République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa

- Adrar-

Faculté Des Sciences Et De La Technologie

Département Des Sciences De La Matière

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

Elimination d'un colorant azoïque par des procédés d'oxydation avancée

Soutenu le : 11/2020

Présenté par :

Melle ELBERKA Ahlam

Mme YAGA Rachida

Encadré par :

Mme Gaffour Hafida épouse Habibes (MCB)

Devant le Jury composé de :

Président: Mr Kaloum Slimane (Pr)

Examinateur : Mr Arroussi Abdelaziz (MAA)

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*J'adresse tout d'abord nous vifs remerciements à notre encadreur **Mme GAFFOUR Hafida**, maitre de conférence (B) à l'université d'Adrar de nous avoir fait profiter de ces grandes compétences et ces conseils judicieux durant l'année théorique, de nous avoir proposé le sujet de ce mémoire, et nous avoir dirigé avec efficacité et patience.*

Nous remercions toute l'équipe du laboratoire pédagogique de l'université d'Adrar qui nous a accueillit et nous a offert l'aide pour accomplir nos manipulations.

Nous vives reconnaissances s'adressent aussi aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

*Nous remercions profondément Monsieur **BOUKHETACHE Ishak** qui n'a cessé de nous rappeler les règles de sécurité à respecter au laboratoire, pour la confiance qu'il nous a donné durant la réalisation de notre travail, pour ses conseils précieux, ses encouragements prodigués et sa précieuse participation dans l'accomplissement de ce projet.*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

- *Mes chers parents et à mon mari « Abdelbasset »pour leurs patience, leurs amour, leurs soutien et leurs encouragements tout au long de mes études.*
- *Mes frères et mes sœurs «Abdelhadi, Amdjed, Wafa, Zahia et Salsabil ».*
- *Mes compagnons et amis « Ahlam, Houria, Ikhlas, Fadhila et khadidja ».*
- *Sans oublier mon fils « Anes ».*

Yaga Rachida

Dédicace

Je souhaite dédier ce mémoire à :

- *Mes parents, qui ont été pour moi un modèle et n'ont cessé de m'encourager.*
- *Tous les membres de mon famille.*
- *Mon binôme de ce mémoire : Rachida.*
- *Mon amie : Selma.*
- *Mes enseignants du département de chimie.*
- *Tous ceux qui me sont chère.*
- *Tous ceux qui m'ont soutenu dans ce mémoire.*

Elberka Ahlam

Sommaire

Liste de figures……..1

Liste des tableaux…….4

Liste d'abréviation……6

Introduction générale……...…….8

Chapitre I : synthèse bibliographique……10

I.1.Introduction……...……10

I.2.Les colorants…….….10

I.2.1.Généralités et historique……10

I.2.2.Définition……...11

I.2.3.Structure Chimique……11

I.2.4. Classification des colorants……..12

I.2.4.1. Classification selon la composition chimique…….12

I.2.4.2.Classification selon l'usage du colorant (tinctorial)……14

I.2.5. Colorants azoïques……16

I.2.5.1.Définition et Généralités……. ..16

I.2.5.2. Domaine d'utilisation…….17

I.2.5.3. Toxicité de colorants azoïques……18

I.3. Procédés d'oxydation avancée…….....18

I.3.1. Généralités……. …..18

I.3.2. Le radical hydroxyle (OH˙)……19

I.3.2.1.Généralités…… ….....19

I.3.2.2. Réactivité des radicaux……...21

I.3.2.3. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles…….21

I.3.3. Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée……22

I.3.3.1. Procédés d'ozonation……23

I.3.3.1.1 Généralités……..23

I.3.3.1.2. Mécanisme de dégradation des colorants azoïques par l'ozonation…….23

I.3.3.2.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)……..…….....26

I.3.3.2.1 Généralités……..…….....26

I.3.3.2.2.Mécanisme réactionnel d'élimination des colorants azoïques par le procédé Fenton…….……..26

I.3.3.2.3.Facteurs influençant l'efficacité de procédé Fenton……..…....27

I.3.4. Procédés photochimiques……...……28

I.3.4.1. Photodissociation directe…….……28

I.3.4.1.1. Généralités……29

I.3.4.1.2.Dégradation des colorants azoïques par le procédé UV.....29

I.3.4.2. Photocatalyse……30

I.3.4.2.1.Introduction……30

I.3.4.2.2.Photocatalyse homogène……...……30

I.3.4.2.2.1. Généralités……...……30

I.3.4.2.3.Photocatalyse hétérogène……..……...31

I.3.4.2.3.1.Généralités……31

I.3.4.2.3.2.Principe de la photo catalyse hétérogène……..……31

I.3.4.2.3.3.La cinétique de dégradation des colorants azoïques par la photocatalyse hétérogène……..……32

I.3.4.3.Photocatalyse sous l'irradiation solaire……...33

I.3.4.3.1.Généralités……33

I-4 Conclusion……33

Chapitre II: Partie expérimentale……35

II.1.Introduction……..…35

II.2.Produits chimiques et matériel utilisé……..35

II.2.1.Produits chimiques……..……..35

II.2.2.Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo…….……..35

II.2.3. Propriétés physico-chimiques du trioxyde antimoine…….....36

II.2.4.Appareillage analytique…...…….36

II.2.4.1.Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible…….……..36

II.2.4.2. Mesure de pH……...…….36

II.2.4.3.Spectroscopie Infrarouge (IR)……..……..39

II.2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)……...……....39

II.2.5. Dispositifs expérimentaux……...40

II.3.Synthèse et caractérisation d'un nouveau catalyseur (COSb)……...41

II.3.1.La synthèse de COSb……....41

II.3.2.Caractérisation de COSb……..…42

Chapitre III : Résultats Et Discussions…….44

III.1. Introduction…….……44

III.2.Préparation des solutions…….44

III.3.Dégradation du Rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée……45

III.3.1.Photodégradation par le procédé (UV/H_2O_2)…...…….45

III.3.1.1. Effet de [RC]……..……45

III.3.1.2.Effet de R (H_2O_2/[RC])……..…….46

III.3.1.3.Effet de pH……...47

III.3.2.Dégradation du rouge-congo par le procédé Fenton.……..48

III.3.2.1.Effet de concentration initiale en ions de Fe (II)……...……...48

III.3.2.2.Effet du rapport R ([H_2O_2]/[Fe^{2+}])……...……49

III.3.2.3.Effet de concentration initiale du rouge Congo……..…..50

III.3.2.4.Effet de pH……..……..51

III.3.3.Dégradation du rouge Congo par le procédé photo-Fenton……..……52

III.3.3.1.Effet de [RC]……..……..52

III.3.3.2.Effet de [Fe^{2+}]……..…….53

III.3.3.3.Effet de pH……...……54

III.3.3.4.Effet de R ([H_2O_2]/[RC])……..…...56

III.3.4. Dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/COSb……..…57

III.3.4.1. Effet de la concentration du polluant…….57

III.3.4.2.Effet de la concentration du photocatalyseur……..58

III.3.4.3.Effet de pH…….....59

III.4.Conclusion…….60

Conclusion générale...……...….62

Références bibliographies……..64

Annexes……72

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Structure chimique d'un colorant azoïque (Azobenzène)…….17

Figure I-2 : Caractéristiques des radicaux libres **(**OH)…….……20

Figure I-3 : Schéma représentant le mécanisme réactionnel admis a été proposé par Rudolf Criegeeen 1953……24

Figure I-4 : Interconversionazo/hydrazo dans le cas de l'amarante……...29

Figure I-5: Schéma décrivant le mécanisme de la photocatalyse hétérogène……32

Chapitre II : Partie expérimental

Figure II-1 :L'appareil du spectrophotomètre UV-Visible…….38

Figure II-2 :L'appareil d'Infra-Rouge…….39

Figure II-3 : Diffractomètre DRX……..…….40

Figure II-4 : Montage utilisé pour les traitements photochimiques (UV artificiel)…..……..41

Chapitre III : Résultats et dissociation

Figure III.1 : La courbe d'étalonnage de Rouge congo……..44

Figure III-2 : Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; pH=6, R=32…….46

Figure III-3 : Effet du rapport R sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; pH=6, [RC]=10mg/L……47

Figure III-4 : Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; R=32, [RC]=10mg/L……..…….47

Figure III-5 : Effet de [Fe^{2+}] sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton ; [RC]= 20mg/L, pH=3, R=64……49

Figure III-6 : Effet de R sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton ;

[RC]=20mg/L, [Fe^{2+}] = 2.10^{-4} M, pH=3…….50

Figure III-7: Effet de pH sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton; [RC]= 20mg/L, [Fe^{2+}] = 2.10^{-4} M, R=32……....51

Figure III-8 : Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, pH = 3, $[Fe^{2+}]=2\times10^{-4}M$……..52

Figure III-9: Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, [RC]=10 mg/L, pH=3…..……...53

Figure III-10 : Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, [RC]=10 mg/L, $[Fe^{2+}]=2\times10^{-4}M$…….54

Figure III-11 : Effet de R sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; pH=3, [RC]=10 mg/L, $[Fe^{2+}]=5\times10^{-5}M$……55

Figure III-12 : Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/[COSb]; pH du milieu=6, [COSb]=0,5 g/L…….…….56

Figure III-13: Effet de [COSb] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/COSb; pH du milieu=6, [RC]=10 mg/L…….……..…….57

Figure III-14 : Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/[COSb]; [COSb]=0,5g/L, [RC]=10 mg/L……..…….……..……58

Figure III-15 : Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/[COSb]; [COSb]=0,5g/L, [RC]=10 mg/L……60

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes……..11

Tableau I_2 : Classification chimique des colorants synthétiques…….12

Tableau I_3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques……15

Tableau I-4 : les principaux avantages et des inconvénients des POAs…….19

Tableau I-5 : potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau (PH=0, T=25c°)…20

Tableau I-6 : constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques……21

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés…….35

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo…….36

Tableau II-3 : Propriétés physico-chimiques du trioxyde d'antimoine…….....37

Chapitre III : Résultats et dissociation

Tableau III-1 : Les rendements de la photodégradation de RC par le procédé ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) en fonction de [Fe^{2+}]……....54

Tableau III-2 : Les rendements de la photodégradation de RC par le procédé $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$ en fonction de pH…….55

Tableau III-3 : Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$ en variant le rapport R…….56

Tableau III-4: les rendements de la photodégradation de RC par le procédé UV/COSb en fonction de [RC]……..…57

Tableau III-5 : Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé UV/COSb en fonction de [COSb]……58

Tableau III-6: Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé UV/COSb en fonction de pH…….59

LISTE DES ABREVIATIONS

RC : Rouge Congo

MO: methyl orange

DB_{38}: direct black 38

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

pH : Potentiel d'hydrogène

T : Température.

e^- : électrons

h^+ : Trou positif

A : Absorbance sans unité

A_0 : Absorbance à l'instant t = 0.

I_o : Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : Intensité lumineuse transmise

ε : Coefficient d'extinction molaire (qui dépend de la longueur d'onde)

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

C_0 : Concentration initiale du Rouge-Congo.

C: concentration du soluté à l'instant t (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

dhkl : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (A°),

θ : Angle de diffraction (°)

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

$UV_{solaire}$: Ultraviolet naturel solaire

k : Constante de vitesse d'oxydation.

R : Rapport de [H2O2]/ [RC].

INTRODUCTION GENERALE

Nous vivons dans une société dans la quelle tout est coloré nos vêtements, nos maisons nos voitures. Malheureusement, cette omniprésence de colorants n'est pas sans conséquence pour notre environnement. En effet, lorsqu'on fait un processus de teinture, une proportion considérable de colorants est rejetée dans les cours d'eau. Or ces colorants sont difficiles à dégrader et risquent de s'accumuler dans le milieu naturel ou ils constituent une menace sérieuse pour l'homme et son environnement. Il est donc indispensable de développer des méthodes permettant de dégrader ces polluants. Plusieurs méthodes physico-chimiques ont ainsi été proposées à cet effet. **[M. Adnane 2012]**

Cependant, ces méthodes ne sont pas appliquées aux grandes échelles comme les unités des traitements des eaux usées puisqu'elles coûtent chaires **[M. Adnane 2012]**.Ce qui nécessite la recherche d'une nouvelle technique capable de dégrader ces polluants. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont représentes en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur la production in situ des espèces oxydantes et extrêmement réactives. Ces sont les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique. Les POA peuvent être réalisés en phase homogène à titre d'exemple : H_2O_2\ Fe(II) (réactif de fenton), O_3\OH^- (ozonation), O_3\UV, H_2O_2\Fe (II)\UV (Photo-Fenton ou photo catalyse homogène) ou hétérogène tel que le procédé TiO_2\UV (Photocatalyse hétérogène). Les procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton) ainsi que la sono-chimie font partie de ces techniques récentes.**[BOUANIMBA, 2014]**

Ce travail est structuré en trois chapitres ; le premier est consacré à l'étude bibliographique des colorants (en général), plus particulièrement des ceux qui sont azoïques et leur impact environnemental. Les différents POA sont présentés dans une deuxième partie, accompagnée avec un nouveau chapitre où l'ensemble des produits utilisés, des méthodes expérimentales appliquées sont bien identifiés et décrits. Finalement, un troisième chapitre dont lequel on représente les résultats obtenus sur la dégradation du rouge-congo par les différents procédés d'oxydation avances.

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

I.1.Introduction

Les colorants occupe actuellement une position importante dans l'industrie, ils sont également largement utilisés dans l'industrie de papier et dans les produits cosmétiques et l'industrie alimentaire en particulier l'industrie textile. Ces sont donc des polluants industriels courants. Leur rejet dans les écosystèmes est nocif pur la plupart des êtres vivants.

Des nombreux nouveaux véhicules dangereux toxiques en été détecte, certaine ne peuvent être détruire par les méthodes traditionnelles. Des novelles technologie sont également apparues, dans ce cas le procédé d'oxydation avancé.

Ce chapitre est structuré en trois parties dont la première partie est une étude bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants, la deuxième partie est une synthèse bibliographique sur les colorants azoïques et leur impact sur la santé et l'environnement et la troisième partie représente les procédés d'oxydation avancée.

I.2. Les colorants

I.2.1. Généralités et historique

Les colorants sont des produits chimiques, qui se trouvent partout dans notre monde; dans les aliments; sous forme des poudres ou des liquides; pour des usages alimentaires, dans l'industrie des textiles qui servent à teinter les vêtements et les tissus. Ils sont utilisés aussi comme des vernis pour des utilisations esthétiques et des peintures pour une diversité de surfaces (mur, métal, bois, etc...).

Jadis, les gens ont utilisé les colorants naturels et les pigments comme henné pour teinter et/ou soigner leurs cheveux et les mains. En outre, ils ont découvert les oxydes métalliques avec leur caractéristique colorante tels que l'hématite et ses traces rouges.

L'histoire des teintures artificielles est datée de 1856, quand un jeune Anglais qui s'appelle William Henry Perkin (1838-1907) a inventé son premier produit nommé le « mauve » (colorant basique). **[N. M. Nesrine 2014]**

Entre l'ancienneté et la civilisation, on cherche actuellement de faire appel aux produits naturels afin de minimiser l'usage extensif de ceux qui sont artificiels et nocifs pour la santé humaine et l'environnement. **[Hedi Ben Mansour 2011]**

I.2.2.Définition

En général, un colorant est une substance qui sert à apporter une teinte aux corps ou aux objets qu'on veut les teinter.

Il est indispensable de faire la distinction entre deux mots confondus entre eux qui sont : colorant et pigment. C'est la solubilité dans les solvants qui fait la différence entre eux puisque le premier est soluble pourtant le deuxième est insoluble dans les agents de dispersion.

On définit les colorants comme étant l'ensemble des chromophores, d'auxochromes et des structures aromatiques conjuguées tels que l'anthracène, le perlène et le cycle benzénique assemblés qui ont la capacité de transformer la lumière blanche dans le spectre visible en lumière colorée soit par réflexion, soit par transmission ou même par diffusion sur le corps portant une couleur. **[Amina 2016][Redha 2011]**

I.2.3.Structure Chimique

La structure chimique joue un rôle très important dans la détermination des propriétés optiques des composés. Ils doivent répondre aux conditions suivantes pour qu'ils soient des agents de colorations comme l'instauration et l'aromatisation pour les composés organiques. La molécule d'un colorant comporte un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. **[B. A. CHAOUCHE 2011]**

Le tableau suivant présente quelques exemples des groupes chromophores et auxochromes qui sont classés par un ordre décroissant.

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.**[Chaima 2017]**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro ($-NO_2$)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.2.4. Classification des colorants

Le marché mondial a reconnu une diversité des colorants ; c'est environ 8000 colorants synthétisés, qui peuvent être classés selon :

-La composition chimique

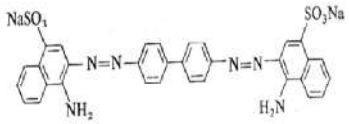
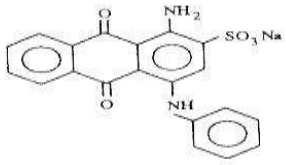
-L'usage (classes tinctoriales)

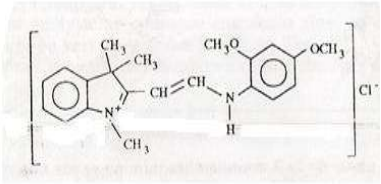
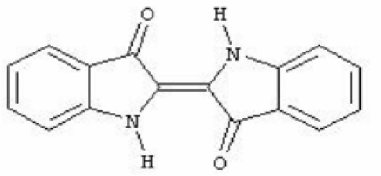
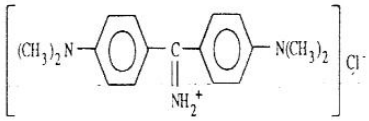
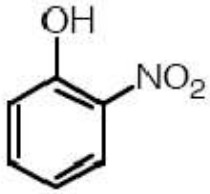
-Marque commerciale.**[Faouzia 2014][Redha 2011]**

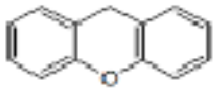
I.2.4.1. Classification selon la composition chimique

La structure chimique des colorants avec ses groupements caractérisant est un paramètre principal dans ce type de classification. Plusieurs classes des colorants peuvent être distingués (voir le tableau).

Tableau I_2 : Classification chimique des colorants synthétiques. **[K.Hunger 2003 ;R.M.Christie 2007]**

Classe du colorant	Caractéristiques et Applications	Exemple liée à la structure chimique
Colorants azoïques	-Produits synthétisés. -Reliant deux noyaux benzéniques en présence d'un groupement azoïque.	Le rouge Congo  **[Jia Liu 2019]**
Les colorants anthraquinoniques	-Couvrant une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange). -Les plus importants après les colorants azoïques. - Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. **[Suzuki 1990]**	 **[Hedi Ben Mansour 2011]**

Les colorants benzodifuranones	-Des nouveaux chromogènes. -énormément utilisé.	
Les colorants carbonyles polycycliques aromatiques	-Des colorants anthraquinoniques de cuve. -Appliqués sur le substrat (exemple : cellulose) par un procédé de cuve.	
Les colorants polyméthiniques	-Divers dont le plus réputé est la cyanine.	colorant jaune 11 
Les colorants indigoïdes	-Utilisés pour l'obtention d'une teinte indigo. -les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo pouvant aller de l'orange au turquoise sous un effet hypochrome avec des coloris. **[Malik 2003]**	 indigo **[BOUANIMBA 2014]**
Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane	-Les plus anciens colorants artificiels. –Servent à l'obtention du jaune, du bleu, du rouge, et du vert.	colorant jaune 2 
Les colorants nitrés et nitrosés	-Des colorants très limités et anciennes. -Leur prix est très modéré. -Caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou	

	groupes aminés).	Nitrobenzaldehyde **[P.E.P. Barrett 1951]**
Les colorants sulfuriques	-Leurs structures macromoléculaires contenant des atomes de sulfure.	
Les colorants xanthènes	-Caractérisé par leur fluorescence. -Peu utilisés comme des teintures. -Le composé le plus connu est la fluorescéine.	 Colorant xanthénique (xanthène) **[Hammami, et al. 2008]**
Les colorants quinophtalones	-Sont des colorants azoïques hydroxyles. -Utilisés pour la coloration du plastique et du polyester.	
Les colorants phtalocyanines	-Possèdent une structure complexe avec un atome central de cuivre.**[BARKA 2008]**	

I.2.4.2.Classification selon l'usage du colorant (tinctorial)

Pour teinter un objet, un produit ou une surface, on cherche le type du 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 présence d'un agent fixant, tous ces points doivent être prise en considération par le teinturier.

Tableau I_3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques. **[K.Hunger 2003]**

Classe de colorants	Caractéristiques et application
Les colorants acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau. -Grande affinité avec les fibres textiles. -Utiliser pour teinter les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Les colorants basiques ou cationiques	-Utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. -Bonne solubilité dans l'eau. -Provoquant une intense nuance avec les fibres acryliques.
Les colorants directs	-Solubles dans l'eau. - Couvrant une large gamme de nuance. -Facilement applicables. -Grande affinité avec les fibres cellulosiques.
Les colorants de cuve Les colorant au souffre	-Insolubles dans l'eau. -Bonne résistance aux agents de dégradation. -Encore utilisés (exemple : l'utilisation de l'indigo pour des trucs en jean). -Insolubles dans l'eau. -Utilisés pour une teinture foncée de coton. **[Akila s.d.]**

Les colorants réactifs	-Solubles dans l'eau. -Utilisés dans la teinture de coton, de la laine et des polyamides.**[Akila s.d.]** -Contiennent des chromophores azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. -Caractérisés par la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone. **[Akila s.d.]**
Les colorants développés ou azoïques insolubles	-Utilisés dans les teintures vives pour l'impression de fibres cellulosiques. **[Akila s.d.]**
Les colorants dispersés	-Très peu solubles dans l'eau. -Diffusables dans les fibres synthétiques. -Appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.
Les colorants à mordants	-Caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel qui aime de réagir avec les sels métalliques (d'Al, de Cr, de Co, de Cu, de Ni ou de Fe) pour former des complexes responsables de la coloration des textiles.

I.2.5.Colorants azoïques

I.2.5.1.Définition et Généralités

Les colorants azoïques sont des composés chimiques qui sont caractérisés par leur groupement fonctionnel azo (**-N = N-**), attachant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou différents (azoïque symétrique et dissymétrique) (voir la figure I.1).**[Souheyla 2010]**.Ce type des colorants est actuellement le plus répandu sur le marché international, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. **[ALIOUCHE 2017]**

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

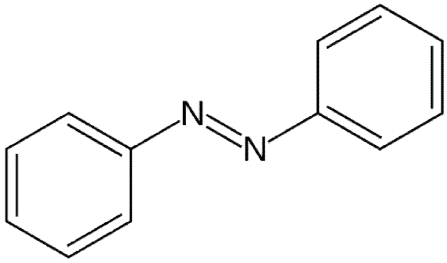


Figure I.1 : *Structure chimique d'un colorant azoïque (Azobenzène).*

I.2.5.2.Domaines d'utilisation

Les colorants comme tous les produits chimiques ont des applications pour les quelles ils sont synthétisés, à titre d'exemple les colorants azoïques sont utilisés dans les domaines suivants : **[Hanene 2014]**

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques,
- Teinture du cuir et de la fourrure,
- Teinture du papier et du parchemin,
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des produits en plastique,
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture,
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et les enduits de bâtiments,
- Colorants pour l'impression des papiers peints,
- Préparation des encres,
- Colorations des denrées alimentaires,
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques. **[SAAIDIA 2018]**

I.2.5.3.Toxicité des colorants azoïques

Ce type de colorants xénobiotiques et récalcitrants présente des effets toxiques sur la santé humaine et la vie des écosystèmes. Ils sont létales, génotoxiques, multigéniques et cancérigènes. Ces conséquences néfastes sont les résultats de l'exposition directe lors des processus de coloration à petite ou grande échelle, ou indirecte via les effluents rejetés dans l'évier. **[Nabila 2016]**

Les usines de production des teintures, des textiles et les tanneries rejettent environ 10 à 15% de ces produits chimiques dans l'environnement sous forme des eaux usées sans faire un prétraitement adéquat avant d'évacuer. **[NAIDJA 2010]**
En outre, ces composés organiques sont des polluants persistants, non biodégradables et résistants aux traitements classiques ce qui nécessite de faire appel à des méthodes d'élimination plus récentes et répondent à notre soucis. **[B. A. CHAOUCHE 2011]**

I.3. Procédés d'Oxydation Avancée

I.3.1. Généralités

Quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces on peut utiliser les techniques d'oxydation chimique .Ces techniques sont souvent appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations **[Derradji 2012]**. Parmi ces techniques d'oxydation chimique on note les POAs (procédés d'oxydation avancée) qui permettent de décomposer l'ozone(O_3), le peroxyde d'hydrogène(H_2O_2) et l'oxygène(O_2), afin de former des radicaux hydroxyles ($HO^{\cdot}$). D'autres espèces telles que les radicaux $HO_2^{\cdot}$ ou $O_2^{\cdot -}$ peuvent également être impliqués dans les réactions d'oxydation. Toute la complexité de ces procédés revient à mettre en contact les radicaux oxydants avec les polluants que l'on souhaite dégrader. **[Gumuchian 2014]**

On peut regrouper les POAs en six catégories :

1-Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2.

2-La photolyse homogène UV : des procédés employant la photolyse UV de H_2O_2 et /ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $HO^{\cdot}$.

3-La photolyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface d'un semi-conducteur tel que TiO_2.

4-La radiolyse : des espèces $HO^{\cdot}$, H, e^{-}_{aq} sont générés par irradiation de forte énergie (rayons γ) des solutions à traiter.

5-Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (électro-fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). **[Hafida 2011]**

6-Procédés électriques et sonochimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentille, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique. **[Redha 2011]**

Le tableau I-4 présente quelques avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées. **[Ersöz 2016][Kesraoui-Abdessalem 2008]**

Tableau I-4 : *les principaux avantages et des inconvénients des POAs.*

Avantages	Inconvénients
Minéralisation complète des polluants Dans des nombreux cas consommer moins d'énergie Production catalytique de l'entité oxydante ($OH^{\cdot}$) Pas de pollution secondaire Posséder un fort pouvoir oxydant avec des taux de réaction rapides	Tout les processus ne peuvent pas être adaptés aux besoins industriels Problèmes économique Dans certains cas, il faut contrôler la concentration en oxydant el la correction de pH La limitation est également liée aux changements de pH.

I.3.2.Le radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$)

I.3.2.1.Généralités

Les techniques d'oxydation avancée sont basées généralement sur l'utilisation des radicaux hautement oxydants dotées d'un potentiel d'oxydation fort (tableau I-5) **[SALAH 2010]**. Ces radicaux $OH^{\cdot}$ se sont révélés efficaces pour la transformation des contaminants toxiques non dégradables tels que les composés aromatiques, les pesticides et les constituants pétroliers en composés inorganiques stables tels que l'eau, le dioxyde de carbone, et les sels

[Farah 2017]. Sur la figure I-2 suivante, nous avons cité les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $OH^{\cdot}$.

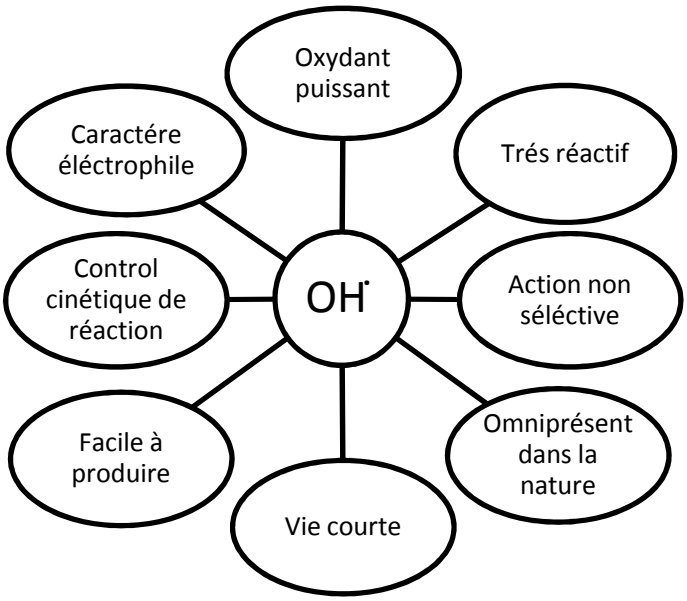


Figure I-2 : *Caractéristiques des radicaux libres ($OH^{\cdot}$).* ***[Hanene 2014]***

Tableau I-5 *: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau (pH=0, T=25°C).*

Réaction redox	E° (V/ENH)
$XeF + e^- \rightarrow Xe + F^-$	3,40
$2OF_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_{2(g)} + 4HF$	3,29
$OH^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,70
$OH^{\cdot} + e^- \rightarrow OH^-$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$OH_2^{\cdot} + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

I.3.2.2. Réactivité des radicaux

La réactivité des radicaux libres est liée à plusieurs facteurs tels que la force des liaisons C-H, la densité électronique de la molécule, les facteurs statiques ainsi que la structure chimique du polluant. Elle dépend aussi de la stabilité du radical formé dans le cas des alcanes. Cependant, il est difficile de prévoir cette réactivité dans le cas des composés aromatiques. **[Gaffour 2016]**

I.3.2.3.Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

Les radicaux $OH^{\cdot}$ sont des espèces extrêmement réactives, ils attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de

10^6-10^9 $m^{-1}.S^{-1}$ (tableau I-6). **[Roberto Andreozzi1999]**

Tableau I-6 : *Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles, en milieu aqueux, sur les composés organiques.* ***[François Zaviska 2009][Trabelsi 2014]***

Composés organiques	Constantes cinétiques (m^{-1} S^{-1})
Benzène	$7,8\times10^9$
Chlorobenzène	$4,0\times10^9$
Tétrachloroéthylène	$1,7\times10^9$
N-butanol	$4,6\times10^9$
T-butanol	$0,4\times10^9$
Acide acétique	$0,2\times10^8$
Acide oxalique	$0,014\times10^8$
Acide formique	$1,3\times10^8$

Le radical $OH^{\cdot}$ peut conduire à la destruction des polluants organiques, essentiellement, par 3 mécanismes différents :

Par abstraction d'un atome d'hydrogène :

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.1)}$$

Une fois le radical libre $R^{\bullet}$ produit, il réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical pyroxyle $ROO^{\bullet}$ initiant ainsi une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant **[ABDESSEMED s.d.]**

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.2)}$$

$$ROO^{\bullet} + n\,(HO^{\bullet}/O_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O \ldots\ldots\ldots \textbf{(I.3)}$$

Par addition électrophile sur la double liaison :

$$ArX + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.4)}$$

$$HOAr^{\bullet} + n\,(HO^{\bullet}/O_2) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.5)}$$

Par transfert d'électrons :

$$RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{+} + OH^{-} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.6)}$$

$$RX^{+} + n\,(HO^{\bullet}/O_2) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.7)}$$

I.3.3. Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée font l'objet de plusieurs études depuis le début des années 1980. Par définition, les POA sont des procédés qui conduisent à la génération in situ de radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$) extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques **[CHENINI s. d.]**. Le principe de base de ce type des procédés est représentée par un mécanisme réactionnel où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyleOH; cette dernière est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluorure, en milieu aqueux et peut réagir sur les molécules organiques soit par substitution d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison éthylénique, soit encore, par transfert d'électron. Ces radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu lors de la photolyse dans l'ultraviolet (λ<300 nm) du Peroxyde d'hydrogène, de l'ozone ou de certains oxydes (TiO_2, ZnO), ainsi que lors de la combinaison d'entités chimiques comme Fe^{2+}/H_2O_2, O_3/H_2O_2. **[B. A. CHAOUCHE 2011]**

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont alors répartis en quatre catégories:

1- POA basés sur la photolyse {UV, UV/H_2O_2 (Photochimie assisté)}

2-PO A basés sur l'ozonation {O_3, H_2O_2, UV (Photo-peroxonation)
O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3 /H_2O_2/UV},

3-POA basés sur la réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV, Fe^{3+}/H_2O_2/UV, électro-Fenton),

4-POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO_2/UV) : photocatalyse.

I.3.3.1. Procédés d'ozonation

I.3.3.1.1 Généralités

L'ozone est un oxydant puissant (E°=2,07 eV) qui se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. I.8) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous un air sec. Sous une atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq. I.9), en phase aqueuse, par la suite, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.10). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres. **[Nawel 2012]**

$$O_3 \rightarrow O + O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.8)}$$

$$O + H_2O_{(g)} \rightarrow 2OH^{\cdot} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.9)}$$

$$O + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.10)}$$

I.3.3.1.2. Mécanisme de dégradation des colorants azoïques par l'ozonation

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

a). <u>Voie directe :</u>

Les composés organiques peuvent être directement oxydés par l'ozone moléculaire selon plusieurs mécanismes comme par exemple celui de Criegee (ou cycloaddition) où l'intervention de l'agent oxydant s'applique au niveau des liaisons insaturées en conduisant à la formation des espèces carbonylées.

L'électronégativité de l'ozone est favorable pour des attaques électrophiles sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques (les molécules qui possèdent un substituant électro donneur). Les alcools, les aromatiques, les éthers, les aldéhydes et les amines réagissent avec l'ozone par un mécanisme analogue. **[BRODU 2012]**

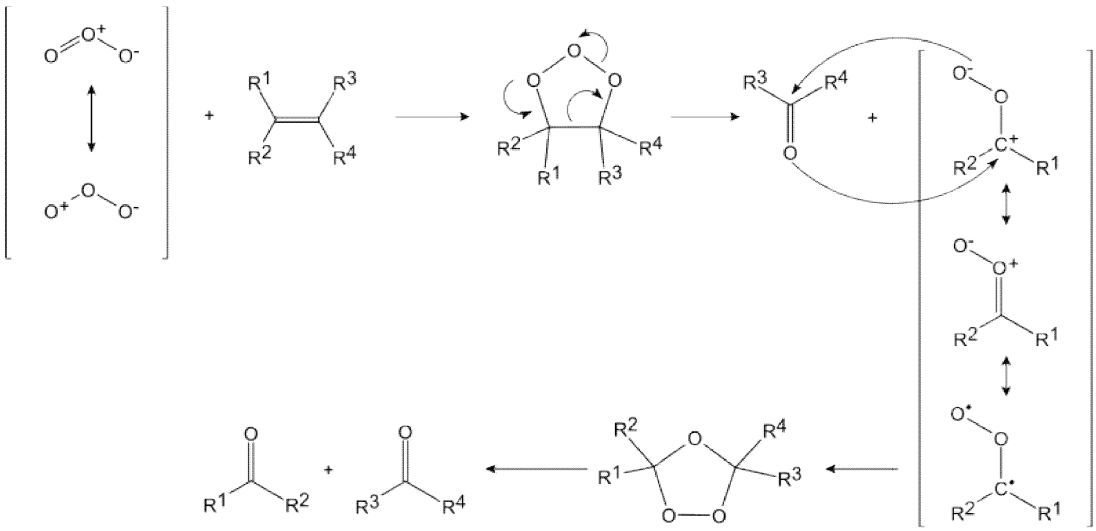


Figure I-3 *: schéma représentant le mécanisme réactionnel admis a été proposé par Rudolf Criegeeen 1953* ***[chemie 1975]***

b). Vois indirecte :

Les radicaux sont entités instables qui a l'aptitude d'être associer avec d'autres molécules en cherchant la saturation des orbites en électrons.

L'action des radicaux hydroxydes sur la molécule d'ozone se passe en trois étapes différentes : l'initiation, la propagation et la terminaison.

L'initiation :

La réaction entre l'ion hydroxyde et l'ozone conduit à la formation d'un anion $O_2^{\cdot-}$ superoxyde et d'un radical hydroperoxyle $HO_2^{\cdot}$.

$$O_3 + OH^- \longrightarrow O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot} \qquad k_1 = 70\ M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.11)}$$

Le radical hydroperoxyle est en équilibre acido-basique avec l'anion superoxyde

$$HO_2^{\cdot} \longleftrightarrow O_2^{\cdot-} + H^+ \quad pKa = 4{,}8 \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.12)}$$

Etape de propagation :

L'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ réagit alors avec l'ozone pour former un anion ozonide (O_3^-).Cela compose immédiatement via l'hydrogène oxyde $HO_2^{\cdot}$ à un radical $OH^{\cdot}$.

$$O_3 + O_2^{\cdot-} \longrightarrow O_3^{\cdot-} + O_2 \qquad k_2 = 1{,}6\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.13)}$$

$$HO_3 \longleftrightarrow O_3^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad pKa = 6{,}2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.14)}$$

$$HO_3^{\cdot} \longrightarrow OH^{\cdot} + O_2 \qquad k_3 = 1{,}1\times10^{5}\ M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.15)}$$

L'$OH^{\cdot}$ peut réagit avec l'ozone de la manière suivante

$$OH + O_3 \longrightarrow HO_4^{\cdot} \qquad k_4 = 2{,}0\times10^{9} M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.16)}$$

$$HO_4^{\cdot} \longrightarrow O_2 + HO_2 \qquad k_5 = 2{,}8\times10^{4} M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.17)}$$

Molécule organique R, peut également agir comme promoteurs, certains d'entre eux contiennent des groupe fonctionnels qui réagissant avec $OH^{\cdot}$ et forment des radicaux organiques $R^{\cdot}$.

$$H_2R + OH^{\cdot} \longrightarrow HR^{\cdot} + H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I.18)}$$

<u>Etape de terminaison</u>

Certaines substances organiques et inorganiques réagissent avec $OH^{\cdot}$ pour former des radicaux superoxydes $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$. Ces inhibiteurs (ou piégeurs) mettent généralement fin à la réaction en chaine et inhibent la dégradation de l'ozone.

$$OH^{\cdot} + CO_3^{2-} \longrightarrow OH^{-} + CO_3 \qquad k_6 = 4{,}2\times10^{8}\ M^{-1}.s^{-1} \ldots \textbf{(I.19)}$$

$$OH^{\cdot} + HCO_3^{-} \longrightarrow OH^{-} + HCO_3^{\cdot} \qquad k_7 = 1{,}5\times10^{7} M^{-1}.s^{-1} \ldots\ldots \textbf{(I.20)}$$

[Dr.Christiane Gottschalk 2010]

Une étude comparative entre les deux vois montre que les réactions directes avec l'ozone sont très sélectives et approximativement lentes (de l'ordre d'une minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. **[HAMMAMI 2008]**

I.3.3.2.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

I.3.3.2.1 Généralités

A la fin de XIXe siècle, Fenton décrit que le fer ferreux préférait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, par la suite, des travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substance organique. Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'agent oxydant de la « réaction de Fenton » **[Redha 2011]**

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + H_2O \text{.....} \textbf{(I.21)}$$

Le fer ferrique généré peut ensuite réagit avec le H_2O_2 pour régénérer le fer ferreux

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \text{.....} \textbf{(I.22)}$$

Cette seconde réaction est cinétiquement mois rapide que la première en générant une espèce radicalaire moins puissante que les $HO^{\cdot}$. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde de fer (III), $Fe(OOH)^{2+}$, en milieu très acide alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a la tendance de s'hydrolyser. **[FLOOTRON 2004]**

Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont :

- Des réactifs simples à utiliser avec des produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux, et hydroxydes de fer ferrique) qui ne portent aucun danger pour l'environnement.
- Le catalyseur utilisé dans le procédé Fenton est non régénérable et nécessite la précision lors de la prise du Fer ou du peroxyde d'hydrogène. **[Trabelsi 2014]**
- L'application de cette technique de traitement necessite le travail sous un pH acide.

I.3.3.2.2.Mécanisme réactionnel d'élimination des colorants azoïques par le procédé Fenton

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison de Fe(II) et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif de Fenton ($Fe^{2+}+H_2O_2$) est une source des radicaux hydroxyles.

Le mécanisme proposé par Haber et Weiss admet comme 1ère étape, l'action du Fe(II) sur le peroxyde d'hydrogène :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \quad k=55\ M^{-1}.\ s^{-1} \text{.....} \textbf{(I.23)}$$

Pour mieux expliquer ce mécanisme ; Barb et Coll ont proposé une séquence de réaction

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + H_2O$…… **(I.24)**

$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{-}$……**(I.25)**

$H_2O_2 + HO^{\cdot} \longrightarrow HO_2^{\cdot} + O_2 + H_2O$……..**(I.26)**

$H_2O_2 + HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O + O_2 + HO^{\cdot}$ ……..**(I.27)**

$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-} \xrightarrow{H^+} H_2O_2$……..**(I.28)**

$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$.....**(I.29)**

$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+$.....**(I.30)** **[S. BELAIDI 2008]**

Le réactif de Fenton est un agent oxydant très puissant pour les contaminations organiques car il produit un radical hydroxyle ayant un grand potentiel de 2,8eV.

$RHX + HO^{\cdot} \longrightarrow X^{\cdot}$ + produits d'oxydation ($CO_2 + H_2O$)…….. **(I.31)**

[Tien Setyaningtyas 2019]

I.3.3.2.3.Facteurs influençant l'efficacité de procédé Fenton

L'efficacité de Fenton dépond de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés dans plusieurs travaux scientifiques, dont les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+}, la concentration de H_2O_2, la concentration initiale des polluants et la température. **[HAMMAMI 2008]**

a). Effet de la concentration en fer :

Dans les conditions standards (pH=3 et une concentration en fer dissous inferieur ou égale à 1mM), les études montrent que l'augmentation de la concentration en fer conduit toujours à une augmentation de vitesse de réaction. Cependant, cette augmentation peut être défavorable en dépassant la valeur limite de [Fe^{2+}]. Les réactions de Fenton et du like-Fenton se produisent entre le peroxyde d'hydrogène et le Fe^{2+} ou Fe^{3+} et conduise à la production des radicaux hydroxyles hautement réactif qui attaquent et détruisent les molécules organiques. **[VELICHKOVA 2014]**

b).L'effet de la concentration de H_2O_2 :

La concentration initiale de H_2O_2 joue un rôle important dans le processus de Fenton. L'oxydation des colorants par le procédé Fenton est réalisée par l'action des $HO^{\cdot}$ qui sont directement produits de la réaction entre le H_2O_2 et les ions de Fe^{2+}. **[Saeedeh Hashemia2012]** Tout le fer ferreux est rapidement oxydé, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène. En suite, la décomposition de H_2O_2peut être causée par le fer ferrique généré selon la réaction suivant :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+ \quad \textbf{(I.32)}$$

Il contribue donc à un renouvellement partiel du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est plus lente que la réaction Fenton. **[A.L.BARROS 2006]**

c).L'effet de pH :

Le pH influe directement sur la spéciation du fer et sous un intervalle de 2,8 à 4,5 ; on trouve le fer sous forme de Fe^{2+}. La présence de ces ions est indispensable dans ce procédé, comme catalyseur pour la décomposition de H_2O_2 pour produire les radicaux hydroxyles.

La dégradation optimale d'une telle substance est obtenue aux alentours d'un pH est égale à 3 en appliquant le procédé Fenton, avec peu d'intermédiaires qui se forment puis se dégradent en fin du processus. **[M.A 1999]**

d). Effet de la température :

L'effet de la température sur la réaction de Fenton n'est pas significatif.**[Rivas.J.F 2001]** à des valeurs de T qui dépassent les 60°C, la décomposition du H_2O_2 en oxygène et en eau est favorable, mais en général cette température est loin d'être atteindre lors de l'application de ce procédé.**[Khamaruddin P.F 2011]**

e). Effet de la concentration du polluant :

Généralement, une augmentation de la concentration initiale du polluant provoque une diminution du rendement de la dégradation, ça peut être dû à l'insuffisance du temps du traitement sinon à l'amélioration des conditions de travail selon la quantité de la matière à détruire. **[Saeedeh Hashemian 2012]**

I.3.4.Procédés photochimiques

I.3.4.1. Photodissociation directe

I.3.4.1.1. Généralités

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation sous l'irradiation UV (ʎ< 250). Le chois de ces valeurs de λ et évidemment d'une énergie très importante sert à détruire la matière en produisant des entités radicalaires bien sûr en présence de dioxygène in situ, selon les équations suivantes **[Radia 2007]** :

$$R + h\upsilon \rightarrow R^{\bullet} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I-33)}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R^{+\bullet} + O_2^{-} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I-34)}$$

$$R^{+\bullet} \rightarrow \text{produits} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(I-35)}$$

Le traitement des polluants organiques par l'irradiation UV a été abandonné pour des principales raisons tels que : les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance.**[BOUANIMBA 2014]**

I.3.4.1.2.Dégradation des colorants azoïques par le procédé UV

La majorité des colorants (plus de 50%) y compris ceux qui comportent des groupements azoïques -N=N- sont sélectivement transformés en N_2 comme ils peuvent se convertir en NH^{4+} pour donner un isomère hydrazone (figure I-4). **[S.Lacombe et al, 2007]**

La photolyse directe UV (ʎ= 254 nm) des colorants azoïques est très difficile à cause de leur absorbance dans le visible. Pour augmenter son efficacité, il faut la coupler avec d'autre techniques ou à utiliser d'autres procédés. **[OUALID 2005]**

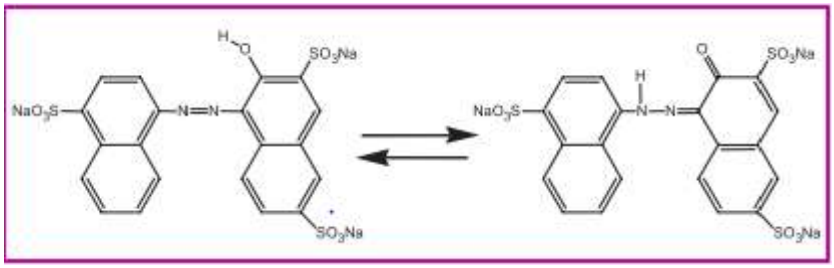


Figure I-4 *:Interconversionazo/hydrazo dans le cas de l'amarante.*

I.3.4.2.Photocatalyse

I.3.4.2.1.Introduction

La photocatalyse, bien sûr c'est la présence des deux choses à la fois les photons (irradiation) et le catalyseur. Elle peut être homogène ou hétérogène, c'est selon l'état des entités présentes et leurs formes c'est-à-dire, si on parle d'un agent oxydant de peroxyde d'hydrogène avec le catalyseur du fer ferreux, on voudra dire qu'il s'agit d'un traitement d'une solution homogène monophasique où la récupération de cette substance activant est impossible par contre dans le deuxième type la régénération du semiconducteur est faisable en fin du travail. **[Rosset 2017][MOHAMED 2011**

I.3.4.2.2.Photocatalyse homogène

I.3.4.2.2.1. Généralités

La dégradation des polluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques, ce qui nécessite une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute ou faible pression de mercure) ou naturelle provenant des rayonnements solaires. La plupart des méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante. **[Phousongphouang 2003]**

a). <u>Photolyse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2/UV :</u>

La photolyse du peroxyde d'hydrogène conduit à une coupure homolytique de la liaison (O-O) et par conséquence, à la formation de deux radicaux hydroxyles selon le mécanisme suivant :

Initiation $H_2O + h\upsilon \longrightarrow 2OH^{\cdot}$ …….. **(I-36)**

Propagation $H_2O_2 + {}^{\cdot}OH \longrightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$ $k=2,7\times10^{7}\ M^{-1}.s^{-1}$...**(I-37)**

$H_2O_2 + HO_2^{\cdot} \longrightarrow OH + H_2O + O_2$……..**(I-38)**

$OH + HO_2^{-} \longrightarrow HO_2^{\cdot} + OH^{-}$ $k=7,5\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$……..**(I-39)**

Termination $2HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ $k=8,3\times10^{5}\ M^{-1}.\ s^{-1}$……**(I-40)**

${}^{\cdot}OH + HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O + O_2$ $k=7,1\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$……**(I-41)**

$2OH \longrightarrow H_2O_2$ $k=5,3\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$……**(I-42)** **[François Zaviska 2009]**

b).Photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) :

Le couplage entre l'irradiation UV et le procédé Fenton, s'appelle le système photo-Fenton.Ces rayonnements (λ< 300 nm) dans le procédé ($F^{+2}/H_2O_2/UV$) stimule la production de radicaux hydroxyles. **[FLOOTRON 2004]**

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250< λ<400 nm, nettement, mieux que l'ion Fe^{3+}. La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des $HO^{\cdot}$ Supplémentaires d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+}, d'autre part :

$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \text{.....} \textbf{(I-43)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \longleftrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\cdot} \text{.....} \textbf{(I-44)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe(OH)^{2+} + HO^{\cdot} \text{.....} \textbf{(I-45)[Edelahi. 2004]}$$

I.3.4.2.3.Photocatalyse hétérogène

I.3.4.2.3.1.Généralités

En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface de catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits.**[Derradji 2012]**

La photo-catalyse c'est la technologie la plus utilisée actuellement dans le domaine des traitements des eaux à cause de son efficacité à dégrader plusieurs produits inorganiques et organiques en phase liquide et gazeuse. Une diversité des photo-catalyseurs qu'on peut les trouver ou appliquer dans cette technologie comme : TiO_2, ZnO, CeO_2, ZrO_2, etc..**[Trabelsi 2014]**mais le TiO_2 reste toujours le semi-conducteur le plus commun en photocatalyse, car il présent une stabilité photochimique et une activité photo-catalytique dans un large domaine de pH.**[CHENINI s.d.]**

I.3.4.2.3.2.Principe de la photo catalyse hétérogène

Le principe de la photo catalyse hétérogène est basé sur l'excitation des électrons à la surface de semi-conducteur par les photons $h\upsilon$:

$$TiO_2 + h\upsilon \longrightarrow e^- + h^+ \quad (\lambda < 385nm) \text{.....} \textbf{(I-46)}$$

Pour une valeur d'énergie supérieure à celle de l'activation (ΔE) du semi-conducteur une excitation aura lieu à la surface de ce photo-catalyseur en générant des trous positifs (h^+) dans les couches de valence qui sont le résultat évident d'une libération des électrons (e^-) vers la bande de conduction.**[Nam. S 2001**

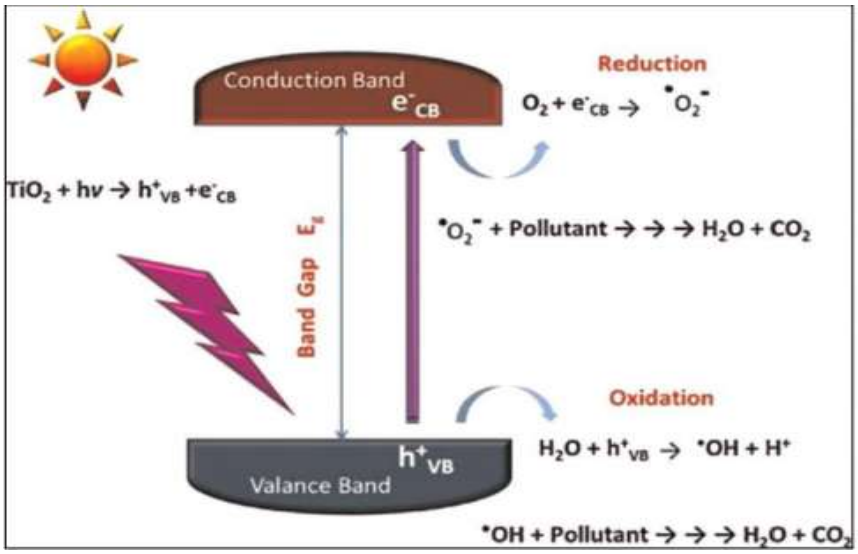


Figure I-5:*Schéma décrivant le mécanisme de la photocatalyse hétérogène* ***[Achouri 2016***

I.3.4.2.3.3.La cinétique de dégradation des colorants azoïques par la photocatalyse hétérogène

Les procédés photo-catalytiques sont très efficaces pour la dégradation des colorants mono-azoïques, mais à condition, qu'ils doivent être mis en contact avec de l'eau c'est-à-dire sous forme des solutions aqueuses.

Généralement, la cinétique de la dégradation de ces polluants suit un modèle du pseudo-premier ordre à titre d'exemple : la photo-élimination du MO, RC et DB_{38} en présence des nanoparticules de ZnO possède une loi de vitesse exprimée sous la forme suivante :

$$\mathbf{lnCt = C_o e^{¼kt}} \text{ … … … … … ….}\mathbf{(I\text{-}47)}$$

$\mathbf{C_t}$ et $\mathbf{C_0}$ **:** sont des concentrations (mg/L)

k : Constante de vitesse d'oxydation. **[Xiaoqing Chen 2017]**

I.3.4.3.Photocatalyse sous l'irradiation solaire

I.3.4.3.1. Généralités

L'irradiation solaire est une source d'énergie et des UV gratuite et inépuisable, qu'on peut l'utiliser dans le domaine de la photocatalyse. **[ATHEBA 2009]**

Donc, pour des raisons économiques et environnementales, c'est très important d'exploiter dans ce domaine en développant les semi-conducteurs excités par les UV naturelles et même d'utiliser ceux qui ont une réponse avec cette irradiation comme le TiO_2 et l'hématite, etc.. **[Chekem 2017]**

Le principe de la photocatalyse solaire avec ses deux types homogène ou hétérogène reste toujours le même qu'un procédé à base des UV artificielles, en changeant juste la source de cette radiations et en choisissant le bon semi-conducteur approprié.**[Souâd 2011][H s.d.]**

I.4.Conclusion

Ce chapitre bibliographique montre d'une part, les colorants synthétiques (azoïques) sont des polluants organiques utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine chimique papeterie, automobile, textile…etc).Les rejets chargés de ces colorants posent un problème esthétique avec des problèmes sanitaires car la plupart de ces colorants est toxique, et d'autre part, les POA se révèlent de bons candidats pour éliminer cette pollution.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1.Introduction

Ce chapitre comporte dans ses parties les différents produits chimiques et le matériel utilisés, ainsi que les méthodes d'analyse appliquées lors de l'étude de la dégradation du rouge congo par des procédés d'oxydation avancée.

II.2.Produits chimiques et matériel utilisé

II.2.1.Produits chimiques

Les différents produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

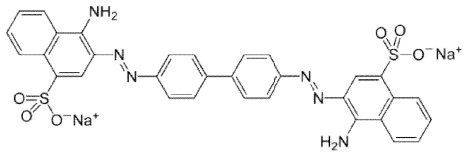
Tableau II-1 *: Produits chimiques utilisés.*

Produit	Fournisseur	Qualité
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	Prochima	30%
Sulfate de Fer ferreux, sept fois hydraté $FeSO_4$-$7H_2O$	Acros	99%
Rouge Congo $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	Sigma aldrich	99%
Acide citrique $C_6H_8O_7$	Aldrich	98%
Dioxyde de Titane (anatase) TiO_2	Riedel– de Haën	99-100%
Formaldéhyde CH_2O	Biochem	37-41%
Oxyde d'antimoine Sb_2O_3	Biochem	99%

II.2.2.Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo

Quelques caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-2 *: Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.*

Nom	Rouge Congo (acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique)
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Structure chimique	
État physique	Solide
Couleur	Brun rouge
Masse molaire (g/mol)	696 ,663
Solubilité dans l'eau à T ≈ 20 °C ($g.L^{-1}$)	25
pKa	4,0
Volatilité	Faible

II.2.3. Propriétés physico-chimiques du trioxyde antimoine

Le trioxyde d'antimoine est un semi-conducteur binaire, constitué de trois molécules d'oxygène et deux molécules d'antimoine.

Le tableau suivant présente des propriétés physico-chimiques du trioxyde antimoine

Tableau II-3 : *Propriétés physico-chimiques du trioxyde d'antimoine.*

Nom	Oxyde d'antimoine(III), oxyde antimoniaux, sesquioxyde d'antimoine trioxyde d'antimoine
Formule brute	Sb_2O_3
Structure chimique	
Etat physique	Poudre blanche inodore
Masse molaire (g/mol)	291,518
Point de fusion (C°)	656
Point d'ébullition (C°)	1425
Masse volumique (g\cm^3)	5,2 (sénarmontite), 5,67(valentinites)
Solubilité dans l'eau à 30°C (g/L)	14
Pression de vapeur saturante (mm Hg) à 574°C	1
Système cristallin	cubique, orthorhombique

II.2.4.Appareillage analytique

II.2.4.1.Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. Le dosage des solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = log\ (I_0\ /\ I) = \varepsilon.\lambda.C \text{.....} \textbf{(II.1)}$$

Avec:

A : absorbance sans unité

I_0 : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : Intensité lumineuse transmise

ε : Coefficient d'extinction molaire (qui dépend de la longueur d'onde)

λ : longueur du trajet otique (en nm)

C : Concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction).

Figure II-1 *: Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.*

II.2.4.2. Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode en verre combinée (HANNA Hi 8521). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH des solutions étudiées, on utilise soit :

*Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) ou;
*Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1N).

II.2.4.3.Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 10000 et 100 cm^{-1} sont absorbées par une molécule organique, en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette absorption est également quantifiée, mais le spectre de vibration apparaît sous forme de bandes, plutôt que sous forme de raies parce qu'une variation unique du niveau de vibration s'accompagne d'une série de variation d'énergie rationnelle. En pratique, on exploite ces bandes rotato-vibratoires, particulièrement celles comprises entre 4000 et 400 cm^{-1}. La fréquence, ou la longueur d'onde, d'absorption dépend des masses relatives des atomes, de la constante de force des liaisons ainsi que de la géométrie des atomes. La position des bandes dans un spectre IR est présentée en unité de nombre d'ondes (ν), qui est l'inverse du centimètre (cm^{-1}) ; elle est proportionnelle à l'énergie de vibration **[B. A. CHAOUCHE 2011]**

*Préparation de notre échantillon

L'échantillon à analyser, sous forme d'une poudre, est mélangé avec un excès de KBr c'est environ 0,002 /1 g de bromure de potassium puis broyé pour bien former une pastille à l'aide d'un compresseur manuel avant d'être analyser.

Figure II-2 *:L'appareil d'Infra-Rouge.*

II.2.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits

amorphes (verres...) des produits cristallisés. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg. **[Gaffour 2016]**

$$n\lambda = 2dhkl\,\sin\theta \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II.2)$$

D'où

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

dhkl : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (A°),

θ : Angle de diffraction (°).

Figure II-3 *: Diffractomètre DRX.*

II.2.5. Dispositifs expérimentaux

a)-Montage utilisé lors de l'application du procédé Fenton

Les expériences sont réalisées dans un Bécher de 500mL, recouvert d'un film d'aluminium pour se protéger des rayonnements UV émis. Le volume de la solution aqueuse du rouge-congo est de 300 mL, à la quelle une masse bien déterminée du Fer ferreux est ajoutée. Le chronomètre doit être déclenché au temps d'ajout du peroxyde d'hydrogène H_2O_2.

Le suivi cinétique de la dégradation du RC est effectué en mesurant l'absorbance des différentes prises d'essaie prélevées au cours du traitement.

b)-Montage utilisé pour les traitements photo-chimiques (sous irradiations artificielles)

Le dispositif utilisé dans les traitements photochimiques (UV, UV/H_2O_2, UV/ Fenton, UV/COSb) est récipient qui contient 300mL de la solution du rouge congo, soumis à

une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique et exposé à l'irradiation UV émettent d'une lampe UV (6Watts, 254-365 nm) horizontale selon la figure ci-dessous.

Les prélèvements sont effectués aux différents temps de la réaction à l'aide d'une seringue, à condition que chaque échantillon pris doive être filtré avant d'être analysé.

Figure II-4 : *Montage utilisé pour les traitements photochimiques (UV artificiel).*

c- Montage utilisé pour les traitements photochimiques naturels

Le montage utilisé dans ce cas là reste toujours le même, en exposant notre réacteur à l'irradiation solaire.

II.3.Synthèse et caractérisation d'un nouveau catalyseur (COSb)

II.3.1.La synthèse de COSb

Cette synthèse rentre dans le domaine de la réutilisation des déchets ménagers et alimentaires en produisant des supports catalytiques, dont l'objectif d'améliorer l'efficacité des photo-catalyseurs et d'augmenter ses caractéristiques physico-chimiques, optiques et cristallins.

a).Mode opératoire

20g de coquilles des œufs et 2g d'acide citrique est dispersée dans 200mL d'eau distillée sous une agitation continue pendant 2 heures. Par la suite, 30mL de formaldéhyde est ajouté au mélange précédant en continuant d'agiter encore fois pendant 6 h. Des opérations successives de filtration et de lavage, plusieurs fois, avec de l'eau distillée sont effectuées avant d'introduire une solution aqueuse au semi-conducteur, qui contient 1g de Sb_2O_3dissout dans 200mL d'eau distillée, soumis toujours à une agitation de 2 h. L'ajout de 10 mL

polyéthylène est nécessaire avant la filtration puis le séchage dans un four à moufle (modèle Nabertherm) à 400-500 C° pendant 4 h.

II.3.2.Caractérisation de COSb

La caractérisation était faite en utilisant les deux appareils d'IR et de DRX.

Résultats

Et

Discussions

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la dégradation du colorant rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée (H_2O_2/UV, UV/Fe^{2+}/H_2O_2, UV/COSb) accompagnés de leurs interprétations.

III.2.Préparation des solutions

Après avoir déterminé la bande maximale λ_{max} du Rouge congo qui est égale à 497nm (à l'aide d'un spectrophotomètre), une mesure des absorbances d'une série des solutions de ce colorant à différentes concentrations est effectuée. Les résultats trouvés permettent de tracer une courbe appelée d'étalonnage afin de vérifier sa linéarité et l'obtention d'une droite qui vérifie la loi de Beer-Lambert et par conséquence, elle va nous faciliter les calculs des taux de dégradation.

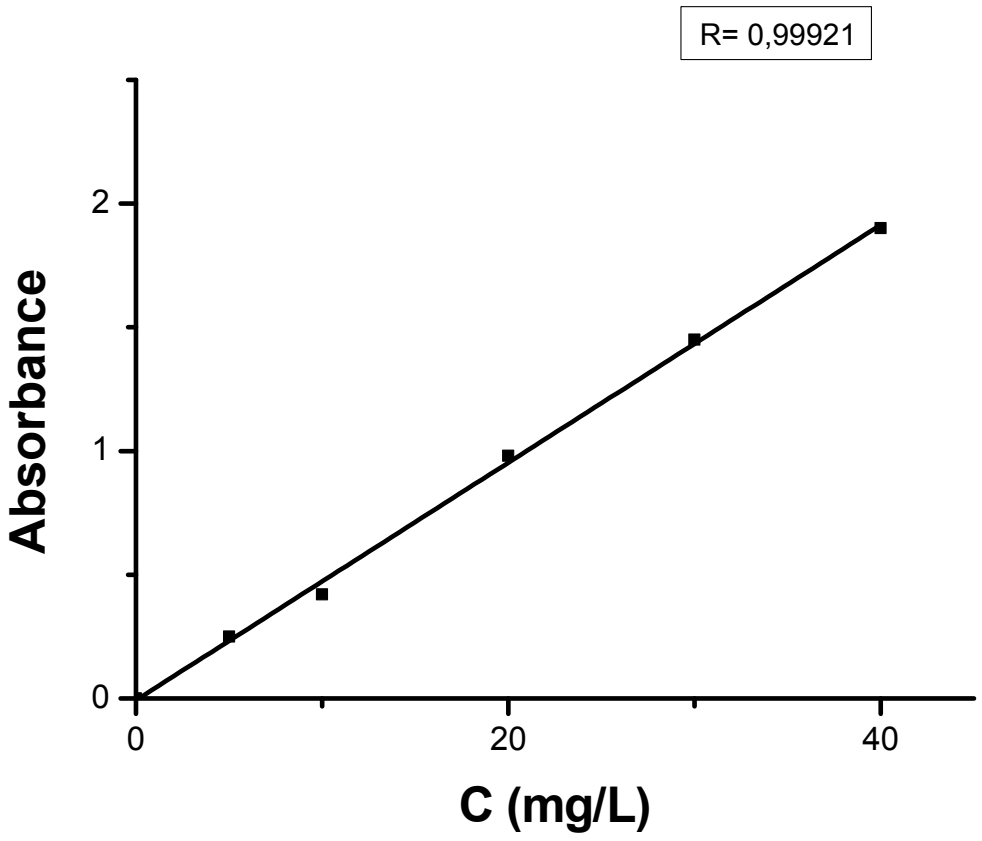


Figure III.1 *: la courbe d'étalonnage de Rouge congo.*

L'obtention d'une droite (A= $\varepsilon l C$ = aC) de pente a (constante) et d'ordonnées à l'origine (0,0), nous permit de dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans notre étude pour des

faibles teneurs en chromophore (C≤ 40mg/L), ce qui permet de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

à t =0, $\mathbf{A_0 = \varepsilon.l.C_0}$……**(III.1)**

au temps t : $\mathbf{A = \varepsilon.l.C}$…….**(III.2)**

En faisant le rapport **(2)/(1)** on obtient :

$$\mathbf{A/A_0 = C/C_0} \text{.....} \mathbf{(III.3)}$$

$\mathbf{C/C_0}$: représente le pourcentage de Rouge Congo dégradé.

III.3.Dégradation du Rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée

III.3.1.Photodégradation par le procédé (UV/H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant propre et non toxique, pour ce là les chercheurs ont y utilisés dans quelques processus réactionnels d'oxydation à titre d'exemple la photolyse.**[Redha 2011]**

Le procédé UV/H_2O_2se base sur l'absorption des photons UV par le peroxyde d'hydrogène en créant une rupture homolytique de la liaison O-O qui engendre la formation de deux radicaux hydroxyles selon l'équation suivante **[Cédat 2016] :**

$$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2OH^{\cdot} \text{……..} \mathbf{(III.3)}$$

III.3.1.1. Effet de [RC]

La concentration initiale du colorant influe directement sur le rendement du traitement. L'étude de la photolyse de rouge Congo est effectuée en variant la concentration du RC de 10 à 40 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-2.

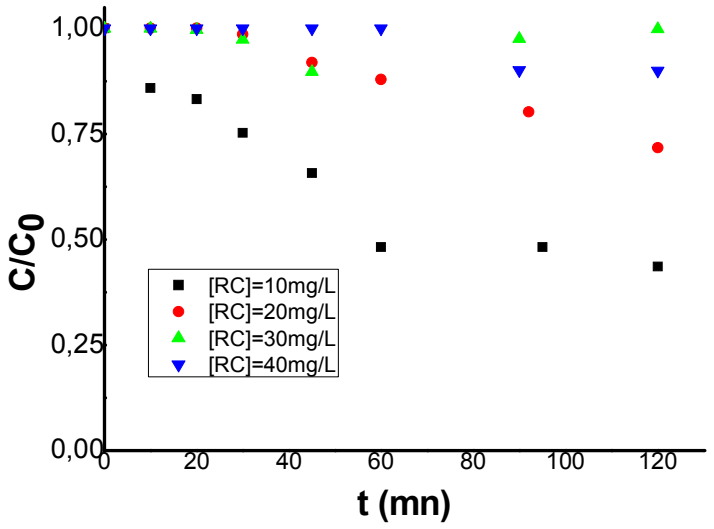


Figure III-2 : *Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; pH=6, R=32.*

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la concentration du colorant a pour une diminution du rendement de la dégradation ceci peut être expliqué par l'insuffisance du temps du traitement pour des teneurs élevées en RC. Donc, il est mieux de changer les conditions de travail en fournissant plus des radicaux hydroxyles dans le cas des [RC] qui dépasse les 10 mg/L [**SALAH 2010].**

III.3.1.2.Effet de R (H_2O_2/[RC])

Selon la figure III-3, les résultats de la dégradation du colorant rouge Congo par le procédé (H_2O_2/UV) montrent qu'aux différentes valeurs du rapport R (Agent oxydant/Polluant) de 16à 64, le rendement de la dégradation dépasse la moitié pour un R=32et pratiquement, il est nul en travaillant avec les deux autres R (R=16 et R=64).

On peut expliquer ces résultats par l'insuffisance des radicaux hydroxyles en travaillant avec la moitié de la teneur limite de R. En outre, un excès des radicaux hydroxyles a des conséquences défavorables sur l'efficacité de ce procédé puisque il engendre des réactions radicalaires au lieu d'avoir une transformation de la photolyse.

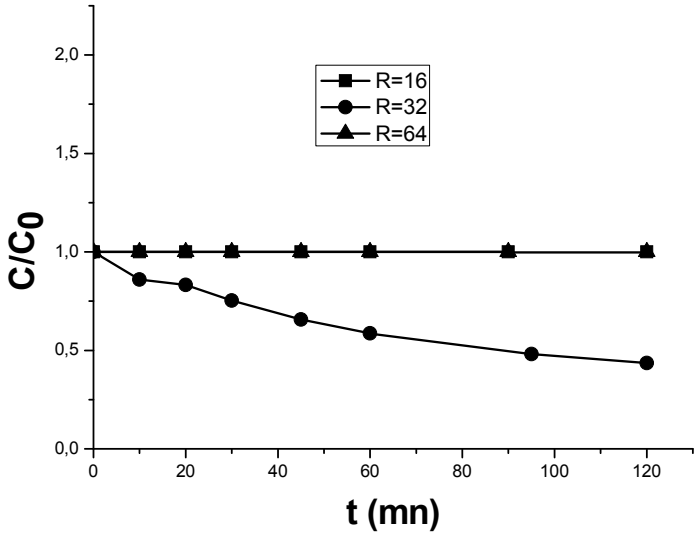


Figure III-3 : *Effet du rapport R sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; pH=6, [RC]=10mg/L.*

III.3.1.3.Effet de pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée. Pour étudier son effet sur l'efficacité de ce procédé, nous avons appliqué le même travail d'élimination du RC, en variant les valeurs de pH de 3 à10.

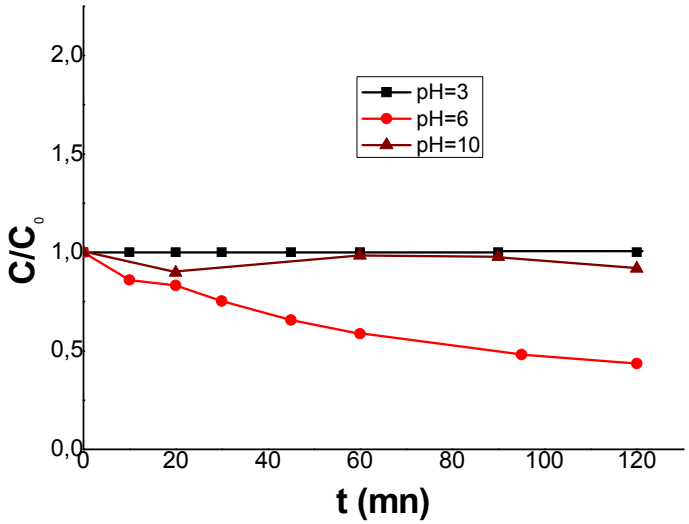


Figure III-4 : *Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/H_2O_2 ; R=32, [RC]=10mg/L.*

La figure III-5 présente les résultats de cette étude. Il est clair que le maximum de décoloration est obtenu à un pH égal à 6 (pH de milieu). Cependant, on travaille, sous un pH=10 le rendement de la dégradation diminue ; c'est le résultat évident de travailler dans un milieu alcalin qui favorise majoritairement l'association des radicaux hydroxyles en réengendrant plus du H_2O_2 dans la solution traitée. **[S¸ ermin Gül 2009]**

III.3.2.Dégradation du rouge-congo par le procédé Fenton

Le procédé Fenton se base sur l'oxydation d'un substrat par un agent oxydant très puissant, qui est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en présence des ions ferreux jouant le rôle de catalyseur. L'oxydation des ions Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux

HO˙. **[Amel 2019].**

L'effecacité de ce procédé dépond de nombreux paramétres tels que la concentration initiale du polluant organique, la quantité initiale des ions ferreux et le volume de peroxyde d'hydrogène, ainsi que le pH et la Température…etc.

III.3.2.1.Effet de concentration initiale en ions de Fe (II)

La figure suivante présente la cinétique de la décoloration de rouge Congo pour différentes concentationsen Fe(II), sans varier les autres paramètres :un rapport de H_2O_2/ [RC] ui est égale à 64, une concentration du colorant ui vaut 20mg/L et un pH=3.

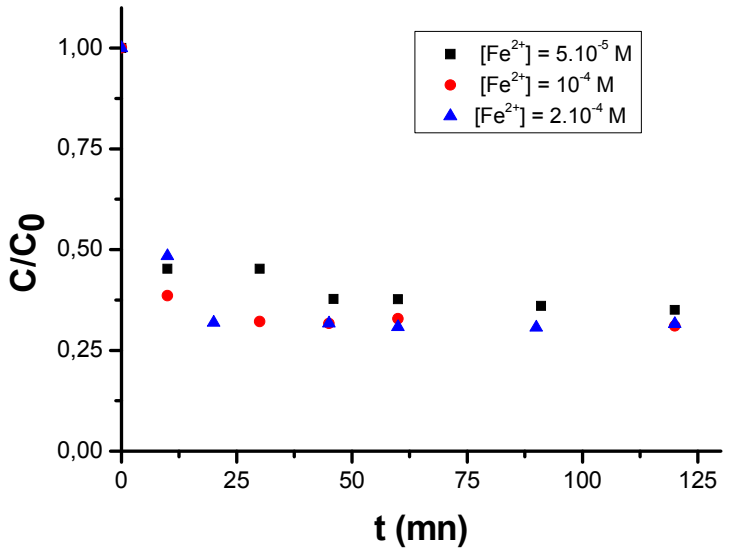


Figure III-5 : Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton ; [RC]= 20mg/L, pH=3, R=64

Les résultats dela figure ci-dessus, montre que la vitesse d'oxydation augmante avec l'augmentation de la concentration en ions ferreux pour une durée de traitement qui ne dépasse pas une heure. Au-delà de 60mn, le taux de décoloration reste constant pour n'imorte quelle valeur de t qui indique la présence d'un agent d'empêchement. Ce bloquage peut être dû à la consommation des radicaux hydroxyles et la formation d'un pricipité de $Fe(OH)_3$.

III.3.2.2.Effet du rapport R ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$)

La concentration initiale en H_2O_2 influe sur l'efficacité de la dégradation du polluant organique. Pour vérifier cette phrase, une étude cinétique de l'élimination du RC a été réalisée en variant les rapports R de 16 à 64 et en gardant les autres paramètres fixes.

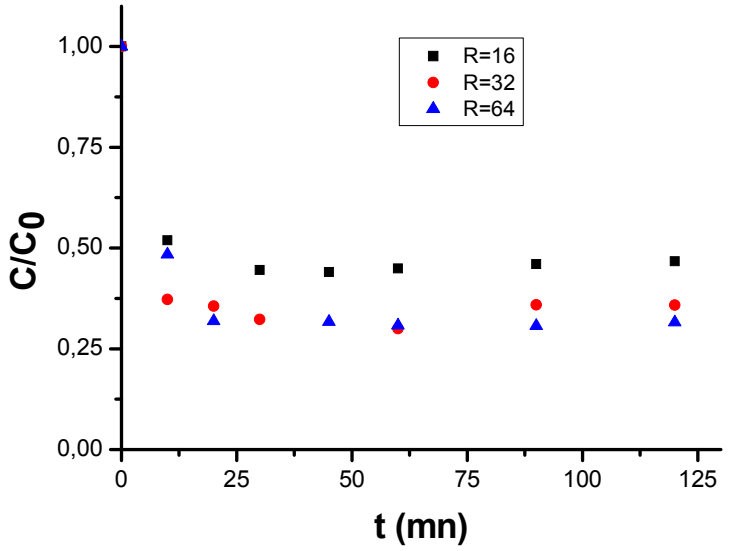


Figure III-6 *: Effet de R sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton ; [RC]= 20mg/L, $[Fe^{2+}] = 2.10^{-4}$ M, pH=3.*

En examinant la figure III-6, on peut dire qu'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une élévation de la quantité des HO dans le milieu étudié et par conséquence il conduit à l'augmentation du rendement de la décoloration (R= 75% pour R=64).

III.3.2.3.Effet de concentration initiale du rouge Congo

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux polluées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce

paramètre sur la décoloration du RC par le procédé Fenton. Nous l'avons fait varier de 10 à 40mg/L en maintenant également les autres paramètres constants.

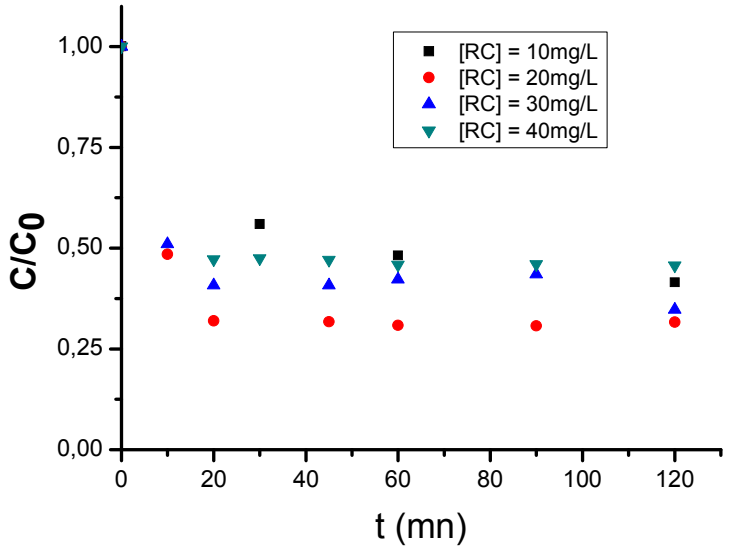


Figure III-7: Effet de [RC] sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton ; R= 64, $[Fe^{2+}] = 2.10^{-4}$ M, pH=3.

Vue la figure III.7, on peut dire que le rendement de la dégradation atteint son maximum de 75% en travaillant avec une concentration du RC de 20mg/L qui dit que cette valeur là est liée aux valeurs optimales de pH, R et de $[Fe^{2+}]$. En augment la quantité du polluant le taux d'élimination ne présente aucune amélioration, ce résultat affirme que la concentration limite dans ce traitement et sous ces conditions opératoires citées préalablement, est de 20mg/L.

III.3.2.4.Effet de pH

L'infleunce de pH sur la dégradation du RC (20mg/L) par le procédé Fenton est étudiée en jouant sur les valeurs de pH de 3 à 4, pour une même concentration de Fe^{2+}qui est égale à 2.10^{-4}M et un R=64.

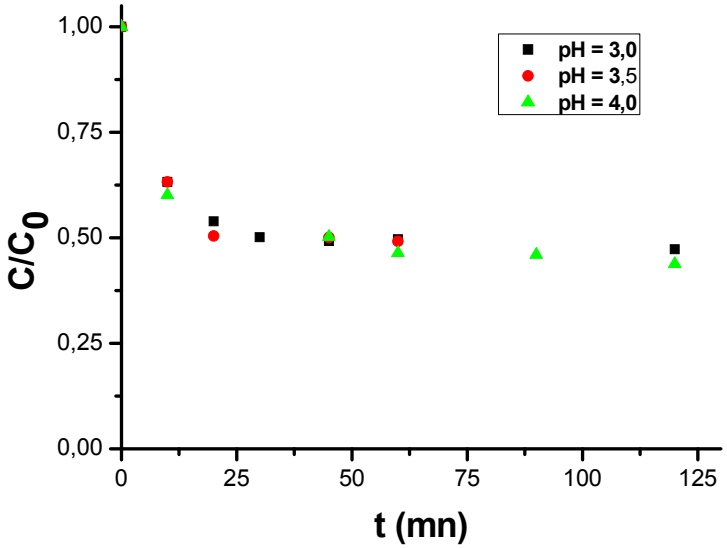


***Figure III-8**: Effet de pH sur la dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton; [RC]= 20mg/L, [Fe^{2+}] = 2.10^{-4} M, R=32.*

Les résultats trouvés sont un peu différentes à celles précédentes mais le principe de l'oxydation reste toujours le même. Ils indiquent qu'une augmentation de pH de 3 à 4 implique une amélioration du rendement de la dégradation mais cette fois ci on doit faire attention au rapport R qui est égale 32 qu'a conduit à l'élimination de 59% du RC.

III.3.3.Dégradation du rouge Congo par le procédé photo-Fenton

L'irradiation UV permet d'améliorer la vitesse d'oxydation pour le procédé Fenton. Cette technique a été appliquée afin de dégrader le rouge congo en déterminant ses conditions optimales.

III.3.3.1.Effet de [RC]

Dans cette partie, la concentration du colorant a été variée de 10 à 40 mg/L en gardant les autres paramètres constants (R=32, pH = 3, [Fe^{2+}]=2×10^{-4}M), dont l'objectif est d'étudier son influence sur la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton (voir la figure suivante).

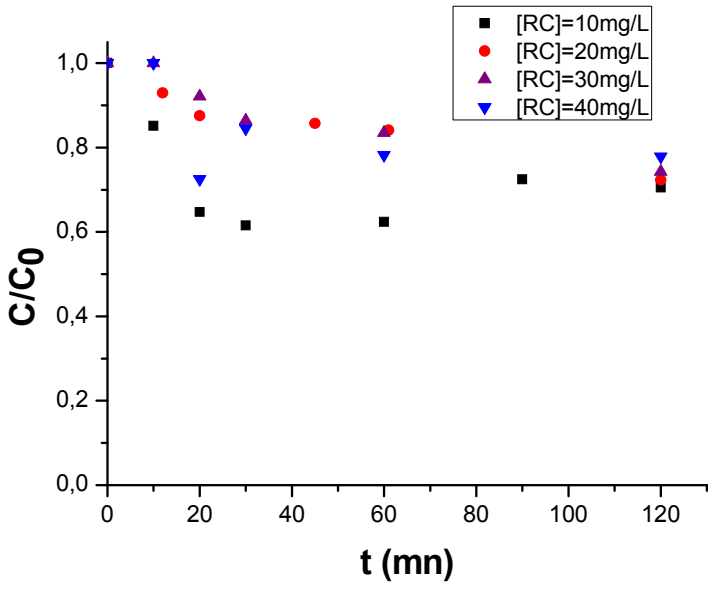


Figure III-9 : *Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, pH = 3, $[Fe^{2+}]=2\times10^{-4}M$.*

D'après ces résultats, on dit que la valeur optimale de ce traitement est de 39% pour une concentration du rouge Congo qui est égale à 10mg/L. Par la suite, un abaissement du taux de la décoloration est le résultat de l'irradiation en augmentant [RC].

C'est évident, dans ce cas là avec des grosses molécules du colorant, d'une quantité importante et d'une teneur précise des radicaux $^{\cdot}OH$ provenant de la photolyse de H_2O_2, de l'eau ou de la réaction de Fenton.

III.3.3.2.Effet de $[Fe^{2+}]$

L'effet de ce paramètre sur l'efficacité de la dégradation du rouge congo par le procédé phot-Fenton a été étudié en variant la concentration du fer ferreux de 5×10^{-5} à 2×10^{-4} M, Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau III.1et présentés dans la figure suivante.

Tableau III-1 *: Les rendements de la photodégradation de RC par le procédé (UV/Fe^{2+}/H_2O_2) en fonction de [Fe^{2+}].*

[Fe^{2+}] (mol/L)	Rendement de dégradation
5×10^{-5}	53%
10^{-4}	34%
2×10^{-4}	39%

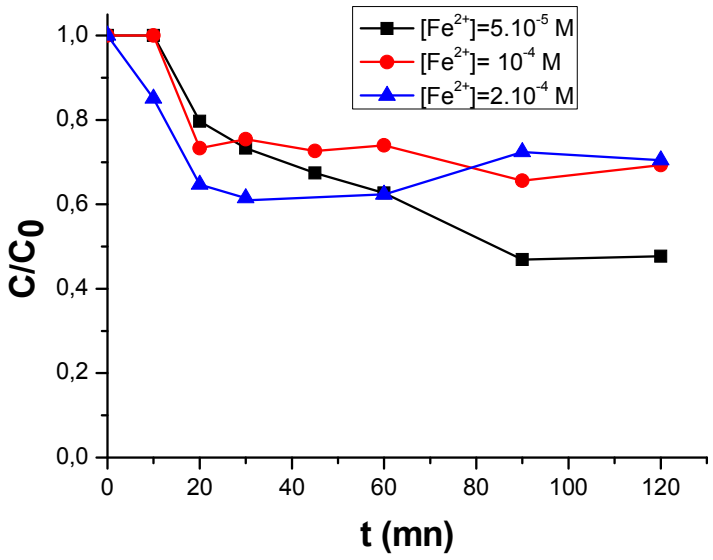


Figure III-10: *Effet de [Fe^{2+}] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, [RC]=10 mg/L, pH=3.*

Les résultats obtenus montrent que la valeur optimale de [Fe^{2+}] est de 5×10^{-5} M pour la quelle un rendement de dégradation de 53% est obtenu après 90 mn.

III.3.3.3.Effet de pH

Le pH reste toujours un paramètre très important dans les POA et plus particulièrement, dans les procédés Fenton et photo-Fenton. Pour vérifier son influence sur la dégradation du rouge Congo par le procédé UV/Fe^{2+}/H_2O_2, une étude cinétique de cette application photocatalytique a été faite en travaillant sous une valeur de pH initial qui varie

de 3 à 4.

Tableau III-2 *: Les rendements de la photodégradation de RC par le procédé UV/Fe^{2+}/H_2O_2 en fonction de pH.*

pH	Rendement de dégradation
3,0	39%
3,5	27%
4,0	14%

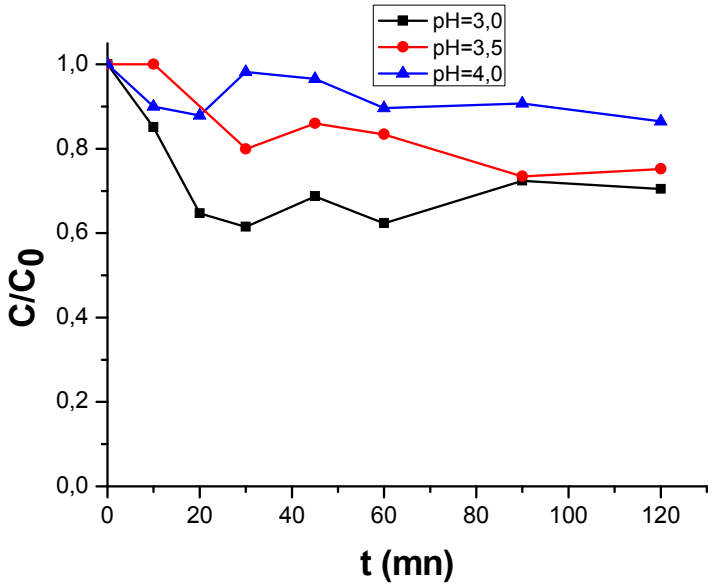


Figure III-11 : *Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; R=32, [RC]=10 mg/L, [Fe^{2+}]=2×10^{-4}M.*

Les résultats obtenus montrent que la vitesse initiale de la réaction varie inversement avec l'augmentation de pH. En outre la valeur de pH optimale dans cette étude est de 3 pour la quelle un taux de dégradation de 39% est obtenu, au bout de 30 mn de l'irradiation. Les fluctuations qui apparaissent clairement dans la figure ci-dessus sont rendues principalement à la formation des précipités de fer, en diminuant le pourcentage des radicaux hydroxyles présents dans le milieu réactionnel.

III.3.3.4.Effet de R ([H_2O_2]/[RC])

L'étude de l'effet du rapport R sur la décoloration du RC par le procédé photo-Fenton a été réalisée. Les résultats de cette approche sont présentés dans le tableau et la figure suivants :

Tableau III-3 *: Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé UV/Fe^{2+}/H_2O_2 en variant le rapport R.*

R ([H_2O_2]/[RC])	Rendement de dégradation
R=16	53%
R=32	53%
R=64	41%

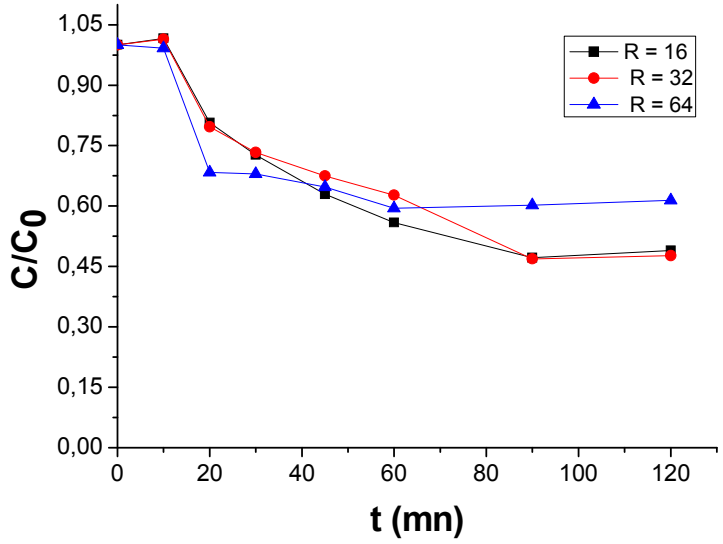


Figure III-12 : *Effet de R sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2; pH=3, [RC]=10 mg/L, [Fe^{2+}]=5×10^{-5}M.*

Ceci peut être expliqué par la substitution des réactions majoritaires qui produisent les $^{\cdot}OH$ par d'autres qui les consomment ou qui ont pour la formation des autres radicaux moins puissants qu'eux.

III.3.4. Dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/COSb

L'application d'un nouveau photocatalyseur synthétisé a été effectuée en faisant une étude paramétrique de la dégradation du RC par le procédé UV/COSb.

III.3.4.1. Effet de la concentration du polluant

Cet effet est étudié en variant la concentration initiale du RC de 10 à 40mg/L, en présence de 0,5g/L de COSb et en travaillant sous un pH de milieu.

***Tableau III-4**: les rendements de la photodégradation de RC par le procédé UV/COSb en fonction de [RC].*

[RC] (mg/L)	Rendement de dégradation
10	21%
20	6%
30	0%
40	0%

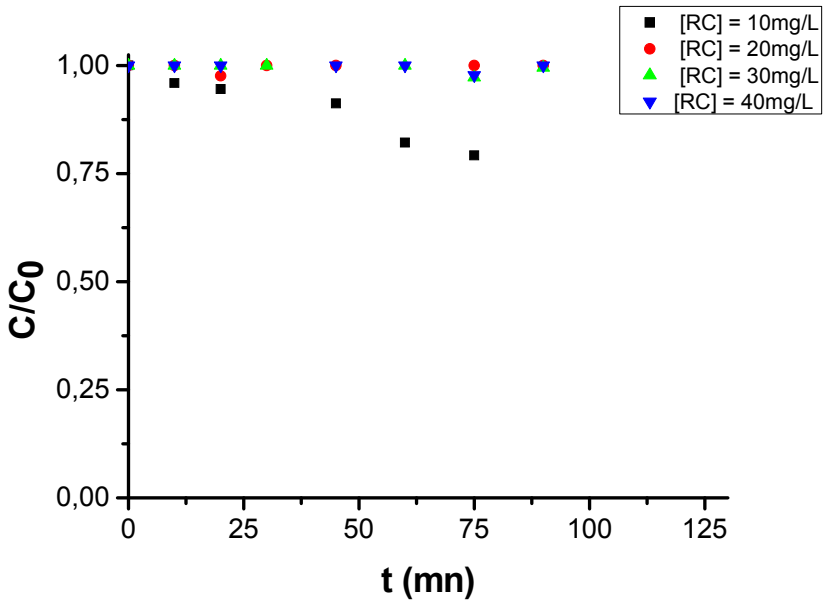


***Figure III-13 :** Effet de [RC] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/[COSb]; pH du milieu=6, [COSb]=0,5 g/L*

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration du colorant implique une diminution du rendement de la décoloration et que la valeur optimale de [RC]=10mg/L.

III.3.4.2.Effet de la concentration du photocatalyseur

La masse du photocatalyseur a son influence sur l'efficacité de la décoloration du RC par ce procédé. De cette raison, on a effectué une étude cinétique sur sa teneur et son importance sur notre application, en variant [COSb] de 0,25g/L à 1g/L.

Le tableau suivant illustre les rendements de la décoloration du RC par le procédé UV/COSb.

Tableau III-5 *: Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé UV/COSb en fonction de [COSb].*

[COSb]	Rendement de dégradation
0,25	17%
0,50	21%
1,00	00%

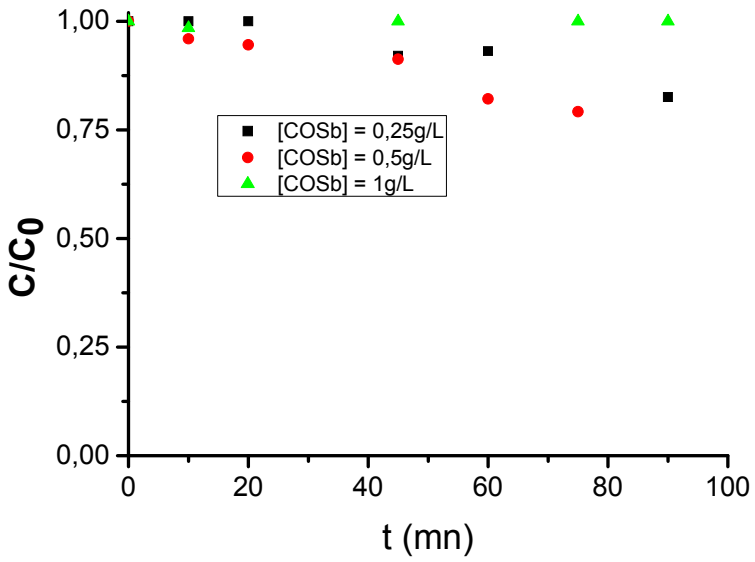


Figure III-14: Effet de [COSb] sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/COSb; pH du milieu=6, [RC]=10 mg/L.

On remarque que :

* à [COSb] =0,25g/L, un rendement de dégradation du RC de 17% est obtenu (t= 90mn).

* Pour une concentration du photocatalyseur de 0,5g/L, le taux de décoloration du RC est égale à 21% (t=75mn).

*En augmentant encore plus le pourcentage de COSb, il y a pas de dégradation.

III.3.4.3.Effet de pH

L'impact de pH sur la photodégradation du RC par la photocatalyse hétérogène est étudié en travaillant sous une concentration initiale de 10mg/L du RC et une teneur de 0,5g/L du photocatalyseur.

***Tableau III-6**: Les rendements de la photodégradation du RC par le procédé UV/COSb en fonction de pH.*

pH	Rendement de dégradation
3	0%
6	18%
10	18%

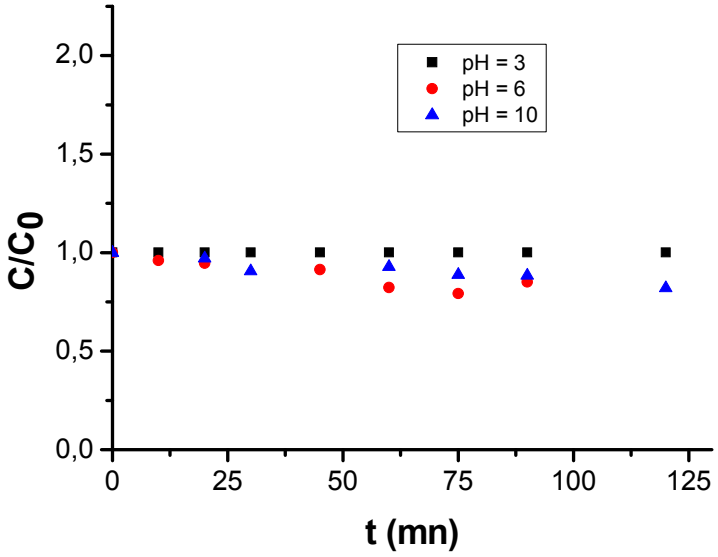


Figure III-15 : Effet de pH sur la dégradation du Rouge Congo par le procédé UV/[COSb]; [COSb]=0,5g/L, [RC]=10 mg/L.

Les résultats de la figure III-15 et le tableau III-6, montrent que :

* Il n'y a pas de dégradation du RC sous un pH acide.

*Un rendement de décoloration du RC de 18% est obtenu en travaillant sous un pH du milieu ou un pH alcalin.

III.4.Conclusion

Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différents quantités du rouge congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, UV/H_2O_2 et photo-Fenton).

La décoloration est plus rapide pour la concentration la plus faible de RC, la présence des radicaux libres (OH) est amélioré la réaction.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudie l'élimination de rouge congo (RC), qu'est un colorant synthétique présent dans les effluents industriels du textile par des procédés d'oxydation avancée (POA) : H_2O_2/UV, H_2O_2/Fe^{2+}, UV/Fe^{2+}/H_2O_2, UV/COSb.

Dans le premier chapitre de cette mémoire, une étude bibliographique sur les colorants (généralité, leurs utilisations et leur toxicité), les procédés d'oxydation avancée appliqués à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses des RC.

Le second chapitre comporte dans ses parties les différents produits chimiques et le matériel utilisés, ainsi que les méthodes d'analyse appliquées lors de l'étude de la dégradation du rouge congo par des procédés d'oxydation avancée.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation du colorant Rouge congo par les pr

océdés d'oxydation avancée accompagnés de leurs interprétations.

* La décoloration de RC par le procédé H_2O_2/UV montre qu'une augmentation de la concentration du colorant a pour une diminution du rendement de la dégradation, un excès des radicaux hydroxyles a des conséquences défavorables sur l'efficacité de ce procédé. Pour ce procédé les valeurs maximums sont : [RC]=10 mg/L, R=32 et pH=6 (de milieu).

*Pour le procédé Fenton, l'excès des ions ferreux peut consommer des radicaux hydroxyles et former un pricipité de $Fe(OH)_3$, une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une élévation de rendement de la décoloration.

* Contrairement au procédé Fenton, où, on a trouvé qu'un excès de peroxyde d'hydrogène est favorable, cette fois ci et en présence de l'irradiation ultraviolette, une augmentation de la teneur de cet agent oxydant influe négativement sur l'efficacité de la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton.

*La photodégradation hétérogène par le photocatalyseur synthétisé (COSb) est favorable par une faible concentration de polluant et dans pH de milieu ou dans un milieu alcalin.

*Les résultats obtenus après ces études montrent que les solutions aqueuses contenant différents quantités du rouge congo peuvent être dégradées de façon efficace par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, UV/H_2O_2 et photo-Fenton.

Références bibliographiques

-A-

A.L.BARROS. «Decolorizing dye wasterwatre from the agate industry withe Fenton oxidation process .» minerals engin eering , 2006: 87-90..

ABDESSEMED, ALA. «Elimination des polluants organiques par methodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux. Cas de l'éthyle violet et du rouge congo (separés et melangés) etde la monochloramine». Thése de doctorat d'Universite Mentouri-Constantine.

Achouri, Faouzi.« Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire» . Thèse en Cotutelle présentée pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Lorraine et de L'Université de Carthage, 2016.

Adnane, Moulaouakkil. «dégradation bactérienne des colorants azoïques : aspect microbiologie , aspect biochimique et application biotechnologique.» éditions universitaires Européennes,2012.

Akila, BENAISSA. «etude la dégradation photocatalyque d'un colorants synthétiques et d'un tensioactif». université Mentouri Constantine.

ALIOUCHE, Sihem. «Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle etsolaire) et en milieu hétérogène (TiO2/UV et ZnO/UV)». Thése de doctorat en Chimie Analytique, Physique et Environnement: Universite Des Freres Mentouri Constantine, 2017.

Amel Khelfallah, **Boukrika Hasna**.« Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée de systéme homogéne et hètèrogène». Mémoire de master, Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel, 2019.

Amina,HAMIDI. «Elaboration et caratérisassion d'oxydes mixte de type weberite de formule chimique A2Sb2O7(A=Ca,Sr):application catalitique». Mémoire de magister, Univarsite des science et de la technologie d'Orane Mohemed BOUDIAF, 2016.

ATHEBA, **Grah Patrick**. Traitement des eaux par action combinee de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et realisation du procede . thése pour obtenir le doctorat, Metz: devant L'universite Paul Verlaine, Metz, 2009.

-B-

BARKA, N. «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté». 65 vols. Thèse Université Ibn zohr Agadir, 2008.

BOUANIMBA, Nour. «étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : impacte de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO2» . Thése pour obtenir le grade de doctorat, Université Constantine 1, 2014.

BRODU, Nicolas. «Etude d'un procédéd'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux». Thése de doctorat d' Université de TOULOUS, 2012.

-C-

Cédat, **Bruno**. «Evaluation du procédé UV/H_2O_2 pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration». Thése de doctorat, Universite De Lyon, 2016.

Chaima, Laoubi.« La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse». Mémoire de master , Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.

CHAOUCHE, BENAISSA Akila épouse KACEM.« Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ». Thése pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des procédés. Chimie Industrielle: Université Mentouri Constantine, 2011.

Chekem, **Cedric Telegang**. «Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse». Thése de doctorat, Français: Université de Perpignan, 2017.

Chemie, **Angewandte**. «mechanisme of ozonolysis .» angewandte international edition, 1975: 745-752.

CHENINI, HALIMA.« Etude de la degradation par voie photochimique de polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et héterogène». Thése de doctorat, Universite Mentouri-Constantine.

-D-

Derradji, CHEBLI. «Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorantsazoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique». Thése pour obtenir le doctorat d'Universite Ferhat Abbas, 2012.

Dr.Christiane Gottschalk, **Dr .Judy Ann Libra**, **Dr .Adrin Saupe**. «Ozonation of water and waste water A pratical Guide to Understanding Ozone and Updated Edition.». 2010.

-E-

Edelahi., Mohamed Chakib. «Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées» . Français: Université de Marne la Vallée, 2004 .

Ersöz, S. Atalay and G. «Advanced Oxidation Processes.» 2016.

-F-

Faouzia, BENAMRAOUI. «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture». Thése de doctorat,2014.

Farah, GUITOUNI.« Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs a base de la montmorillonite modifiée».Mémoire de master, Université De Tlemcen, 2017.

FLOOTRON, Vanina. «La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitements des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des eaux et les boues résiduaires». Thése de doctorat.2004.

F. Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et Jean-François Blais. «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels :Application à la dégradation des polluants réfractaires.» Journal of Water Science (Université du Québec, 490 rue de la Couronne) 20, n° 4 (février 2009): 535-564.

-G-

Gaffour Hafida épouse Habibes. «Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée» . Doctorat en chimie de Universite Abou-Bekr Belkaid - TLEMCEN, 2016.

Gumuchian, Diane. «Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse.» Thése de doctorat, paris, 2014.

-H-

Hafida, GAFFOUR..«Élimination du 4-nitrophenol par des procédésd'oxydation avancée». Mémoire de magister, Tlemcen: Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen, 2011.

Hammami, S., **N. Bellakhal**, **N. Oturan**, **M. A. Oturan**, et **M. Dachraoui**. «Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode:mechanistic study Chemosphere.». 2008: 678-684.

HAMMAMI, Samiha. «étude de dégradationdes colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée.Application à la dépollution des rejets industriels ». Thése de doctorat, français : univarsité de Marne la vallée, 2008.

Hanene, KORICHI. «Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule Bi1.5Nb1.5Cu1-x ZnxO7 : application catalytique ». mémoire pour obtenir le magister, ORAN: Universite des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014.

Hasna, Boukrika.

H.Ben Mansour, **O.Boughzala**,**D.Dridi, D.Barillier**, **L.Chekir-Ghedira** et **R.Mosrati**. «les colorants textiles sources de contamination de l'eau:CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.». Article in revue des sciences de l'eau. 2011: 214.

-J-

J.Liu, **N.Wang**, **H.Zhang**, **J.Baeyens**.«adsorption of congo red dye on FexCo3_xO4 nanoparticules» Journal of Environmental Management , 2019: 474_483.

-K-

K. Hunger. «Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications». WileyVCH, Weinheim, Cambridge, 2003.

Kesraoui-Abdessalem, Aida.« Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane etbentazone en milieux aqueux par les procédésd'oxydation avancée». Thése pour obtenir le grade de doctorat des Français: Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar, 2008.

Khamaruddin P.F, **Bustan M.A**, **Omar A.A**. «using Fenton reagents for the degradation of diisopropanolamine: effet de temperature and pH.» international conference on environment and industrial innovation IPCBEE 12, 2011: 12-17.

-L-

Lynda, KHELIL Lylia et RAHMI. **«**2-hydroxy arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques». Mémoire de master chimie: universite mouloud mammeri de tizi-ouzou , 2017.

-M-

M.A, Oturan. «degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochimicalmethod .» Journale de science, 1999: 558-562.

Malik, P. K. «Dyes pigments.». 2003: 239-249.

MOHAMED, **Elham Farouk**.«Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation» . Thése pour obtenir le doctorat, Universite De Toulouse , 2011.

-N-

Nabila, BOUCHERIT. «Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme». Thése de doctorat en sciences de Universite Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2016.

NAIDJA,Lamri. «Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse par voie photochimique et par adsoption». Mémoire de magister, COSTANTINE, 2010.

Nam. S, **Renganthan. V**, **Tratnyek. P .G**. «substituents effects on azo dye oxydation by the Fe^{3+}-EDTA-H_2O_2 système .». Chemosphere , 2001: 59-65.

Nawel,KHELLOUL. «Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances».Thése de doctorat, Universite Abdelhamid Ibn Badis - MOSTAGANEM, 2012.

Nesrine, NAIT MERZOUG. «APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES» Mémoire de Magister. Souk-Ahras, 2014.

-O-

OUALID, Baghriche.« Contribution de methodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de methylène et rouge Congo) en solution aqueuse». Mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister d'Universite Mentouri Constantine, 2005.

-P-

P.E.P. Barrett, **L.G. Joyer**, **P.P. Halenda**. J.Am. Chem, 1951: 373-380.

Phousongphouang, **P.T** and **T. Arey**. «Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalene and methylnitronaphthalenes.» photochemistry and photobiology A: Chemistry , 2003: 301-309.

-R-

R.M.Christie.«Environmental Aspects of Textile Dyeing».Woodhead,Boca Raton,Cambridge,2007.

Radia, TAFER. «Photodegradation directe et induitede micro-polluants organiques(cas d'un colorant azoïque)». Mémoire de magister en Universite Mentouri – Constantine, 2007.

Redha, MEROUANI Djillali. «traitement de colorantd azoiques et anthraquinoniques par procédé d'oxydation avancé (POA)».Thése pour obtenir le doctorat de Universite Abd Elhamid Ibn Badis de mostaganem, 2011.

Rivas.J.F, **Béltran .J.F**, **Gimeno. O** and Fardes. J. «traitement of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent .» Argic Food Chem J, 49, 2001: 1873-1880.

R.Andreozzi, **V.Caprio** , **A.Insola** , **R.Marotta**. «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery » Journale de ELSEVIER, 1999: 51-59.

Rosset, **Aurelie**. «Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire». Thése pour obtenir le grade de docteur, Français: Université de Perpignan, 2017.

-S-

S. BELAIDI, **S. ALIOUCHE**, **T. SEHILI** et **K. DJEBBAR**. «degradation du 2,6-dimethylphenol par les deux procedes.» Journle de Sciences & Technologie, 2008: 25-29.

S¸ ermin Gül, Özlem Özcan-Yıldırım. «Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O3 andH2O2/UV-C processes.» Chemical Engineering Journal (Department of Chemistry, Faculty of Science & Letters, C¸ ukurova University, 01330 Adana, Turkey), n° 155 (august 2009): 684–690.

SAAIDIA, Samia. «Dégradation d'un colorant cationique parphotocatalyse, électro-oxydation et leurcouplage».Thése de doctorat d' Universite Badji Mokhtar- Annaba, 2018.

Saeedeh Hashemian, Masoumah Tabatabaee, and Margan Gafari. «Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution.» Journal of Chemistry, 2012: 2.

SALAH, Zakaria RADOUANE. «Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène». Mémoire de magister d'Université Mentouri de Constantine, 2010.

Souâd, CHERGUI-BOUAFIA. «Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau.» Division Bio-énergie & Environnement, 2011.

Souheyla, Chetioui. «Structures et propriétés physico- chimiques de substances colorantes de synthèse». Mémoire Présenté pour l'Obtention du Diplômede Magister en Chimie.Cristallochimie: Université Mentouri Constantine., 2010.

Suzuki, M. « adsorption engineering .» .Journale de elsevier, 1990.

S. Lacombe et **T,H.Guillard**, **J,M .Herrmann**, **V-S,N. Keller**, **M-T. Maurette**, **P. Pichat**, **T. Pigot**, **C. Pulgarin**, **A-G Rincon** et **D. Robert**. «La photocatalyse pour l'élimination des polluants.» Journale d'environnement, 2007: 79-93.

-T-

Tien Setyaningtyas, **Kapti Riyani**, **Santi Nur Handayani**, **Cherly Firdharini**. «Degradation of Congo Red in batik wastewater using fenton reagent.» IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019.

Trabelsi, HASSAN. «Etude de la dégradation et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse» . Thése de doctorat. Université de Monastir. 2014.

-V-

VELICHKOVA, **Filipa Aleksandrova**. «Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmacetiques». Thése de doctorat en Génie des procédés et d'Environnement. Institut national polytéchnique de TOULOUSE(INP TOULOUSE), 2014.

-X-

Xiaoqing Chen, **Zhansheng Wu***, **Dandan Liu** and **Zhenzhen Gao**. «Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes .» Nanoscale Research Letters, 2017.

ANNEXES

Tableau 1 : *Dégradation de rouge congo par photodissociation directe (UV) ; [RC]=20mg/L*

t(min)	C/C_opH=3	C/C_o pH=6	C/C_o pH=9,3
0	1	1	1
10	1	0,9968934	0,9943945
20	1	1	0,9984357
30	1	1	0,9892452
45	//	1	0,9747099
50	1	//	//
60	//	1	0,9693651
62	0,991433	//	//
90	1	0,9923685	0,9505931
120	1	0,9925711	1

Tableau 2 : *Dégradation de rouge congo par photodissociation directe (UV) ; pH= 9,3*

t(min)	C/C_0 (10mg/l)	C/C_0 (20mg/l)	C/C_0 (30mg/l)	C/C_o (40mg/l)
0	1	1	1	1
10	1	0,9943945	1	1
20	1	0,9984357	1	1
30	1	0,9892452	0,9790979	1
45	0,4866153	0,9747099	1	1
60	//	0,9693651	1	1
75	1	//	//	//
90	1	0,9505931	1	1
120	1	1	1	1

Tableau 3 : *Dégradation de rouge congo par photocatalyse hétérogène ($UV_{solaire}$/ WO_3) ; [RC]=10 mg/l, pH $_{Milieu}$=6*

t(min)	C/C_0 (0,075)	C/C_0 (0,15)	C/C_0 (0,3)
0	1	1	1
10	1	1	1
20	//	0,9815033	1
30	1	1	1
45	1	1	//
60	1	1	1
75	1	//	//
90	1	0,7943723	1
120	1	0,5578512	1
150	//	0,9486423	1
165	1	//	//
180	1	0,9372294	1

Tableau 4 : *Dégradation de rouge congo par photocatalyse hétérogène ($UV_{solaire}$/ WO_3) ;*

WO_3 =0,15 mg, pH $_M$=6

t(min)	C/C_0 (10 mg/l)	C/C_0 (20mg/l)	C/C_0 (30 mg/l)	C/C_0 (40 mg/l)
0	1	1	1	1
10	1	1	1	1
20	0,9815033	1	1	1
30	1	1	1	1
45	1	1	1	1
60	1	1	1	//

75	//	1	1	1
90	0,7943723	1	1	//
95	//	//	//	1
120	0,5578512	1	1	1
150	0,9486423	1	1	1

Tableau 5 : *Dégradation de rouge congo par photocatalyse hétérogène ($UV_{solaire}$/ Sb_2O_3); pH $_M$ =6 [RC]=10 mg/L*

t(mn)	C/C_0 (0,075mg)	C/C_0 (0,15mg)	C/C_0 (0,3mg)
0	1	1	1
10	1	1	1
20	0,9694568	1	1
30	1	1	1
45	1	1	1
60	1	//	1
75	1	1	1
90	1	1	1
120	1	1	1
150	1	1	1

Résumé

Les colorants azoïques sont des composés chimiques qui sont caractérisés par leur groupement fonctionnel azo (-N=N-) chromophore. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines à titre d'exemple (la teinture du cuire, de la fourrure, du papier, et du bain de filage des fibres chimiques) Ce type de colorants est des polluants persistants, non biodégradables et récalcitrants présent des effets toxiques sur la santé humaine et aussi l'environnement.

Ce travail consiste à éliminer ce colorant azoïque par les procédés d'oxydation avancée suivant : Fenton, photo fenton, sous l'influence de quelques paramètres comme : le pH initial de la solution, la quantité du polluant « rouge Congo », le titre molaire des ions Fe^{2+} et la teneur de H_2O_2.

La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/visible et les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le procédé (UV/H_2O_2) pour la destruction du RC.

Les mots clés : Rouge Congo, POA, Colorants Azoïques, Dégradation.

الملخص

أصباغ الأوزو هي مركبات كيميائية تتميز بمجموعتها الوظيفية (–N=N–)، يتم استخدامها في عدة مجالات كمثال (صباغه الجلود و الفراء و حمام عزل الألياف الكيمائية).هدا النوع من الأصباغ ملوثات ثابتة و غير قابله للتحلل الحيوي ومقاومه للتقلبات مع تأثيرات سامه على صحة الإنسان و البيئة .

يتمحور هدا العمل حول دراسة إزالة صبغه الأوزو (احمر الكونغو) بعمليات الأكسدة المتقدمة التالية : الفانتون و الفوتوفانتون . و مدى تأثير المتغيرات التالية كالرقم الهيدروجيني, التركيز الأولي للملوث (احمر الكونغو)، التركيز الأولي للايونات Fe و تركيز H_2O_2 على فاعليتها

تم تتبع تدهور هده المادة بواسطة التحلل الطيفي ووجدنا أن أحسن عملية هي UV/H_2O_2 .

الكلمات المفتاحية : احمر الكونغو، عمليات الاكسدة المتقدمة، تدهور،أصباغ الأوزو.

Abstract

Azo dyes are chemical compounds which are characterized by their azo (-N=N-) chromophore functional group. They are used in several fields for example: dyeing leather, fur and chemical fibber spinning bath. This type of dyes is persistent and non biodegradable pollutant with toxic effects on human health and the environment

This work consists the study of elimination of the azo dye (red congo), by the following advanced oxidation processes: Fenton and photo-Fenton, and influence of several parameters (pH, initial concentration of Fe^{2+} ions and the concentration of H_2O_2) on the efficiency of degradation of this pollutant with these AOPs.

The destruction of this substance was followed by UV/visible spectro-photometry and the best results were obtained by applied the UV/ H_2O_2 process.

Keywords: Red Congo, AOPs, Azo Dyes, Degradation