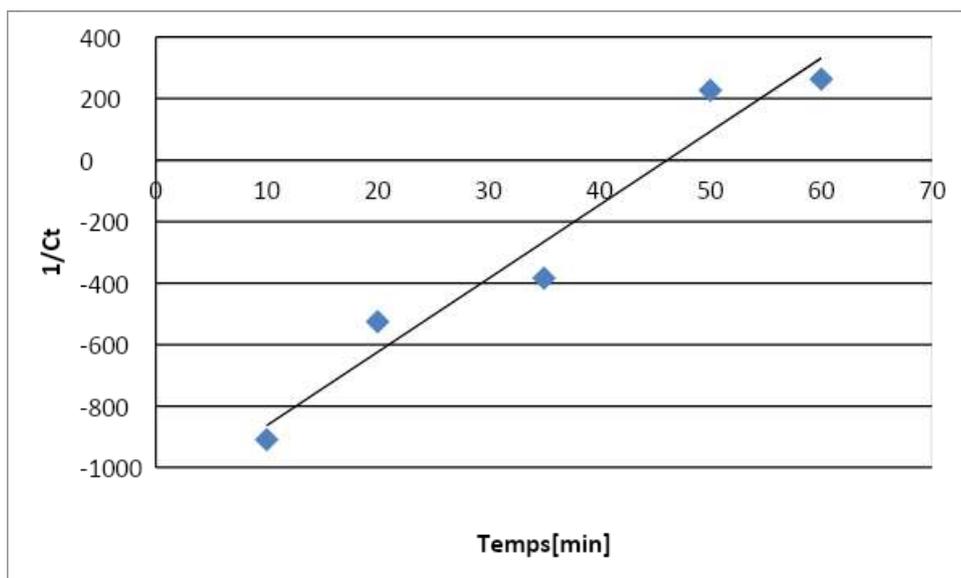


Figure IV-7 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.

Tableau (IV-5): Paramètres de modèles cinétiques étudiés

Modèle Cinétique	R ²
Ordre 0	0.97
Ordre 1	0.89
Ordre 2	0.95

En comparant les valeurs des coefficients de corrélation (R²) des trois modèles, on peut conclure que la dégradation du bleu de méthylène par le réactif de Fenton peut être représentée par le modèle d'ordre 0.

II.1.2. L'étude cinétique de dégradation de BM en présence de Cu²⁺

[BM]= 0.15g/l, [Cu²⁺]=0.0125g/l, pH =3, T = 25°C

II.1.2.1-La relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 0.

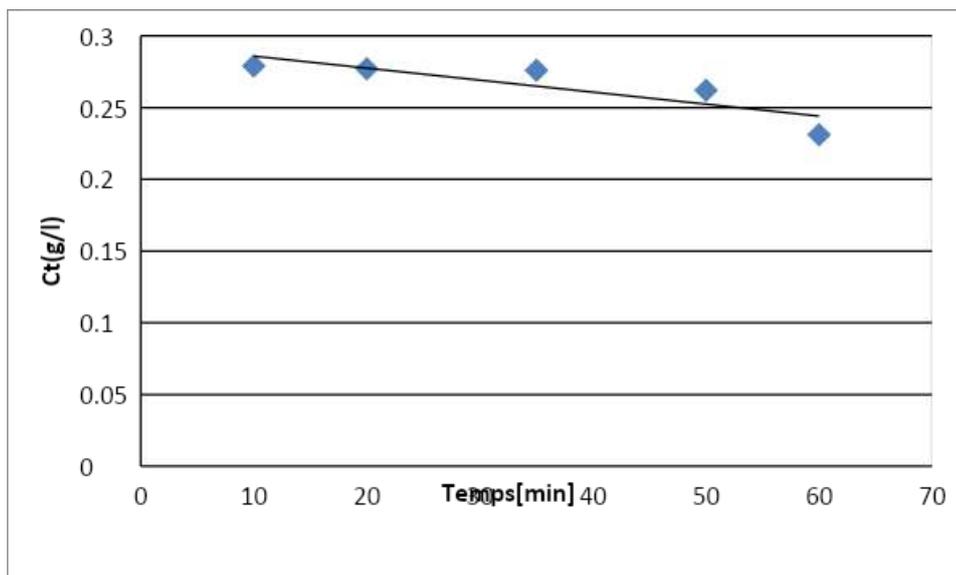


Figure IV-8 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 0
[BM]= 0.15g/l, [Cu²⁺]=0.0125g/l, pH =3, T = 25°C)

II.1.2.2-La relation linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

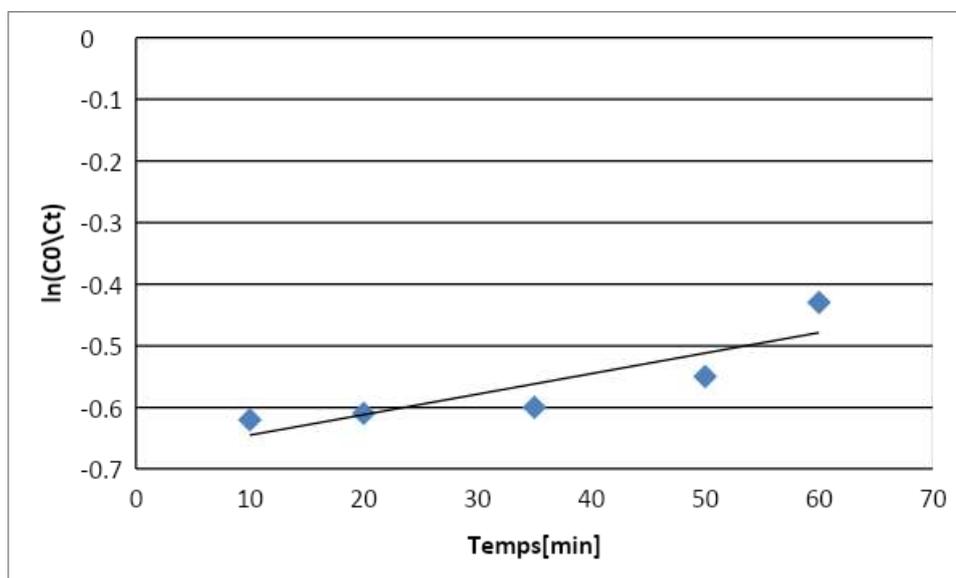


Figure IV-9 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.
[BM]= 0.15g/l, [Cu²⁺]=0.0125g/l, pH =3, T = 25°C)

II.1.2.3-La relation linéaire du modèle cinétique du second ordre

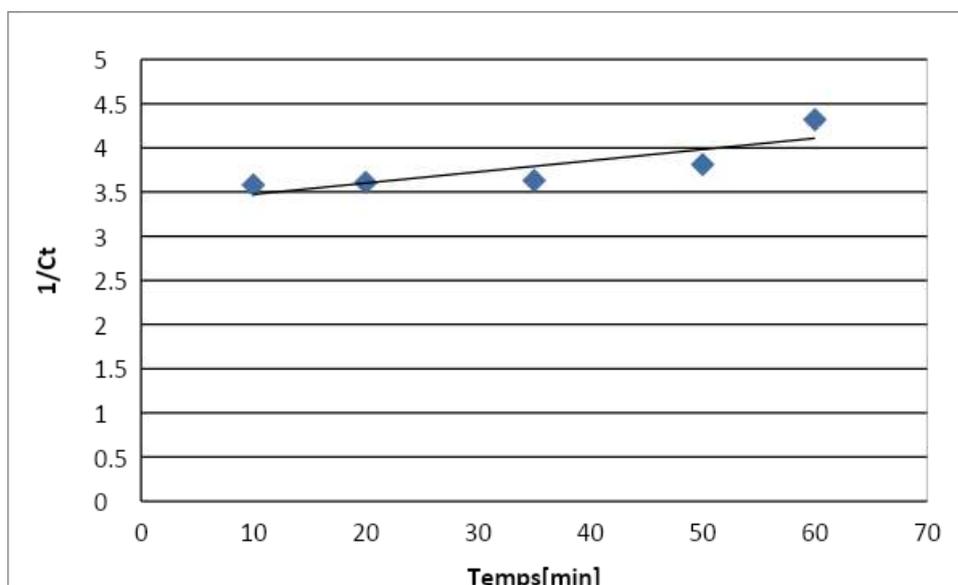


Figure IV-10 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.
 [BM]= 0.15g/l, [Cu²⁺]=0.0125g/l, pH =3, T = 25°C)

Tableau (IV-6): Paramètres de modèles cinétiques étudiés

Modelecinetique	R2(BM)
Ordre 0	0.73
Ordre 1	0.76
Ordre 2	0.70

En comparant les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des trois modèles, on peut conclure que la dégradation du bleu de méthylène par le réactif ($H_2O_2+Cu^{+2}$) peut être représentée par le modèle d'ordre 1.

II.1.3-Pour l'étude des cinétiques de dégradation de BM en présence de $Fe^{2+}+Cu^{2+}$

$[BM]= 0.15g/l, Fe^{2+} + Cu^{2+} =0.0125g/l, pH =3, T = 25^\circ$

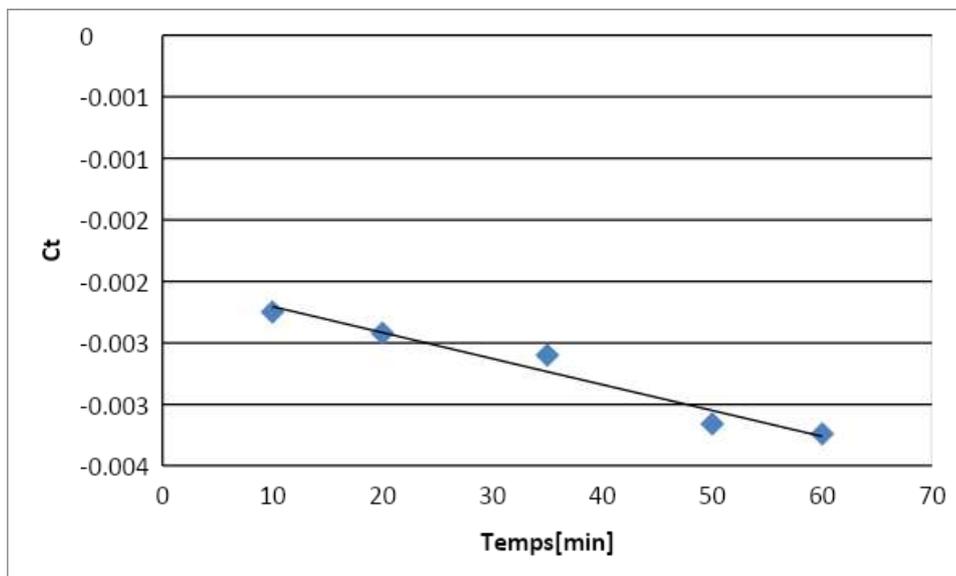
II.1.3.1-La relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 0.

Figure IV-11 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre
 $[BM]= 0.15g/l, Fe^{2+} + Cu^{2+} =0.0125g/l, pH =3, T = 25^\circ C$

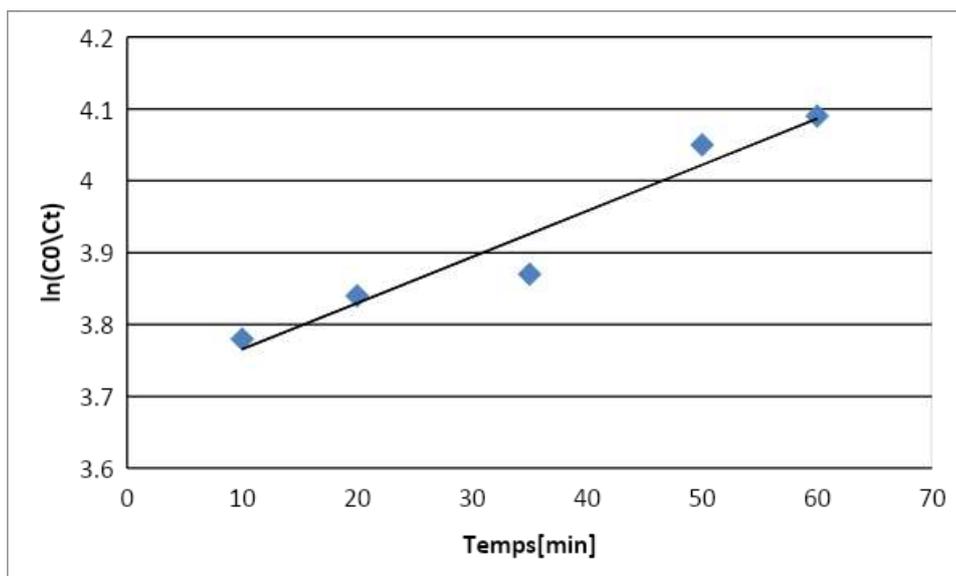
II.1.3.2-La relation linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

Figure IV-12 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 1.
 $[BM]= 0.15g/l, Fe^{2+} + Cu^{2+} =0.0125g/l, pH =3, T = 25^\circ C$

II.1.3.3-La relation linéaire du modèle cinétique du second ordre

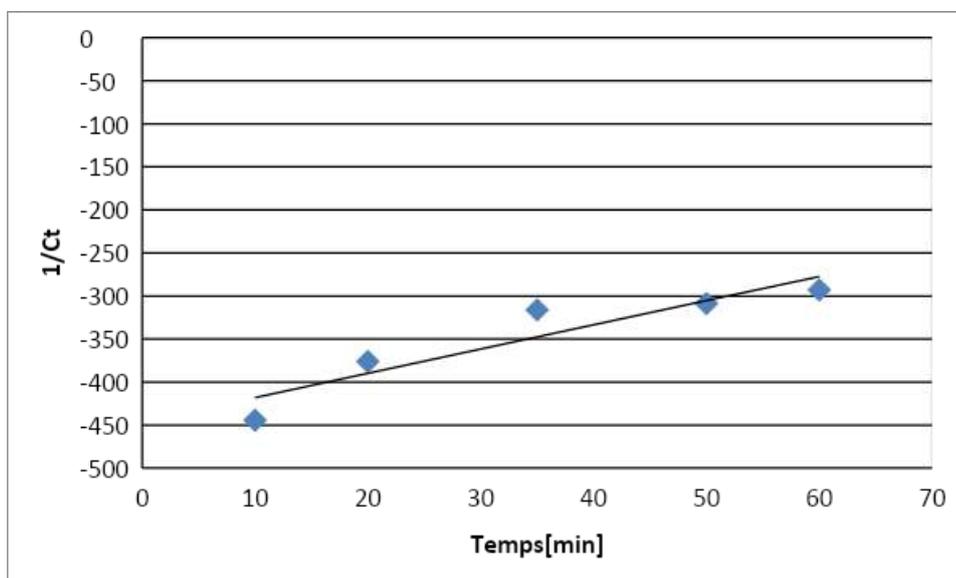


Figure IV-13 : Relation linéaire du modèle cinétique d'ordre 2.
 [BM]= 0.15g/l, $Fe^{2+} + Cu^{2+} = 0.0125g/l$, pH =3, T = 25°C)

Tableau (IV-7): Paramètres de modèles cinétiques étudiés

Modèle cinétique	R2(BM)
Ordre 0	0.95
Ordre 1	0.94
Ordre 2	0.86

En comparant les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des trois modèles, on peut conclure que la dégradation du bleu de méthylène par le réactif $H_2O_2 + Fe^{2+} + Cu^{2+}$ peut être représentée par le modèle d'ordre 0.

Conclusion

Le procédé fenton est considéré comme l'un des procédés d'oxydation avancés les plus importants nous obtenons donc de bons résultats

D'après des résultats, nous concluons que:

- le procédé Fenton est plus efficace lors de l'utilisation du Fe^{2+} que le Cu^{2+} .
- La combinaison entre Fe^{2+} et Cu^{2+} comme catalyseur donne un meilleur rendement de dégradation.
- Le réactif de Fenton est capable d'oxyder le bleu de méthylène à température ambiante et en milieu acide.

- La valeur de pH optimale est de 3 (d'après des études précédentes), ce qui est requis pour la décomposition catalytique de H_2O_2

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'élimination du bleu de méthylène (MB), qui est un colorant synthétique que l'on retrouve dans les effluents de l'industrie textile par un procédé d'oxydation avancé : Procédé Fenton. Le colorant est oxydé par l'effet d'un oxydant fort : les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter et capables de décomposer presque tous les produits chimiques grâce à la présence de très haut pouvoir oxydant, sa réactivité et sa non sélectivité vis-à-vis des matériaux.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des solutions aqueuses de bleu de méthylène à des concentrations initiales de 0,05 à 0,3 g/L, en modifiant quelques paramètres: Concentration initiale de [MB] en présence Fe⁺², Concentration initiale de BM en présence de Cu⁺² et l'effet de la concentration initiale de BM en présence de Fe⁺²+Cu⁺².

Les résultats obtenus ont montré que la décomposition du bleu de méthylène par ce procédé Fenton augmente à pH = 3.

Nous remarquons à partir des résultats obtenus que [FeSO₄] a un meilleur effet sur le processus Fenton au contraire au [CuSO₄] qui n'a pas un bon effet sur le processus.

La combinaison de FeSO₄ avec CuSO₄ donne un meilleur effet sur la dégradation de BM.

Bibliography

REFERENCES

- [1]- R M Christie : Color Chemistry and edition School of Textiles & Design, Heriot-Watt University, UK and Department of Chemistry, King Abdul-Aziz University, Saudi Arabia 2015
- [2]-I. Kardzali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters Technology,2000
- [3]-Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels 2008
- [4]- N.P. Cheremisin off. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [5]-) S.A. Avlonitis, I. Poulios, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination /2008
- [6]-T.A. kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. 2006,.
- [7]-Mémoire de Magister présenté par. Mohammed SmainNamira Aicha Mr .Geucisa Sofiane : Étude de l'élimination du bleu de méthylène sur un bio-composite à base de cônes de cyprès universitaire belhadjbouchaibd, 2020
- [8]-M.C. Costa, F.S. Mota, A.B.D. Santos, G.L.F. Mendonça, R.F. Nascimento, Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction, Quim .Nova 2012 482–486
- [8]- Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V..Production,characterization and treatment of textile effluents: A Critical Review. Journal of Chemical Engineering ProceedessTechnology 2004,p, 182 – 199
- [9]- SamihaHammami , Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ,Université de Marne la Vallée,2008.Français , Docteur.9/8/2012p 8-20
- [10] Lamrinaidjamagiterenchimi ,eelimination du colorant orange il en soluyionaqueuse,par voie photochimique et par adsorption , universitementouri de constantine 2010p8-15
- [11]- Alt salemdjouher ,Adsorption d'un corant sur un matériau naturel universte mouloud mammeri de tizu –ouzou 2018 .P.7

Bibliography

- [12]-Melle .Mohammed SmainNamira Aicha Mr .GeucisaSofiane , master Étude de l'élimination du bleu de méthylène sur un bio-composite à base de cônes de cyprès , Universitaire belhadjbouchaibd'ain-temouchent , 2020 ,p7-8
- [13]- Fatima Zahra SAIDI ,mémoire de magister ,elimination du Bleu deMéthylène par des Procédésd'oxydation Avancée ,Université Abou bakrbelkaid – tlemcen-, 2013 ,p11-20
- [14]-LaoubiChaima, La dégradation du bleu de méthylène par la photo catalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet) , Mémoire de master, Université Larbi Ben M hidi Oum EL Bouaghi , ,2017p 9-10
- [15]-BENALI Med Aymen, berrachedoussama , master academiqueelimination du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse paradsorption sur charbon actif ,Université EchahidHamma Lakhdar. El Oued , 2017 ,p 3-7
- [16]-Melle elberkaAhlam ,Mme YAGA Rachida ,Elimination d'un colorant azoïque par des procédés d'oxydation avancée ,Université Ahmed Draïa- Adrar-L'ENVIRONNEMENT ,2019/2020
- [17]-AissaniSaid, « Elimiation du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha la tifolia, Université 1945 à Guelma, 2013
- [18]-F Z Batana ,MBTaouti A. Guibadj, Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée , No2019/4
- [19]- Wainwright, M. Le développement des photosensibilisateurs de phénothiazinium. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy 2005, 263—272..
- [20]-Oz, M., Lorke, D.E., Petroianu, G.A. Methylene blue and Alzheimer's disease.BiochemicalPharmacology,2009, 927–932.
- [21]-J.J. Le frère. « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire » .JhonLibbeyEurotext, 2000.
- [22]- P. Barriot, V. Danel. « Intoxications aiguës en réanimation ». Groupe liaisons S.A.2ème édition, 1999.
- [23]-M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad. « Adsorption of methyleneblueon low-cost adsorbents: A review ». Journal of Hazardous Materials 177, 2010, P 70–80

Bibliography

- [24]- L. W. Low, T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari. « Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated dlignocellulo is cmaterials ». Separation Science and Technology 48, 2013.
- [25]- md.t. uddin, md. A. Islam, S. Mahmud, md.Rukanuzzaman. « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste ». Journal of Hazardous Materials , 2009, P 53–60.
- [26]-m.s.u. Rahman, J.I. han. « Biosorptionof methylene blue from aqueous solution bytyphaangustataphytomass ». Int. J. Environ. 2012.
- [27]-p. f. gordon et al: organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes; Springer-Verlag Berlin Heidelberg ,1987
- [28]-Silvia LoaizaAmbuludi , Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, géomatériaux, l'universté paris-est , 2013.
- [29]- Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E., Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, 2002.
- [30]-Mehmet A. Oturan, NihalOturan et Jean-Jacques Aaron , Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés, l'actualité chimique - août-septembre 2004 -n°277-278
- [31] -elberkaahlam .yaga Rachida. Elimination d'un colorant azoïque par des Procédésd'oxydation avancée. Université Ahmed draïa- Adrar- 2020
- [32]-Malika chenna Elimination Des Molécules Récalcitrantes Par Procédés D'oxydation Avancés& Procédé. Électrochimique uniersité mouloud mammeritziouzou , 2016
- [33]. Vanina flotron. Doctorale. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaire. institut national agronomique paris-grign 2004
- [34]- KhemmelChahrazad ,Dégradation du Bleu de Méthylène par oxydation avancée(Utilisation de l'oxyde de plomb comme photo catalyseur) , universitemohamed el-bachir el-ibrahimibordjbou-arreridj ,2020
- [35]-Mr Hicham zazou ,Docteur ,degradation of pesticides in water by advancedOxidationprocesses (AOP) ,l'Université Paris Est et l'Université Ibn Zohr , 2015 p,44

Bibliography

- [36]- Ahmad Dirany , Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement .Université Paris-Est, 2010. Français . 2011 P
- [37]-Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, Environ. Sci. Technol. (1996)
- [38] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$ / $\bullet\text{O}_2^-$ in Aqueous Solution », J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, p. 513-886
- [39] J. H. Baxendale et J. A. Wilson, « The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities », Trans. Faraday., 1957., p. 344-356,
- [40]-Minirmurati , magister en chimie ,étude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée Study on the complete removal of herbicides Atrazine ,paris-estecole, Sciences et Techniques de l'Environnement 2012 p 38.
- [41]- Souhailatrabelsi , ,Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électro chimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebelchakir l'Université Paris-Est, Docteur ,Français. 2011. p 54-58
- [42]-Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, Rev. Sci. Eau. 2003 p123-142
- [43]- HELALI Sihem . Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants Chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle(UV-A/UV-B) ,diplome de doctorat. l'Université Claude Bernard ,2012 ,p32-34.
- [44]- Abdur-Rahim A. Giwa a, Isah A. Bello a, Abdullahi B. Olabintan b, Olugbenga S. Bello a,c, Tawfik A. Saleh b, Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue ,Heliyon ,