

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bakr Belkaid
- TLEMCEM -
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MAGISTER

En Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement



Élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée

Présenté par :

M^{elle} Fatima Zahra SAIDI

A Tlemcen le : -11-2013

Devant le jury composé de :

Président :

M^r Omar ABDERRAHIM

Maître de conférences à l'université de Tlemcen

Examineurs :

M^r Belkacem BENGUELLA

Maître de conférences à l'université de Tlemcen

M^{me} Sofia KARA SLIMANE

Maître de conférences à l'université de Tlemcen

Rapporteur

M^{me} Malika MOKHTARI

Professeur à l'université de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Tout d'abord, je voudrais exprimer une sincère gratitude au professeur M. MOKHTARI, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer un mémoire sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Mr O. ABDERRAHIM, maître de conférences à l'Université de Tlemcen, qui me fait l'honneur de présider ce jury et en examinant ce mémoire.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Mr B. BENGUELLA et Mme. S. KARA SLIMANE, maîtres de conférences à l'université de Tlemcen, qui ont accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire LCIE, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements

Sommaire

Liste des illustrations

Liste des abréviations

Introduction générale

01

Chapitre I: Partie Bibliographique

I.1- Les colorants

03

I.1.1- Introduction

03

I.1.2- Classification des colorants

04

I.1.2.1- Classification chimique

04

I.1.2.2- Classification selon le domaine d'application

06

I.1.3- Les colorants Thiazines

08

I.1.3.1- Le colorant étudié

08

I.1.3.2- Toxicité du bleu de méthylène

11

I.1.4- Impact des colorants sur l'environnement et la santé

11

I.1.5- Législation sur l'environnement

12

I.1.6- Procédés de traitement des effluents textiles

13

I.2- Les procédés d'oxydation avancée

15

I.2.1- Introduction

15

I.2.2- le radical d'hydroxyle

15

I.2.2.1- Réactivité des •OH

15

I.2.2.2- La cinétique de réaction des radicaux d'hydroxyle

16

I.2.2.3- Les réactions parasites

17

I.2.2.4- Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles

18

I.2.3- Les différents procédés d'oxydation avancée

19

I.2.3.1- Photolyse UV

19

a- Photolyse de l'eau

19

b- Photolyse de l'ozone

20

c- Photolyse de H₂O₂

20

d- Photocatalyse hétérogène

21

I.2.3.2- Sonolyse US

25

I.2.3.3- Technologies électrochimiques d'oxydation

28

a- Oxydation anodique

28

<i>b- Photoélectrocatalyse</i>	29
I.2.3.4- Fenton	30
<i>a- Photo-Fenton</i>	31
<i>b- Sono-Fenton</i>	32
<i>c- Electro-Fenton</i>	32
I.2.3.5- Ozonation	33
I.2.3.6- plasma d'air humide non thermique	34
I.2.4- Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée	38
I.3- Conclusion	40
<i>Chapitre II: Partie expérimentale</i>	
II.1- Les produits chimiques	41
II.2- Les dispositifs expérimentaux	41
II.2.1- Montage utilisé	41
II.2.2- Techniques d'analyse	43
<i>Chapitre III : Résultats et Discussion</i>	
III.1- Courbe d'étalonnage	45
III.2- Elimination du bleu de méthylène par les différents procédés d'oxydation avancée	46
III.2.1- Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton	46
<i>a- Effet du pH</i>	46
<i>b- Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [MB]$</i>	47
<i>c- Effet de $[Fe^{2+}]$</i>	48
<i>d- Effet de concentration initiale en MB</i>	49
III.2.2- Oxydation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton	50
<i>a- Effet du pH</i>	50
<i>b- Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [MB]$</i>	51
<i>c- Effet de $[Fe^{2+}]$</i>	52
<i>d- Effet de concentration initiale en MB</i>	53
III.2.3- Oxydation du bleu de méthylène par les irradiations UV seul	54
<i>a- Effet du pH</i>	54
<i>b- Effet de concentration initiale en MB</i>	55
III.2.4- Oxydation du bleu de méthylène par le procédé UV/H ₂ O ₂	57
<i>a- Effet du pH</i>	57
<i>b- Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [MB]$</i>	58
<i>c- Effet de concentration initiale en MB</i>	59
III.2.5- Oxydation du bleu de méthylène par les ultrasons	60
<i>a- US seul</i>	60
<i>b- US/UV</i>	61
<i>c- US/Fenton</i>	62
III.2.6- Oxydation du bleu de méthylène par le procédé de photocatalyse hétérogène UV/TiO ₂	64

III.2.6.1- Oxydation par UV ₂₅₄ /TiO ₂	64
III.2.6.2- Oxydation par UV ₃₆₅ /TiO ₂	66
III.2.6.3- Oxydation par UV _{solaire} /TiO ₂	68
III.3- Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés	70
<i>Conclusion générale</i>	75
<i>Références Bibliographiques</i>	77
<i>Résumé</i>	

Table des Illustrations

Tableaux

<u>Tableau I-1</u> : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	03
<u>Tableau I-2</u> : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	10
<u>Tableau I-3</u> : Propriétés cristallines du bleu de méthylène.....	11
<u>Tableau I-4</u> : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile.....	13
<u>Tableau I-5</u> : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants	16
<u>Tableau I-6</u> : Réactions des radicaux HO• affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	18
<u>Tableau I-7</u> : Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.....	37
<u>Tableau II-1</u> : Produits chimiques utilisés.....	41
<u>Tableau III-1</u> : Absorbances des solutions du MB en fonction de leurs concentrations.....	45
<u>Tableau III-2</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du pH.....	47
<u>Tableau III.3</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du rapport [H ₂ O ₂]/ [MB].....	48
<u>Tableau III.4</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du [Fe ²⁺]	49
<u>Tableau III.5</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du [MB].	50
<u>Tableau III-6</u> : : Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du pH	51
<u>Tableau III-7</u> . Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du rapport [H ₂ O ₂]/[MB].....	52
<u>Tableau III-8</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du [Fe ²⁺]	53
<u>Tableau III-9</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du [MB].	54
<u>Tableau III-10</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV seul en fonction du pH	55
<u>Tableau III-11</u> : Rendements et constantes cinétique de dégradation du MB par le procédé UV seul en fonction du [MB].	56

<u>Tableau III-12</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction du pH.	57
<u>Tableau III-13</u> : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction du rapport [H ₂ O ₂]/[MB].....	58
<u>Tableau III-14</u> : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction du [MB].	59
<u>Tableau III- 15</u> : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé US seul en fonction du [MB].	61
<u>Tableau III-16</u> : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé US/UV en fonction du [MB].	62
<u>Tableau III-17</u> : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du [MB].	63
<u>Tableau III-18</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{anatase}	64
<u>Tableau III-19</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{P25}	65
<u>Tableau III-20</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{anatase}	66
<u>Tableau III-21</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{P25}	67
<u>Tableau III-22</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{anatase}	68
<u>Tableau III-23</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂] _{P25}	69
<u>Tableau III-24</u> : Comparaison entre les POA selon les constantes apparentes.....	74

Figures

<u>Figure I-1</u> : Dégradation photocatalytique par l'irradiation UV sous vide du bleu de méthylène.	20
<u>Figure I-2</u> : Principe de la photocatalyse.	22
<u>Figure I-3</u> : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂	24
<u>Figure I-4</u> : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau.....	25

<u>Figure I-5</u> : Principe des ultrasons.....	26
<u>Figure I-6</u> : Dégradation électrochimique	29
<u>Figure I-7</u> : Dégradation du MB par plasma non-thermique	36
<u>Figure I-8</u> : Dégradation du bleu de méthylène par le plasma de décharge diélectrique à pression atmosphérique	37
<u>Figure II-1</u> : Montage ultrasons.	42
<u>Figure II-2</u> : Dispositif des procédés d'oxydation avancée.	43
<u>Figure II-3</u> : Spectre du bleu de méthylène dans le visible.....	43
<u>Figure III-1</u> : Courbe d'étalonnage.....	45
<u>Figure III-2</u> : Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.....	46
<u>Figure III-3</u> : Effet du rapport $[H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton	47
<u>Figure III-4</u> : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.	48
<u>Figure III-5</u> : Effet de la concentration en MB sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.	49
<u>Figure III-6</u> : Effet de pH sur la dégradation de bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton.	50
<u>Figure III-7</u> : Effet du rapport $[H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton.....	51
<u>Figure III-8</u> : Effet de la concentration de fer (II) sur la dégradation du bleu de méthylène	52
<u>Figure III-9</u> : Effet de la concentration de MB sur sa dégradation par le procédé photo-Fenton.	53
<u>Figure III-10</u> : Effet de pH sur la dégradation du MB par UV seul.	55
<u>Figure III-11</u> Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de sa dégradation par UV seul.....	56
<u>Figure III-12</u> : Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV/H ₂ O ₂	57
<u>Figure III-13</u> : Effet du rapport R sur le rendement (a) et la vitesse (b) de	

dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV/H ₂ O ₂	58
<u>Figure III-14</u> : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV/H ₂ O ₂	59
<u>Figure III-15</u> : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé US.....	60
<u>Figure III-16</u> : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV.....	62
<u>Figure III-17</u> : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton.....	63
<u>Figure III-18</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂	64
<u>Figure III-19</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂	65
<u>Figure III-20</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂	66
<u>Figure III-21</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂	67
<u>Figure III-22</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂	68
<u>Figure III-23</u> : Effet de la concentration en TiO ₂ de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂	69
<u>Figure III-24</u> : Comparaison entre les procédés Fenton, UV/Fenton, US/Fenton.....	70
<u>Figure III- 25</u> : Comparaison entre les procédés : US, US/UV,US/Fenton.....	71
<u>Figure III-26</u> : Comparaison entre les procédés photolytiques.....	71
<u>Figure III-27</u> : Comparaison entre les procédés : UV ₂₅₄ , UV ₃₆₅ , UV _{solaire} .	72
<u>Figure III-28</u> : Comparaison entre les types de TiO ₂	73

Liste des abréviations

MB : bleu de méthylène
UV_{solaire} : Ultraviolet naturel solaire.
UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.
UV₂₅₄ : Ultraviolet à la longueur d'onde de 254 nm
UV₃₆₅ : Ultraviolet à la longueur d'onde de 365 nm
UV-Vis : Ultraviolet- Visible.
US: Ultrasons.
A : Absorbance.
A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.
C : Concentration du MB à l'instant t .
C₀ : Concentration initiale du bleu de méthylène.
I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente.
l : Longueur du chemin optique.
 ϵ : Coefficient d'extinction molaire.
 λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).
 h^+ : Trou positif.
min : Minute.
pHi : Potentiel d'hydrogène initial.
k : Constante de vitesse d'oxydation.
k_{app}: Constante de vitesse apparente.
K : Kelvin.
R : Rapport $[H_2O_2]/ [MB]$.
R• : Radical organique.
r: Coefficient de corrélation.
S : Substrat organique à dégrader.
s : Seconde.
T : Température.
t : Temps de dégradation exprimé en min.
V : Volume de la solution.
v : Vitesse initiale de la dégradation.
P : Puissance des ultrasons
v : Fréquence des ultrasons.

INTRODUCTION

GENERALE

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets, composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux.

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E^0 = 2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) soit par photocatalyse (UV/TiO_2 , UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant basique par différents procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants: solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur: les colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques, son impact sur l'environnement et la santé, les

différentes techniques de son traitement et à la fin, les différents procédés d'oxydation avancée (photolyse direct, photolyse de l'ozone, photolyse de peroxyde d'hydrogène, photocatalyse hétérogène, ozonation, les ultrasons, Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, oxydation anodique et Plasma d'air humide).

Le deuxième chapitre traite la partie expérimentale, décrira l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée suivants: Procédé Fenton, procédé photo-Fenton, photolyse directe, UV/H₂O₂, photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂), sonolyse (US), US/UV et US/Fenton, la détermination des facteurs influençant l'efficacité de dégradation par ces procédés, en citant, le pH, la concentration initiale du polluant, ainsi que de l'oxydant et la quantité du catalyseur dans les procédés catalytiques.

Une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés dans ce travail a été réalisée.

CHAPITRE I :

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Les colorants

I.1.1-Introduction

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs date de création : mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [1].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [2], C'est le plus souvent un composé organique.

Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [3].

Tableau I-1:Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Metoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

Il existe des colorants naturels et d'autres synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc...

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [4].

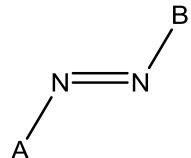
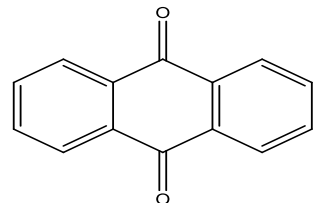
Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière due à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

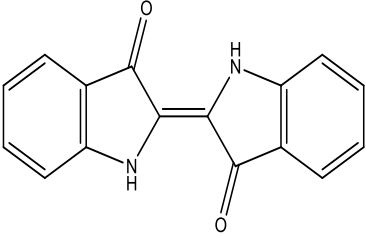
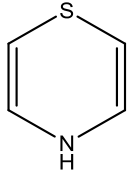
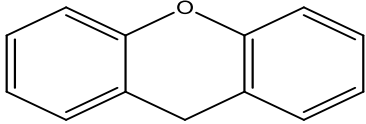
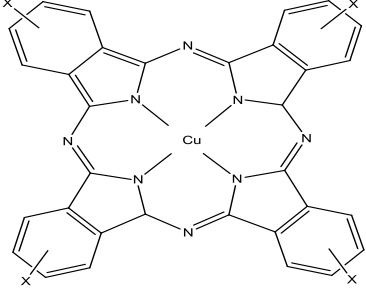
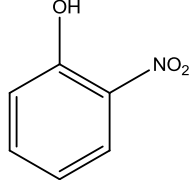
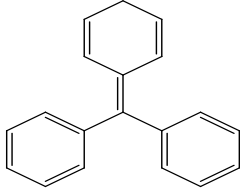
I.1.2-Classification des colorants :

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

I.1.2.1-Classification chimique :

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	Teinture de textile	

<p>Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>	
<p>Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Textile, - médecine, - pharmacie, - peinture 	
<p>Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Teinture de textile - fongicide. 	
<p>Phthalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants - pigments 	
<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier.</p>	
<p>Triphénylméthanés : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants textile, - Indicateur de pH. 	

groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.		
---	--	--

I.1.2.2- Classification selon le domaine d'application :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome.

I.1.2.2.1- Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

I.1.2.2.2- Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

I.1.2.2.3- Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

I.1.2.2.4- Colorants métallifères

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

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

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

I.1.2.2.5- Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

I.1.2.2.6- Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures.

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

I.1.2.2.7- Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

I.1.2.2.8- Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.

La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

I.1.2.2.9- Colorants azoïques insolubles

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

I.1.2.2.10- Colorants dispersés

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

I.1.2.2.11- Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses: certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).

I.1.3-Colorant thiazine

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [5]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [6]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [7], et employés comme antihistaminiques, tranquillisants [8], et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [9].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène [10].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [11].

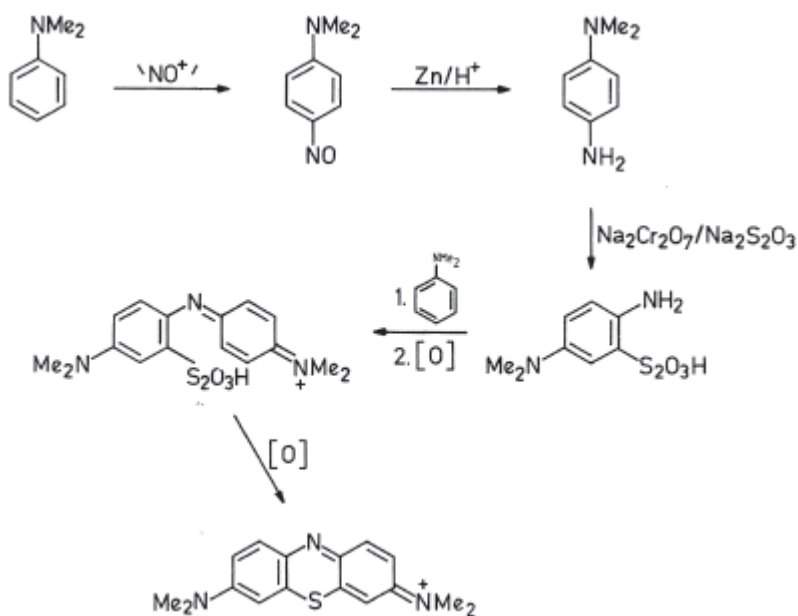
I.1.3.1-Colorant étudié

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).

C'est un dérivé de phénothiazine [12], et est un colorant cationique [13], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [14], le plus courant c'est le trihydraté [15]. Il est couramment utilisé comme

modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [16]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [11].

La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous [17]:

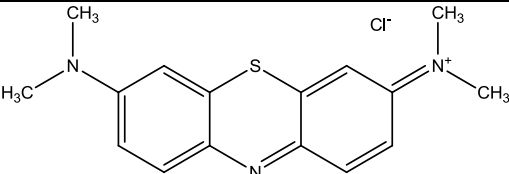


Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH [11]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [18], un antirhumatismal [15];
- coloration du coton, bois, soie et papier [19,20];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [21];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [12];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [22];
- ...etc.

Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	-
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
pH	5,9	[23]
pKa	3,8	Directive 2001/58/CE
λ_{\max} (nm)	665 ou 662	[18] [23]
Structure		[11]

Une analyse avec les rayons-X du bleu de méthylène pentahydraté a montré qu'il s'agit d'un cristal monoclinique [24], les coordonnées de cette forme cristalline sont représentées dans le tableau I-3:

Tableau I-3 : Propriétés cristallines du bleu de méthylène

Les coordonnées de la maille élémentaire	Valeurs	unité
a	9.646(9)	Å°
b	31.106(17)	Å°
c	6.992(2)	Å°
β	96.70(6)	°
U	2083.6	Å ³
Z	4	-

Où:

a, b et c : Paramètres de la maille.

β : Angle du système monoclinique.

U : volume du cristal en Å³.

Z : la coordinance.

I.1.3.2-Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [25], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [22].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [26] et les eaux [19]. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [19,27] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [19] et augmentation de la fréquence cardiaque [20] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [27], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [19, 20,28].

I.1.4-Impact des colorants sur l'environnement et la santé:

L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

-Sur l'environnement: la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des

sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [2].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

-Les impacts dangereux sur la santé: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.1.5-Législation sur l'environnement

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européens a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-4) [29].

Tableau I-4: Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO ₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.1.6-Procédés de traitement des effluents textiles

Selon la réglementation 06–141, les effluents textiles avant d’être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés, on cite:

-**physiques**: coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...

-**chimiques**: oxydation classique ; oxydation avancées, oxydation par voie électrochimique [30]...

-**biologiques**: traitement sur un lit fluidisé [31], boue activée [32]...

Citons les procédés les plus couramment utilisés dans le domaine de traitement des colorants:

- **Méthodes physiques**

- Coagulation et floculation: le but de ces procédés est de débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d’un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l’ajout d’un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et

volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des floccs formés [30].

- Adsorption: L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [33]. le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants le plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, chitosane, biomasse, et goethites [34-44] et récemment des nano-matériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [34].

- **Méthodes chimiques**

- Procédés d'oxydation classique: les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone [45,46]. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients [30]:
 - les molécules se décomposent partiellement ;
 - Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant parent.
- Les procédés d'oxydation avancée: nous allons les détailler dans le paragraphe suivant (§§ I-2).

- **Méthodes biologiques**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, on trouve deux types de traitement:

- Traitement aérobie: en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.... [34].
- Traitement anaérobie: À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [47], de l'azote, du soufre [34].

I.2-Les procédés d'oxydations avancée

I.2.1- Introduction :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO₂, eau H₂O et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [48], elles sont caractérisées par la production des radicaux HO• [49]. Ces procédés offrent de nombreux avantages:

- simple à réaliser;
- élimination rapide des polluants;
- production in-situ des radicaux réactifs;
- ne produisent pas de déchets secondaires;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [30].

Chaque procédé a des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont:

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [48];
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes;
- ce sont des procédés émergents [30].

I.2.2-Le radical hydroxyle

I.2.2.1-Réactivité des radicaux HO•

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge [50,51], par le clivage de la liaison selon l'équation:



Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H₂O₂), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur), le radical hydroxyle (HO•) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé E° [HO•/H₂O₂] = 2,7 V (Tableau I-5). C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

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

Oxydant	Potentiel d'oxydation E° (V/ENH)
F ₂	3,03
HO•	2,7
O•	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HO ₂ •	1,7
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂ ⁻	1,5
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non-sélectivité.

I.2.2.2-La cinétique de réaction des radicaux HO•

Le radical hydroxyle (HO•) réagit très rapidement avec beaucoup d'espèces organiques, montrant des constantes cinétiques qui s'étendent de 10⁸ et 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹[52].

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



L'expression cinétique s'écrit:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[HO\bullet]}{dt} = k [S][HO\bullet]$$

Avec [S]: concentration en composé organique.

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

$$v = k_{app} \times [S]$$

avec $k_{app} = k \times [HO\bullet]$

Le temps de demi-vie des radicaux HO• est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [53].

D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la constante de réaction (k) est en moyenne 10² fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques pour lesquels les radicaux HO• ont plus d'affinité. Les radicaux HO• réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants (-OH, -CH₃...) que sur ceux substitués par des groupements désactivants (-NO₂, -COOH...).

I.2.2.3-Réactions parasites

En pratique, il faut noter que les radicaux HO• peuvent être consommés par des ions présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tel que H₂O₂, O₃, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ et NO₂⁻ (tableau I-6). Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

Tableau I-6 : Réactions des radicaux HO• affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

réactions	$k_{HO\cdot}$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Références
$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	$2,7 \times 10^7$	[30]
$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + Fe^{3+}$	$3,5 \times 10^8$	[54]
$HO\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$6,0 \times 10^9$	[30]
$HO\cdot + O_3 \rightarrow HO_2\cdot + O_2$	$2,0 \times 10^9$	[30]
$HO\cdot + HCO_3^- \rightarrow HO^- + HCO_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$	[30]
$HO\cdot + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3\cdot^-$	$3,9 \times 10^8$	[30]
$HO_2\cdot + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9,7 \times 10^7$	[55]
$HO\cdot + HPO_4^{2-} \rightarrow HPO_4\cdot^- + OH^-$	$1,5 \times 10^5$	[55]
$HO\cdot + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4\cdot^- + H_2O$	10^7	[55]
$HO\cdot + Cl^- \rightarrow HOCl\cdot^-$	$4,3 \times 10^9$	[54]
$H^+ + HOCl^- \rightarrow Cl\cdot + H_2O$	$2,1 \times 10^{10}$	[54]
$HO\cdot + NO_2^- \rightarrow NO_2\cdot + OH^-$	$1,0 \times 10^{10}$	[54]
$HO\cdot + Br^- \rightarrow Br\cdot + OH^-$	$1,1 \times 10^9$	[54]
$HO\cdot + I_2 \rightarrow I\cdot + HOI$	$1,1 \times 10^{10}$	[54]

I.2.2.4-Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles

Les réactions du radical HO• avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés:

- *par arrachement d'un atome d'hydrogène* des liaisons C-H, N-H ou O-H:



- *par addition électrophile* sur des liaisons π ou des liaisons π localisées:



- *par transfert d'électron*, cas dans lequel HO• est l'accepteur d'électron :



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical $\text{RCOO}\cdot$ qui subit une décarboxylation (Eq. 7).



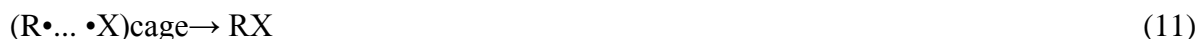
I.2.3-Les différents procédés d'oxydation avancée

I.2.3.1-Photolyse (UV)

a- Photolyse

La photolyse de l'eau, employant une énergie élevée associée au rayonnement UV d'une longueur d'onde plus courte que 190 nm, produit les espèces d'oxydation puissantes et les espèces réduites qui peuvent dégrader le contaminant dans l'eau. La photolyse sous vide de l'eau pure sans dioxygène et la décoloration de bleu de méthylène ont été étudiées [56,57].

La lampe UV à vapeur de mercure à basse pression avec l'émission maximale de 254 nm, qui est typiquement employée pour produire le rayonnement UV, ne peut pas être utilisée comme procédé efficace pour toute la minéralisation des polluants, bien qu'elle soit tout à fait efficace pour la désinfection de l'eau. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes:



a.1 – Photodégradation du bleu de méthylène

H. Huang et al. ont proposé le mécanisme et les produits intermédiaires de dégradation du bleu de méthylène par l'irradiation UV sous vide et un catalyseur comme il est illustré dans la figure I-1 [56].

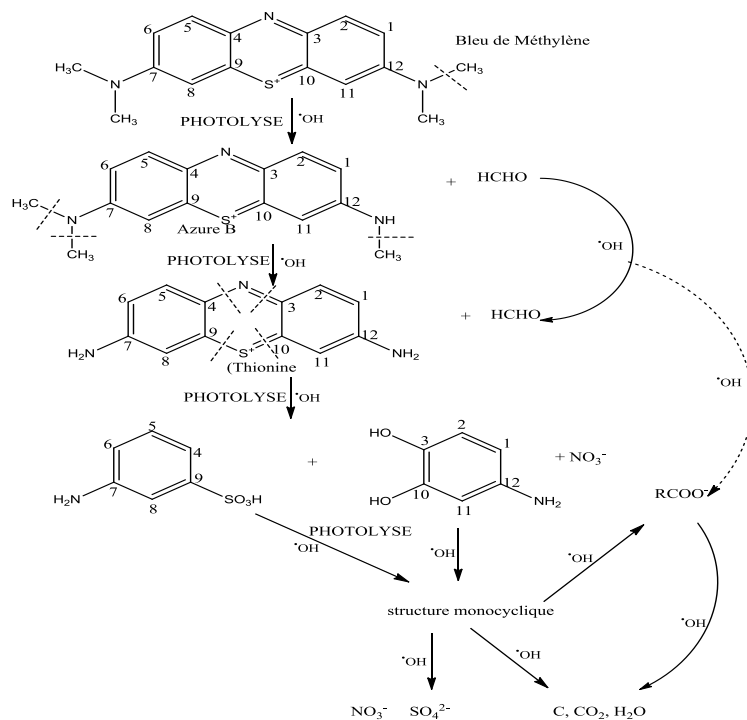


Fig. I-: Dégradation photocatalytique par l'irradiation UV sous vide du bleu de méthylène [56].

b- Photolyse de l'ozone

La combinaison de l'UV avec l'ozone (UV/O₃) a comme conséquence un perfectionnement net de la dégradation de la matière organique en raison de la production directe et indirecte de radicaux HO•. Lors de la photolyse ($\lambda < 300$ nm), O₃ est décomposé en O₂ et l'atome d'oxygène selon l'équation (14). L'atome d'oxygène est très réactif et réagit donc rapidement avec pratiquement tous les substrats imaginables, y compris l'eau (Eq. 15), et il est estimé que O (atome) réagit principalement par insertion dans la liaison C-H ou O-H.

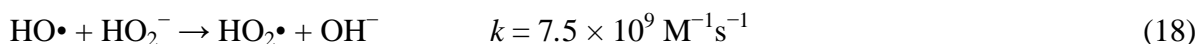
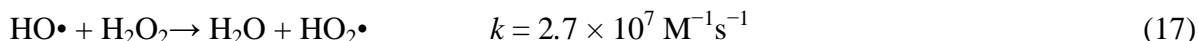


c- Photolyse de H₂O₂

La photolyse combinée avec du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) est une alternative pour la dégradation des produits organiques toxiques parce que ce processus peut se produire naturellement [58]. Le radical HO• produit par le système UV/ H₂O₂ comme montré dans l'Eq.(16) active les composés organiques pour des oxydations par la soustraction des atomes d'hydrogène ou en s'ajoutant aux doubles liaisons. L'augmentation de la concentration initiale

en H₂O₂ augmente le processus d'oxydation jusqu'à un certain point où H₂O₂ commence à empêcher la dégradation photolytique des composés organiques.

A une concentration plus élevée en H₂O₂, il agit en tant qu'extracteur de radical libre, les réactions (17) et (18) dans le mécanisme de photolyse de H₂O₂ deviennent plus importants et les radicaux moins réactifs HO₂• sont formés.



L'addition du H₂O₂ au processus UV/O₃ accélèrent la dégradation des polluants dûe au plus grand taux de génération de radicaux HO•.

d- Photocatalyse hétérogène

Jusqu'aujourd'hui, la synthèse et l'application de divers photocatalyseurs [59,60], les mécanismes et la cinétique de dégradation des contaminants [61], les effets des paramètres opératoires [62], la formation photocatalytique de la liaison carbone-carbone [63], la photochimie sur des nanoparticules en métal [64], désinfection photocatalytique solaire de l'eau [65] ont été systématiquement étudiés et passés en revue.

Dans le processus photocatalytique, plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO₂, ZnO, CeO₂, BaTiO₃, CdS, ZnS, etc. [66]. Le dioxyde de titane (TiO₂) est le catalyseur semi-conducteur le plus largement utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire à la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants.

L'activation photocatalytique du semi-conducteur sous l'irradiation ultra-violette ou visible est illustrée sur la figure I-2.

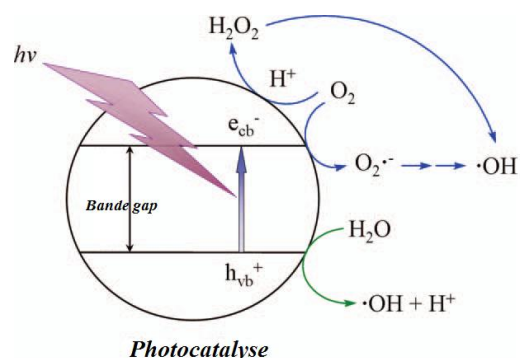
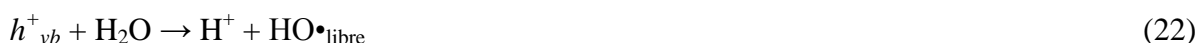


Fig.I-2 : Principe de la photocatalyse.

Selon l'Eq.(19), quand l'énergie d'irradiation ($h\nu$) égale ou dépasse l'énergie du semi-conducteur (*par exemple* = 3.2 eV dans le cas d'anatase), les électrons (e_{cb}^-) passent de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière des trous (h_{vb}^+).

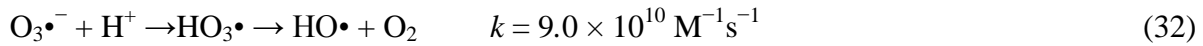
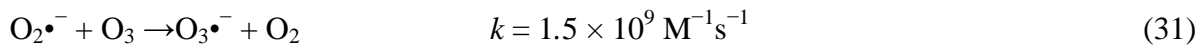
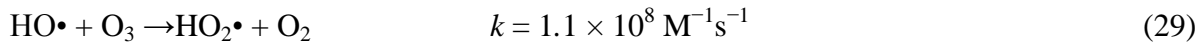
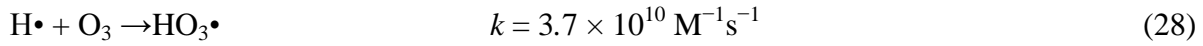
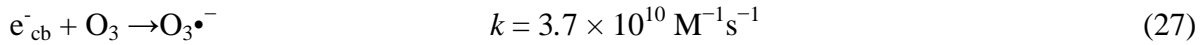
Les trous photogénérés qui échappent à la recombinaison directe (Eq. 20) atteint la surface de TiO_2 et réagissent avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés $HO\bullet_{ads}$. Les radicaux $HO\bullet$ qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former $HO\bullet$ libre comme montré dans l'Eq.(22).



Dans les systèmes aérés, les espèces oxydantes telles que l'oxygène $O_2\bullet^-$ et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se produisent dans le site de réduction, et des réactions radicalaires ont lieu:



L'augmentation de l'efficacité de ce procédé par l'addition de l'ozone a été étudiée et donnée dans les équations (27-32). Avec l'ajout de H₂O₂, la dégradation des polluants est renforcée par la décomposition du H₂O₂ qui augmente la production de HO• (Eq. 16 et 26).



Récemment, les études se sont de plus en plus concentrées sur le perfectionnement de l'efficacité des photocatalyseurs, tels que doper : des métaux, ions en métal, oxydes de semi-conducteur, et atomes de non-métal (N, S, I, C), dans TiO₂ pour prolonger le spectre d'absorption à la lumière visible, ralentir la vitesse de recombinaison des paires d'électron/trou, et augmenter l'efficacité de transfert de charge [54]. Par conséquent, l'efficacité photocatalytique sous l'illumination visible/solaire peut être fortement améliorée, et l'énergie électrique et les frais d'exploitation peuvent être sensiblement réduits.

d.1 –Photocatalyseur TiO₂

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. C'est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane. Le dioxyde de titane est un composé très stable et pratiquement insoluble, car très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds [67].

C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans la fabrication des produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile figure I.3. La phase anatase est métastable, tandis que la phase rutile est thermodynamiquement stable.

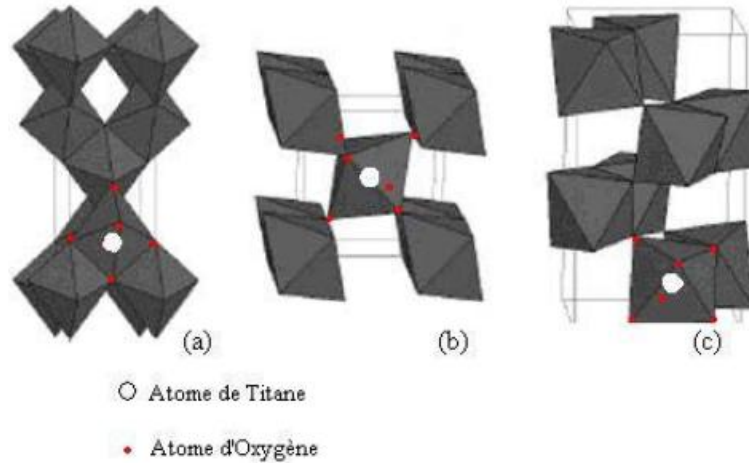


Fig. I.3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Le TiO_2 absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. Le TiO_2 -P25 Degussa est l'oxyde de titane le plus utilisé dans la plupart des applications de réactions de dégradation photocatalytique. C'est un mélange de 80% et 20% respectivement d'anatase et de rutile.

d.2 – Photodégradation du bleu de méthylène par TiO_2

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le semi-conducteur TiO_2 dans l'eau sous l'irradiation UV est donné sur la figure I.4 [68]:

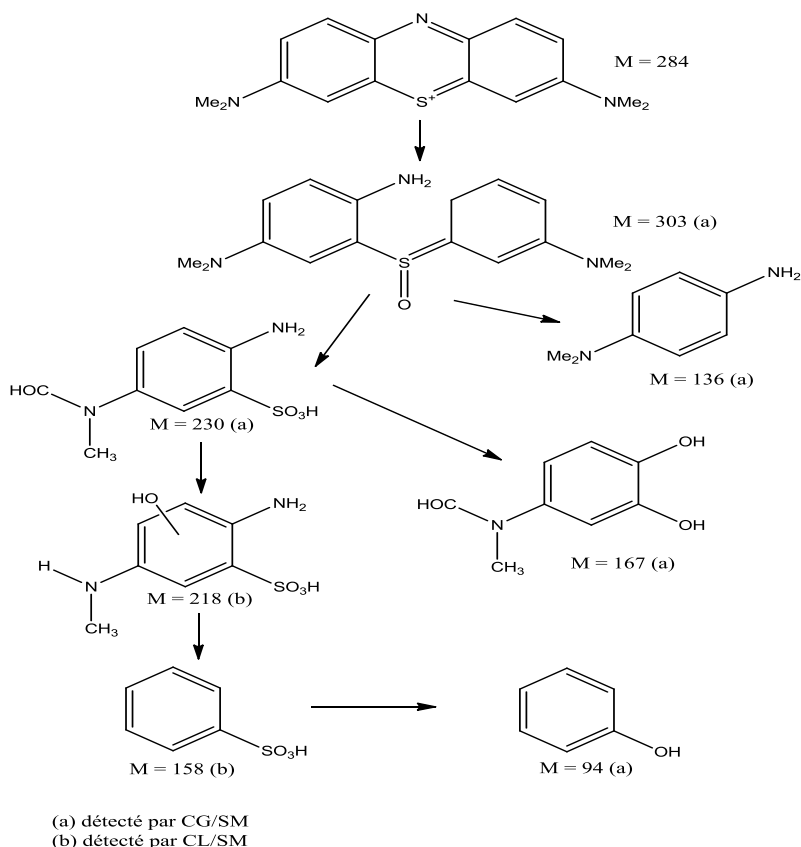


Fig. I-4: Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [68].

I.2.3.2-Sonolyse

Un grand nombre d'études ont été effectuées sur l'utilisation de processus sonochimiques pour traiter une variété de contaminants chimiques, la plupart du temps dans des systèmes aqueux.

Les techniques d'oxydation sonochimique comportent l'utilisation des ondes ultrasonores qui ont été observées pour la première fois par les ingénieurs nautiques britanniques en 1894. Ces ondes ayant des fréquences au-dessus de ceux dans la marge d'audition de la personne moyenne (> 16 kHz) pour produire un environnement oxydant. Ensuite, en 1927 **Richards et Loomis** ont réalisé les premières études sur les effets chimiques des ultrasons avec l'oxydation des ions iodures en iode, puis l'utilisation des ultrasons en chimie a été grandissante au niveau de la communauté scientifique à partir des années 1980 avec l'apparition des céramiques piézoélectriques pour les ultrasons de haute fréquence.

La sonolyse est principalement basée sur la cavitation acoustique comprenant la formation, croissance, et implosion des bulles dans un liquide, comme illustré sur la figure I.5.

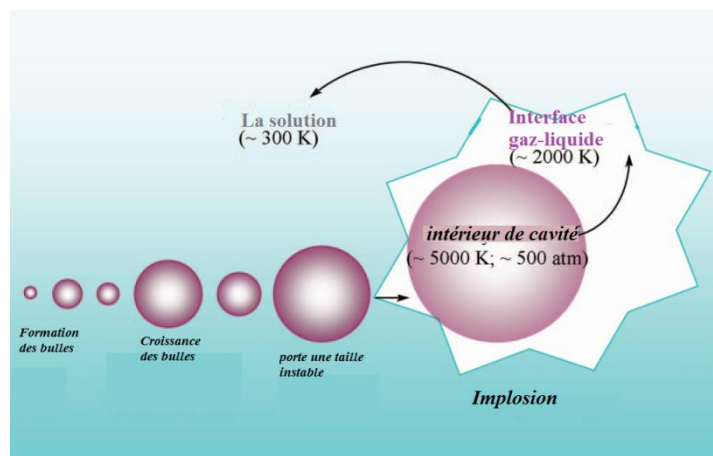


Fig. I-5: Principe des ultrasons

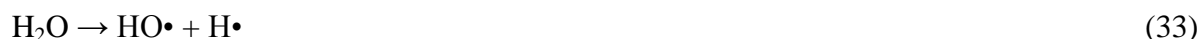
Des pressions sont exercées sur le liquide par compression et expansion des ondes ultrasons, respectivement. Quand la pression appliquée au liquide est suffisamment grande, la distance moyenne entre les molécules excéderait la distance moléculaire critique nécessaire pour contenir intact le liquide, et le liquide se cassera en dehors pour former des cavités faites en microbulles pleines de vapeur et de gaz. Le gaz et les vapeurs sont comprimés à l'intérieur de la cavité produisant de la chaleur, qui produit finalement un point chaud localisé de courte vie, créant des pressions et des températures locales très élevées.

Le point chaud localisé produit par l'implosion rapide des cavités acoustiques a une durée de vie très courte ($<10 \mu\text{s}$), impliquant l'existence du chauffage et du refroidissement extrêmement élevés approximativement au 10^{10} K/s [54]. Dans le modèle structuré du point chaud représenté sur la figure I-5, il y a principalement trois régions pour les réactions chimiques:

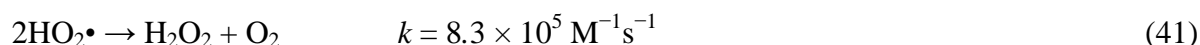
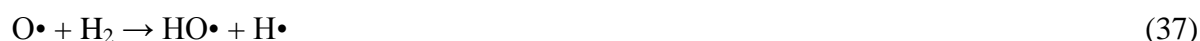
- (a) un noyau gazeux chaud auquel la température et la pression sont extrêmement élevées,
- (b) une région interfaciale avec le gradient radical dans la température et la densité radicale locale, et
- (c) la solution à la température ambiante.

L'énergie ultrasonore influence les réactions chimiques en fournissant la chaleur énorme (pyrolyse) ou en produisant les radicaux réactifs libres, et en augmentant la vitesse de transfert de masse dans un soluté.

A l'intérieur de la bulle de cavitation, les molécules d'eau sont pyrolysés formant des radicaux HO• et H• dans la phase gazeuse de la réaction (Eq.33). Le substrat réagit avec HO• ou subit la pyrolyse. Dans la région interfaciale, une réaction semblable se produit mais dans une phase aqueuse, et la recombinaison des radicaux HO• pour former H₂O₂ (Eq.34). En solution, un petit nombre de radicaux libres produits dans les cavités ou à l'interface peut se déplacer dans la phase liquide, et les réactions sont fondamentalement entre le substrat et HO• ou H₂O₂.



La sonolyse de l'eau peut être réalisée en présence de tout gaz [54]. À l'air libre, des activités sonochimiques sont améliorées parce que la dissociation thermique de la molécule d'oxygène peut se produire, menant à la génération de radicaux HO• selon les réactions (35-39). L'oxygène peut également agir en tant qu'extracteur d'atome d'hydrogène supprimant la recombinaison de HO• et H•, et un autre agent oxydant HO₂• est en plus formé selon les réactions (39) et (40). D'ailleurs, un rendement plus grand de H₂O₂ et O₃ a lieu comme illustré dans les Eqs.(41) et (42).



La combinaison des ultrasons avec d'autres procédés peut fournir une dégradation optimale des polluants organiques, par exemple : sonocatalyse, sonophotolyse, et sonophotocatalyse [69].

I.2.3.3-Technologies Électrochimiques d'Oxydation

a- Oxydation anodique

L'oxydation électrochimique, avec les avantages principaux de la compatibilité environnementale, la polyvalence, l'efficacité énergétique, et la rentabilité, apparaît comme un procédé prometteur pour éliminer des polluants de l'eau usagée, qui est devenu récemment un domaine de recherche intense.

À l'anode, les molécules d'eau sont oxydées et menées à la formation des radicaux, tandis qu'à la cathode, le gaz d'hydrogène est produit et n'est pas impliqué dans l'oxydation des polluants. Par conséquent, la méthode électrochimique utilisée dans le traitement des eaux résiduaires se concentre principalement sur l'oxydation anodique. Elle a montré que les matériaux d'électrode jouent un rôle principal dans l'oxydation électrochimique en influençant l'efficacité de l'oxydation, voies de dégradation, et mécanismes de réaction. Basé sur les mécanismes impliqués dans l'oxydation de polluants, les matériaux d'électrode ont été classifiés dans deux groupes principaux qui sont les anodes actives comprenant Pt, l'IrO₂, et le RuO₂, et anodes inactives comprenant PbO₂, SnO₂, et diamant dopé au bore (BDD). La réaction initiale dans les deux anodes (généralement noté M) correspond à l'oxydation des molécules d'eau produisant l'oxygène actif et les radicaux hydroxyles adsorbés M(•OH) :



La surface des anodes actives agit fortement avec les radicaux HO•, ayant pour résultat la transformation en un super-oxyde (MO) (réaction 44).



Le MO, qui a une capacité d'oxydation plus faible que OH•, peut participer dans l'oxydation des polluants organiques (R), et les couples redox MO/M réagissent en tant que médiateur dans la réaction (45). Au même temps, il existe une réaction de concurrence, c'est la réaction de l'évolution de l'oxygène par la décomposition chimique du MO de la réaction (46).



Il est nécessaire de mentionner qu'un oxydant comme l'ozone peut être produit par la décharge de l'eau à l'anode suivant la réaction (48), et du peroxyde d'hydrogène peut également être produit par la réaction (49). C'est-à-dire, sans compter que le radical HO• est l'oxydant le plus fort, les autres espèces réactives de l'oxygène telle que H₂O₂ (réactions 47 et 49), et O₃ (réaction 48), sont produites dans l'oxydation électrochimique.

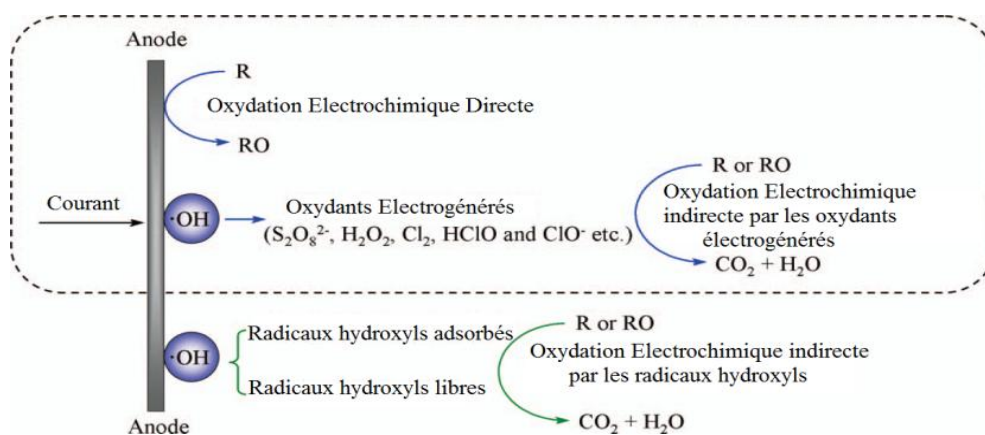


Fig. I-6: Dégradation électrochimique.

b- Photoelectrocatalyse

La photo-électro-catalyse, est une technologie naissante dans laquelle une anode à base de film mince de TiO₂ est irradiée avec une lumière UV, a récemment suscité la grande attention pour le traitement d'eau usée [70,71].

Avec l'aide de la photocatalyse, la technologie électrochimique peut fournir un rendement beaucoup plus élevé pour le traitement d'eau usagée. Des électrons photo-induits sont extraits en continu à partir de l'anode par un circuit externe, qui cause la suppression de la recombinaison électron/trou (Eq.20) et l'inhibition des réactions électron-réactions intermédiaires (Eqs. 23-26).

Simultanément, la génération de la plus grande quantité de trous de la réaction (19) et de HO• des réactions (21) et (22) est favorisée.

Ainsi, la photo-électro-catalyse augmente en grande partie l'oxydation des polluants en comparaison à la photocatalyse.

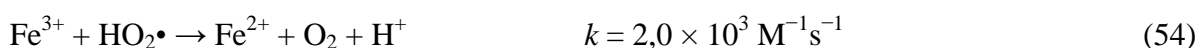
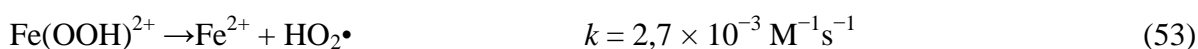
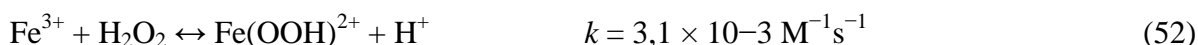
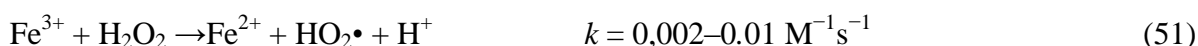
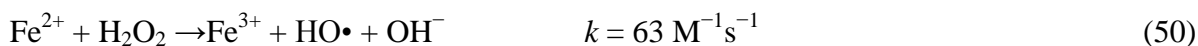
Des recherches récentes sur l'élimination des polluants par photo-électro-catalyse ont démontré sa meilleure performance que la photocatalyse et l'oxydation électrochimique [72,73].

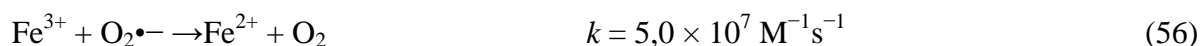
I.2.3.4- Procédé Fenton

Les diverses revues ont maintenu l'attention sur : le mécanisme complexe de Fenton et des réactions like-Fenton, les facteurs importants influençant l'efficacité de ces processus dans les applications au traitement de l'eau et du sol, le progrès de toutes les technologies électrochimiques basées sur la chimie de la réaction de Fenton, et l'application de l'oxydation par Fenton au traitement des eaux usées industrielles. Fenton et les réactions relatives, vus comme technique potentiellement commode et économique, regroupent des réactions de peroxyde (habituellement H₂O₂) ou l'oxygène dissous avec des ions de fer pour produire des espèces oxydantes pour traiter les polluants organiques ou inorganiques.

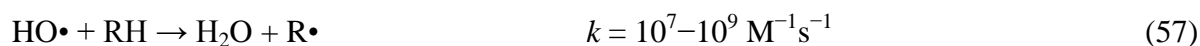
Le mécanisme généralement admis du processus homogène de Fenton, lancé par la génération des radicaux hydroxyles dans un milieu acide, et un certain nombre de réactions cycliques, qui utilisent les ions ferreux ou ferriques comme catalyseur pour décomposer H₂O₂ (Eqs. 50 et 51).

La réaction de Fenton (50) est propagée par la régénération de Fe²⁺, qui peut avoir lieu par la réduction de Fe³⁺ avec du H₂O₂ de la réaction (51), HO₂• de la réaction (54), un radical organique R de réaction (55), ou O₂•⁻ de la réaction (56). La réaction (51) est associée à une transformation en deux étapes dans laquelle les complexes Fe(III)-peroxo formés dans la réaction d'équilibre (52) se décomposent en Fe²⁺ et HO₂• suivant la réaction (53).





La décomposition des polluants organiques (RH) par HO• est principalement par soustraction de H des liaisons C-H, N-H ou O-H (Eq. 57), et de s'ajouter aux liaisons C=C ou anneaux aromatiques, selon le potentiel d'ionisation des polluants organiques. Les radicaux organiques intermédiaires produits (R•) peuvent réagir avec Fe³⁺ et H₂O₂, formant R⁺ et ROH (Eqs. 55, 58 et 59) qui peuvent être encore oxydé. En présence d'oxygène, les radicaux R• peuvent réagir avec O₂ pour donner HO₂• (Eq. 60), les radicaux peroxy (ROO•), ou radicaux oxyde (RO), Eq.(61), dans lequel le polluant peut être finalement dégradé en CO₂, H₂O, et acides organiques.



a- Procédé photo - Fenton

Le processus Fenton couplé à l'irradiation UV ou visible, à savoir le processus photo-Fenton, mène invariablement à l'augmentation de l'efficacité de dégradation.

La photolyse de H₂O₂ de la réaction (16) se produit en utilisant la lumière UV ($\lambda < 285 \text{ nm}$) parce que H₂O₂ a une absorbance maximum à 210-230 nm [54].



La photoréduction des ions ferriques aqueux (Eq.62) a lieu également en-dessous d'une longueur d'onde de 365 nm, qui reproduit Fe²⁺, augmentant la production de HO• de la réaction (50).

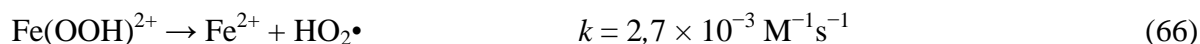
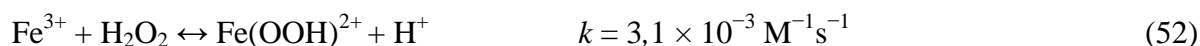
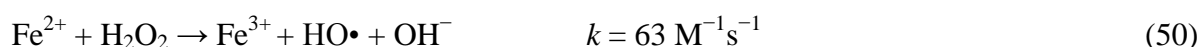


Sous l'irradiation visible, une dégradation et une minéralisation beaucoup plus rapide ont été observées de divers colorants par la réaction photo-Fenton dû au transfert efficace d'électrons à partir de la lumière visible-colorant excité au Fe^{3+} , menant au cycle catalytique de Fe^{3+} / Fe^{2+} (Eqs. 63 et 64).



b- Procédé sono - Fenton

Dans le cas des ultrasons couplé au processus Fenton, la dégradation des polluants est accélérée. La décomposition du H_2O_2 sous l'irradiation ultrasonore produit une concentration plus élevée de $HO\bullet$ selon la réaction (65). Sans compter que dans les réactions de Fenton décrites précédemment, le complexe $Fe(OOH)^{2+}$ peut être efficacement dissocié en Fe^{2+} et $HO_2\bullet$ sous l'irradiation ultrasonore (Eq.66), qui rend plus disponible Fe^{2+} dans la solution provoquant un taux plus élevé de la réaction de Fenton (50).



c- Procédé électro - Fenton

La technologie d'électro-Fenton est basée sur les réactions électrochimiques qui sont employées pour produire in-situ un ou les deux réactifs de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) dans tout le processus. Les réactifs produits dépendent de la configuration de cellules, la nature des électrodes, le potentiel appliqué ou l'état de courants, et de la solution.

La plupart des études se sont concentrées sur l'électro-génération continue du H_2O_2 à la cathode appropriée, à partir de la réduction de l'oxygène directement injecté en tant que gaz pur ou air bouillonné, comme exprimé dans la réaction (67). Le H_2O_2 produit dans la solution acide réagit avec Fe^{2+} ou les catalyseurs de fer pour produire $HO\bullet$ par la réaction de Fenton (50).



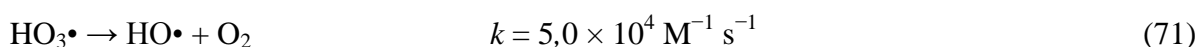
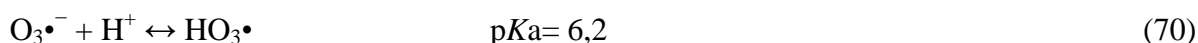
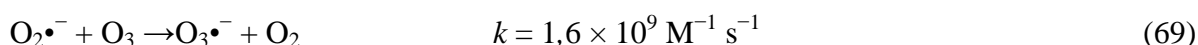
Récemment, il y a un grand intérêt pour l'utilisation de la méthode photoélectro-Fenton pour le traitement des eaux résiduaires. La solution est traitée sous les conditions d'électro-Fenton et irradié avec la lumière UV ou visible pendant ou après l'électrolyse pour accélérer le taux de minéralisation de polluants.

Le processus électro-Fenton peut également être amélioré par les ultrasons (sonoélectro-Fenton). La cavitation peut accélérer le processus de minéralisation par la génération de HO• par sonolyse de la réaction (33), le perfectionnement du transfert de masse, et la pyrolyse des produits organiques.

I.2.3.5-Ozonation

Les processus basés sur l'ozone sont probablement prometteurs pour le traitement efficace de l'eau contenant les composés organiques récalcitrants, tels que des chlorophénols, pesticides, et produits pharmaceutiques.

L'ozone est un oxydant très sélectif avec des potentiels standards de 2,07 V/ENH dans la solution acide et 1,25 V/ENH dans la solution basique, et est récemment utilisé beaucoup plus dans le traitement et la purification de l'eau. Il y a deux mécanismes d'oxydation, à savoir l'attaque électrophile directe par l'ozone moléculaire et l'attaque indirecte par la formation des radicaux hydroxyles.



Il est indiqué que la combinaison de l'ozone avec du peroxyde d'hydrogène (O₃ / H₂O₂) peut améliorer la dégradation des composés organiques. Cependant, l'ozonation a été montrée pour réaliser une minéralisation très limitée des composés organiques, dû à la solubilité relativement faible et la stabilité de l'ozone dans l'eau et la réaction lente avec quelques composés organiques. Récemment, des recherches condensées ont été portées sur les processus d'ozonation catalytiques pour augmenter la production de HO• et l'efficacité de dégradation. Il y a l'ozonation catalytique homogène qui est basée sur l'activation d'ozone par des ions

métalliques présents dans le soluté, et l'ozonation catalytique hétérogène en présence des oxydes du métal ou des supports de métaux/oxyde du métal.

Dans des études d'ozonation catalytiques homogènes, les catalyseurs proposés sont les métaux de transition tels que Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), et Zn(II),

La généralisation de cette technique, c.-à-d. ozonation, est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessitent sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau, ainsi que son transfert de masse très faible.

I.2.3.6- Plasma d'air humide non thermique

Comme il a été décrit dans les paragraphes précédents, plusieurs méthodes de procédés d'oxydation avancée ont été appliquées pour la dégradation de polluants organiques et en particulier les colorants de textile. Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant "Glidarc", a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien dans la solution que dans la phase gazeuse. En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasmagène. Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N₂, O₂, et H₂O. Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO•, •OH, et HO₂• [74].

Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide:

Formation d'ozone O₃



Formation d'acides nitrés et de NO_x





Formation de radicaux primaires HO• et HO₂•



Formation d'eau oxygénée H₂O₂



I.2.3.6.a- Dégradation du bleu de méthylène par plasma non thermique

Dans cette étude, la dégradation du bleu de méthylène (MB) en milieu aqueux par plasma non-thermique (NTP) a été étudiée en utilisant trois gaz différents d'alimentation: N₂, Ar, et O₂. La génération de peroxyde d'hydrogène dans l'eau a changé selon le gaz d'alimentation (N₂ < Ar < O₂). L'ajout de la pyrite (FeS₂) au réacteur du plasma non-thermique en milieu acide ayant pour résultat une augmentation accentuée de l'élimination du colorant et l'abattement de COT [75]. Le mécanisme de dégradation proposé est le suivant:

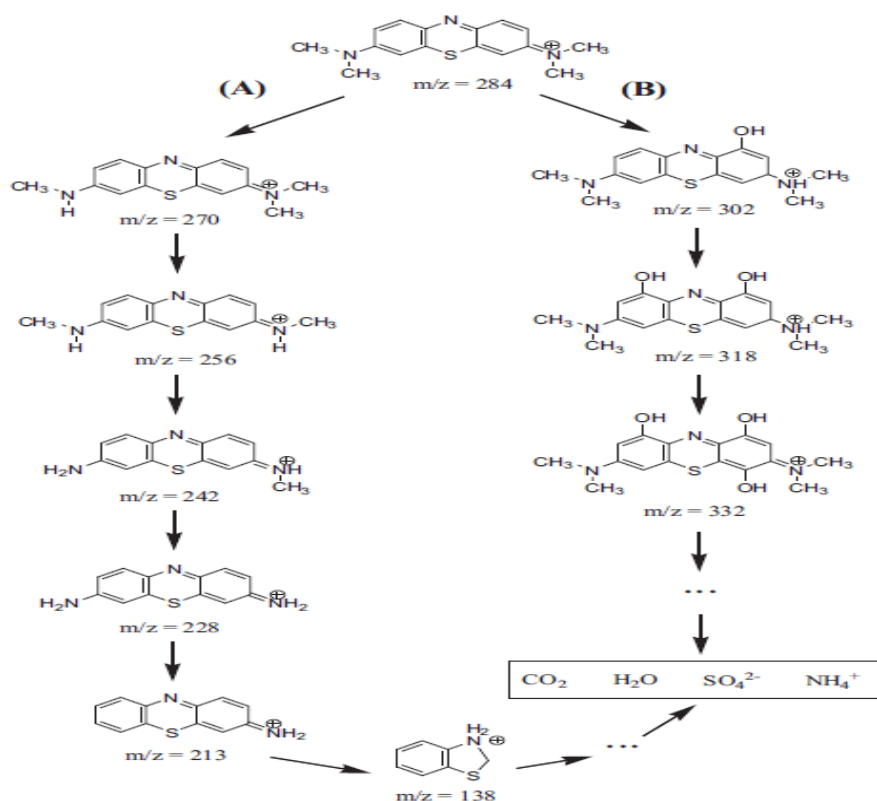


Fig. I-7: Dégradation du bleu de méthylène par plasma non-thermique [75].

I.2.3.6.b-Dégradation du MB par plasma de décharge diélectrique

La dégradation d'une solution de bleu de méthylène employant la technique de la décharge de barrière diélectrique (DBD) est donnée comme résultats [76]: le taux de dégradation dans les solutions acides est plus haut que celui dans les solutions alcalines et le plus bas taux de dégradation est obtenu à partir de la solution neutre. L'existence de OH^- dans la phase liquide peut favoriser la génération des radicaux hydroxyles pendant le processus de dégradation. O_3 et $\text{HO}\cdot$ sont les facteurs principaux pendant le processus de dégradation du bleu de méthylène. NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- sont découverts dans la phase liquide par le chromatogramme ionique.

Donc les molécules de bleu de méthylène sont oxydées en ions inorganiques par le plasma de DBD (fig. I-8).

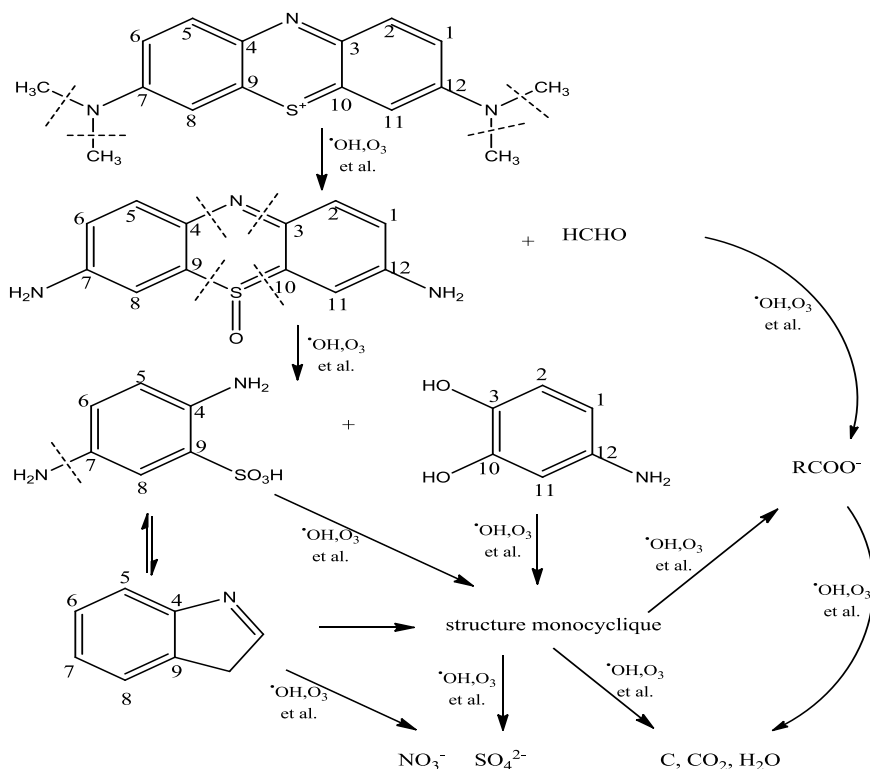


Fig. I-8: Dégradation du bleu de méthylène par le plasma de décharge diélectrique à pression atmosphérique [76].

I.2.4- Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée

Afin d'étudier tous les procédés d'oxydation avancée, il est recommandé de faire une comparaison entre eux pour vérifier le procédé le plus efficace.

Tableau I-7: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée

Technique	Avantage	Inconvénient
Ozonation (O₃)	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher.
H₂O₂	-Coût très abordable.	-Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.
Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	-Coût énergétique élevé.
UV seule	-Elimination des colorants; sans	-Investissement de base

Chapitre I : Partie Bibliographique

	production de boue.	relativement élevé; formation de sous produits.
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃ - Dégradation plus lente que les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans les eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse = 1 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout de réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du

<p>hétérogène</p>	<p>organiques. -Pas d'additif chimique. -TiO₂ synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.</p>	<p>rendement quantique faible. - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes.</p>
<p>Electro-Fenton</p>	<p>- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des organiques aromatiques.</p>	<p>- Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe (III) pour des pH trop élevés.</p>
<p>Sonochimie</p>	<p>-destruction complètement ou conversion des composés organiques. -pas des produits chimiques utilisés.</p>	<p>-faible efficacité de dégradation. -Procédé coûteux. -Pression et température élevées.</p>
<p>Plasma d'air humide</p>	<p>-Peu coûteux. -Simple d'utilisation.</p>	<p>-Efficacité limitée pour certains polluants organiques -Milieu corrosif</p>

I.3- Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants présents dans les eaux issues des activités industrielles, plus précisément sur le bleu de méthylène, et les technique de traitement qui sont les procédées d'oxydation avancée.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Ces colorants sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique hétérocyclique persistant, il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la médecine comme antiseptique, la chimie comme indicateur d'oxydoréduction, la biologie comme colorant vital...etc. comme la majorité des colorants synthétiques, le MB a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

Les procédés d'oxydation avancée représentent un puissant moyen pour la réduction de polluants réfractaires et/ou toxiques dans les eaux usées. Ils dégradent les molécules jusqu'à la minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes.

Les évaluations des coûts globaux disponibles indiquent que les POA sont des technologies économiques et efficaces pour la réduction des polluants.

Une attention principale devrait être consacrée à l'avenir par des chercheurs pour remplir un certain espace spécifique qui existe pour ces techniques dans les secteurs tels que :

- identification des intermédiaires de réaction,
- développement de taux des expressions basées sur les mécanismes de réaction établis,
- identification à haute échelle des paramètres et des critères pour la rentabilité et l'efficacité de destruction maximale.

D'ailleurs, l'amélioration de ces techniques pour une exploitation plus efficace de rayonnement solaire a pu assurer des solutions plus économiques au problème de la purification et du rétablissement d'eau.

CHAPITRE II :

PARTIE

EXPERIMENTALE

II.1- Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés.

Produit	Fournisseur	Qualité
Bleu de méthylène	Fluka	96%
Peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	Préparé par Prochima	30%
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	Fluka	95-97%
Sulfate ferreux, sept fois hydraté FeSO ₄ , 7H ₂ O	Sigma Aldrich	99%
Hydroxyde de Sodium	Aldrich	99%
Dioxyde de titane TiO ₂ -anatase	Riedel – de Haën	99,5%
Hydroxyde de Sodium NaOH	Sigma Aldrich	100%
Dioxyde de titane TiO ₂ -P25	Sigma Aldrich	99,5%

II.2- Les dispositifs expérimentaux

II.2.1-Montage utilisé

a- Réacteurs

Pour les différents procédés d'oxydation avancée (Fenton, photo-Fenton, UV seul, UV/ H₂O₂, UV/TiO₂), la dégradation du bleu de méthylène est effectuée dans le réacteur représenté sur la figure (II-1) avec un volume maximal de réacteur de 500 ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par Somiver. Le volume de traitement est de 300 ml. Par contre, la dégradation du bleu de méthylène par les procédés sonochimiques a été réalisée dans le réacteur représenté sur la figure II-2.

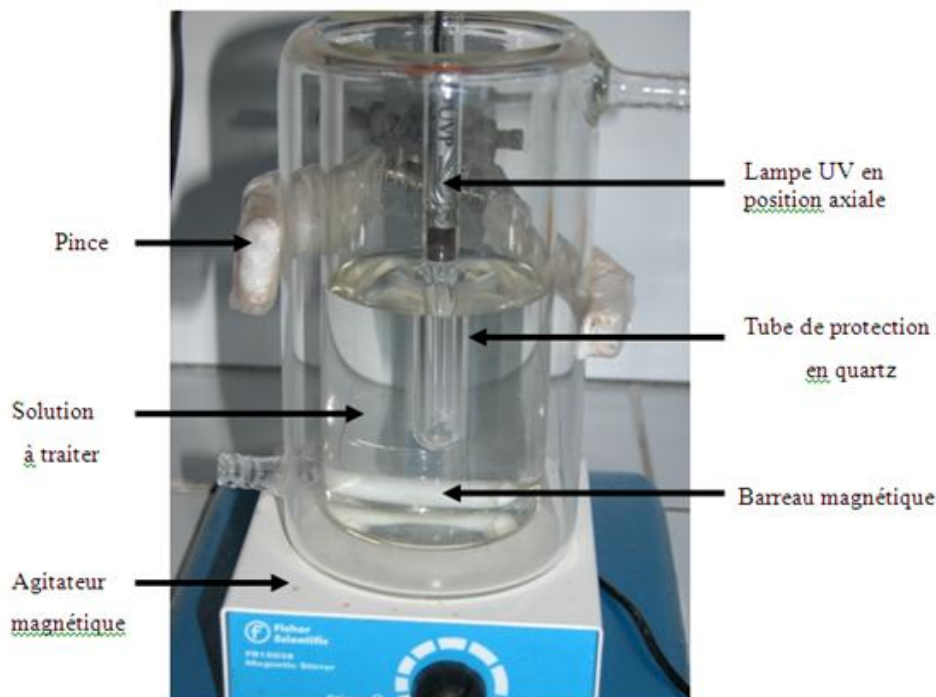


Fig. II-1: Dispositif de procédé d'oxydation avancée.

b- Lampes

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par deux lampes UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type 1115 (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. Les longueurs principales d'émission sont situées à 254 et 365 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis.

La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure II-1).



Fig. II-2: Dispositif pour les procédés ultrasonores.

II.2.2-Techniques d'analyses

a- spectrophotométrie UV/Visible

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre OPTIZEN POP UV/Vis à la longueur d'onde 665 nm, le spectre du bleu de méthylène est représenté ci-dessous

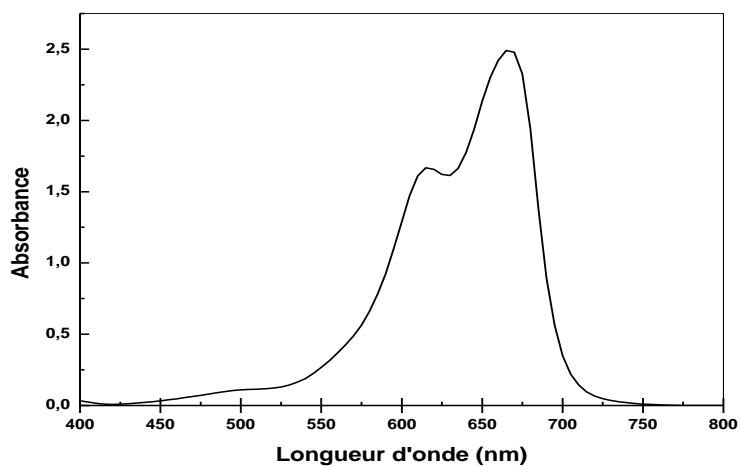


Fig. II-3: Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.

b- Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution du bleu de méthylène, on utilise soit :

- ✓ Une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1éqg/L) ou;
- ✓ Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1éqg/L).

c- La centrifugeuse

La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Sigma 1-6P pour assurer la séparation de la solution hétérogène du bleu de méthylène/TiO₂ avant de faire les analyses UV/Vis.

d- Le radiomètre

Les flux lumineux émis par les rayonnements solaires ont été mesurés par un radiomètre (type VLX 3W), qui provient de chez Pen-Ray lamps group, équipé de différents détecteurs permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes: UVX-254, UVX-310 et UVX-365.

Les manipulations de la photocatalyse hétérogène à irradiations solaire sont effectués au mois du Juin entre 9 heures et midi, l'énergie solaire émise pendant cette période a été trouvée 1,54 W/cm².

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET

DISCUSSION

Notre travail porte sur la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène, par les procédés d'oxydation avancée suivants : UV seul, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/TiO₂, US seul, US/UV et US/H₂O₂/Fe²⁺. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. Pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

III.1-Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 665$ nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues (3 ; 5 ; 10 ; 15 et 18 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés sur le tableau et la figure III.1.

Tableau III-1 : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations

[MB] mg/L	Absorbance
3	0,515
5	0,848
10	1,642
15	2,452
18	2,722

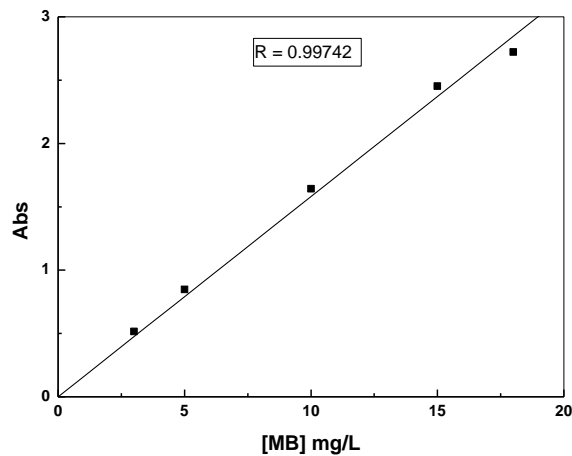


Fig. III-1: Courbe d'étalonnage.

La courbe ci dessus (fig.III.1) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (88)$$

$$\text{à } t=0 : A_0 = \varepsilon.l.C_0 \quad (89)$$

$$\text{au temps } t : A = \varepsilon.l.C \quad (90)$$

En faisant le rapport (90)/(89) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (91)$$

C/C_0 : représente la fraction du bleu de méthylène non-dégradé.

III.2-Elimination du bleu de méthylène par les différents procédés d'oxydation avancée

III.2.1-Oxydation du bleu de méthylène par le procédé Fenton

a) Effet du pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton.

Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions Fe^{2+} dépend du pH du milieu.

Ainsi, nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Nous avons fait varier le pH de 2 à 4. Les résultats sont présentés dans la figure III-2 et le tableau III-2.

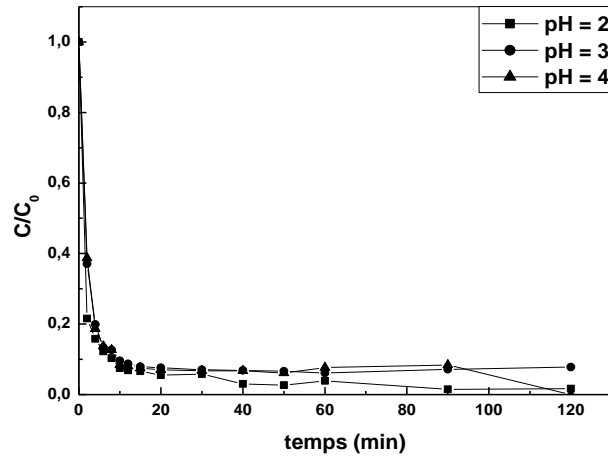


Fig.III-2: Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton.

[MB] = 5 mg/L; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; R =16; T = 19°C.

Tableau III-2: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du pH
(t = 60 min) :

pH	Rendement (%)
2	97,3
3	93,9
4	92,4

D'après le tableau précédent, nous avons remarqué que le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton est pH = 2, avec un rendement de 98,4% au bout de 120 min.

b) *Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [MB]$*

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton. La figure III-3 montre la décoloration du bleu de méthylène en fonction du temps, en faisant varier le rapport [H₂O₂]/[MB] de 8 à 32 et en fixant la concentration du MB à 5 mg/L.

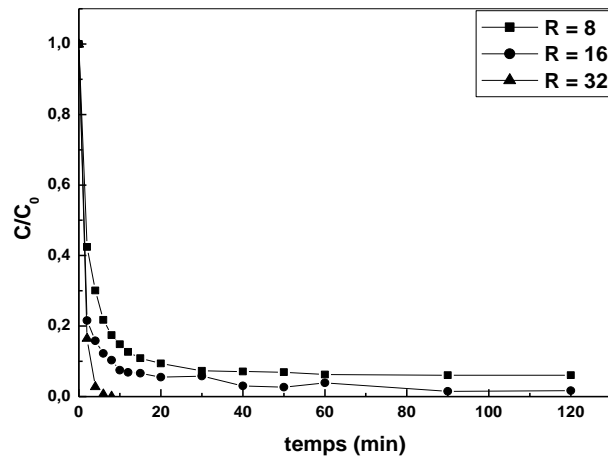


Fig.III-3 : Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton. $[MB] = 5 \text{ mg/L}$; $pH = 2$; $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau III-3: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ à $t = 8 \text{ min}$.

$R = [H_2O_2]/[MB]$	Rendement (%)
8	82,7
16	89,7
32	100

Les résultats obtenus dans le tableau et la figure précédents montrent que le rendement de dégradation du bleu de méthylène augmente de 82,7% à 100% respectivement pour les rapports 8 à 32. En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant.

c) Effet de la concentration des ions Fe(II)

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe (II) de $0,5 \times 10^{-4}$ à $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

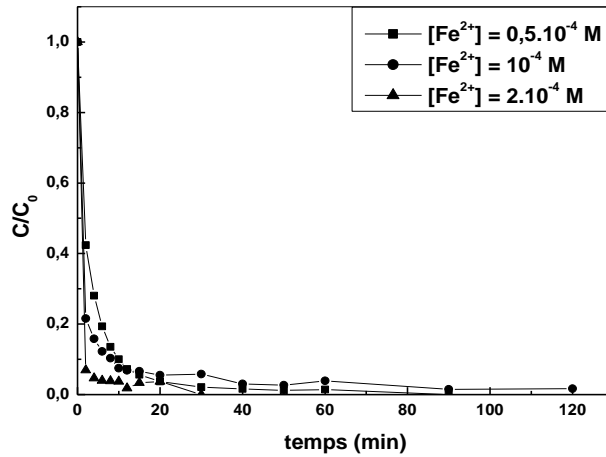


Fig. III-4 : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton. [MB] = 5 mg/L; pH = 2; R =16; T = 20°C.

Tableau III-4: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de [Fe²⁺]

[Fe ²⁺] (M)	Rendement (%)
0,5 × 10 ⁻⁴	97,9
10 ⁻⁴	94,4
2×10 ⁻⁴	100

Le tableau III-4 résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton à t= 30 min. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est 2.10⁻⁴M.

d) Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB]

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé Fenton. Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène de 3 à 15 mg/L, en fixant les autres paramètres ([Fe²⁺] = 10⁻⁴M, pH = 2, R = 16). Les résultats sont représentés sur la figure III-5 et le tableau III-5.

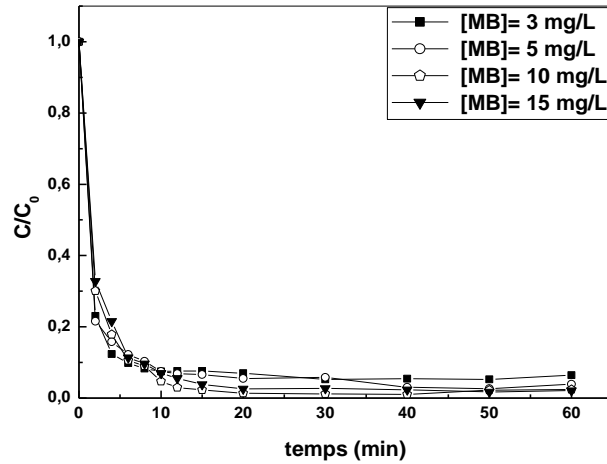


Fig. III-5: Effet de la concentration en MB sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 2$; $R = 16$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau III-5: Rendements de dégradation du MB par le procédé Fenton en fonction de sa concentration.

[MB] (mg/L)	Rendement (%)
3	93,6
5	96,2
10	97,6
15	97,9

Nous avons remarqué dans ce cas une augmentation du rendement de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène. Nous pouvons expliquer ces résultats par la formation d'un précipité à 3 mg/L et ceci a rendu la dégradation du bleu de méthylène difficile. La dégradation du vert malachite a aussi été affecté par l'augmentation de la concentration initiale du colorant [77].

III.2.2- Oxydation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$)

a) Effet du pH

Pour étudier l'efficacité de ce procédé, nous avons examinés l'effet de pH (2, 3 et 4) dans des conditions bien déterminés (voir la figure III-6).

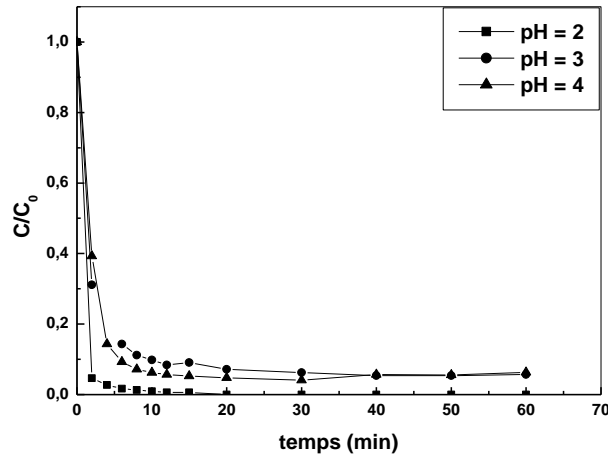


Fig. III-6: Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton.

[MB] = 5 mg/L; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M; R = 16; T = 20°C.

Tableau III-6: Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du pH (t = 20 min)

pH	Rendement (%)
2	100
3	92,9
4	95,3

De la figure et le tableau ci-dessus, nous remarquons que le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton est le pH = 2. À des pH supérieurs à 2, nous avons remarqué la formation d'un précipité après un certains temps de traitement et ceci a été trouvé par Kaiqun Wu et al. qui ont étudié l'élimination du vert malachite par le procédé photo-Fenton. Ils ont expliqué cet phénomène par le précipitation de fer (II) sous forme Fe₂O₃.nH₂O à pH > 2 [78].

b) *Effet du rapport R= [H₂O₂] / [MB]*

La dégradation du colorant (5 mg/L) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes rapports (R) allant de 8 à 32.

Les résultats sont illustrés dans la figure III-7 et le tableau III-7.

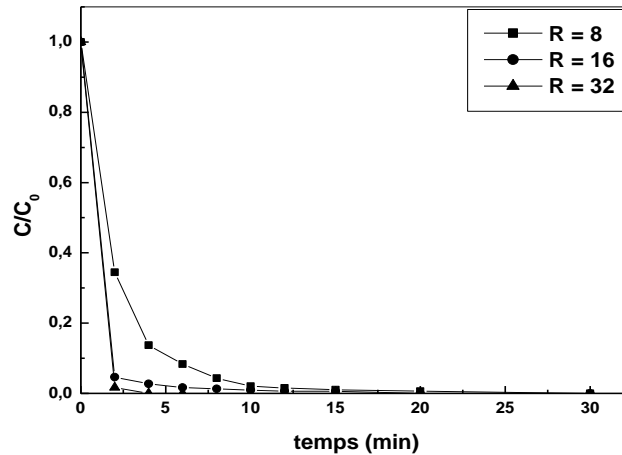


Fig. III-7: Effet de rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton. $[MB] = 5 \text{ mg/L}$; $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 2$; $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III-7: Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du rapport $R = [H_2O_2]/[MB]$.

$R = [H_2O_2]/[MB]$	Rendement (%)
8	99,4 à $t = 20\text{min}$
16	100 à $t = 20 \text{ min}$
32	100 à $t = 04 \text{ min}$

De cette figure et ce tableau nous constatons qu'avec l'augmentation de concentration de H_2O_2 , le taux de dégradation devient plus grand, et le rapport optimal pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton est $R = 32$.

c) Effet de la concentration des ions Fe(II)

La concentration du fer ferreux joue un rôle important sur l'efficacité du procédé photo-Fenton. Pour cela, nous avons déterminé la concentration optimale pour la dégradation du bleu de méthylène, en faisant varier la concentration de Fe^{2+} de $0,5 \times 10^{-4}$ à $2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Les résultats sont consignés dans la figure et le tableau III-8.

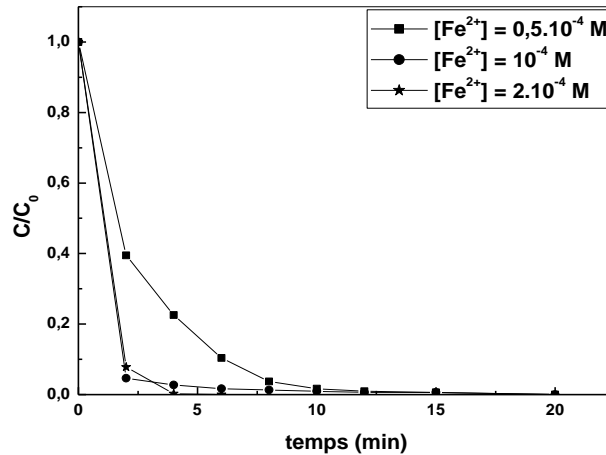


Fig. III-8: Effet de la concentration de fer (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton. [MB] = 5 mg/L; R = 16; pH = 2; T = 25 °C.

Tableau III-8: Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du [Fe²⁺] (t = 6 min).

[Fe ²⁺] (M)	Rendement (%)
0,5 × 10 ⁻⁴	89,7
10 ⁻⁴	98,4
2 × 10 ⁻⁴	100

La concentration de fer (II) a une influence sur la dégradation du bleu de méthylène. Par augmentation de [Fe²⁺], le rendement de dégradation augmente jusqu'à 100% en un temps très court et à une concentration de 2.10⁻⁴ M. L'effet catalytique de fer ferreux sur la dégradation du bleu de méthylène est expliqué par leur contribution à la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires, additionnels à ceux formés par le clivage de H₂O₂ sous l'action des ultraviolets (eq.16).



d) *Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB]*

L'efficacité du procédé photo-Fenton peut être affecté par la quantité du polluant existant dans la solution. De ce fait, nous avons essayé de vérifier l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur sa dégradation par ce procédé. Les concentrations examinées sont: [MB] = 3; 5; 10 et 15 mg/L. Les résultats sont présentés sur la figure et le tableau III-9.

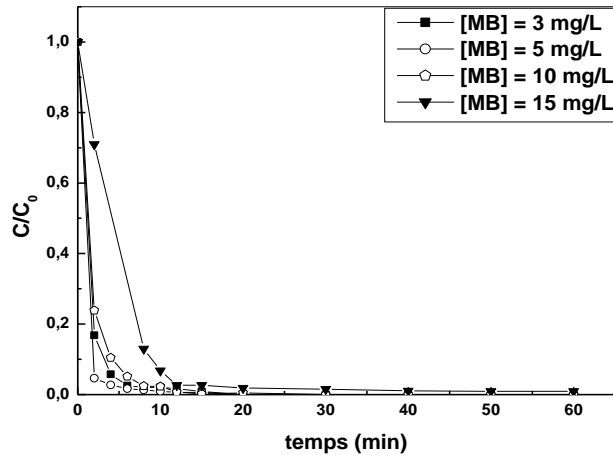


Fig. III-9: Effet de la concentration du MB sur sa dégradation par le procédé photo-Fenton.

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $R = 16$; $\text{pH} = 2$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III-9: Rendements de dégradation du MB par le procédé photo-Fenton en fonction du [MB].

[MB] (mg/L)	Rendement (%)
3	99,1
5	99,3
10	98,2
15	97,4

Le taux de dégradation de notre colorant diminue lorsque sa concentration augmente. Taha M. Elmorsi [79] a expliqué ce résultat par l'absorption du colorant à la lumière UV ce qui empêche la formation des radicaux hydroxyles et donc ralentir la vitesse de dégradation.

III.2.3-Oxydation du bleu de méthylène par les irradiations UV seul :

La technologie de rayonnement a été appliquée à une variété de problèmes d'intérêt environnemental, qui s'est avéré utile pour la décoloration et la dégradation des colorants [80-82], le traitement de boue d'épuration [83], l'oxydation des polluants organiques [84], l'élimination des pesticides [85,86], et la décomposition des composés pharmaceutiques [87]. L'effet du rayonnement sur la dégradation d'un produit chimique indiqué dépend de la propriété du produit chimique elle-même et la quantité d'énergie déposée dans le matériel exposé à un champ de rayonnement. Dans ce qui suit, nous allons étudier les paramètres qui peuvent influencer sur la dégradation du bleu de méthylène par la photolyse directe.

a) *Effet du pH*

Les expériences de dégradation du bleu de méthylène par la photolyse directe (UV₂₅₄) ont été réalisées à différents pH (pH =3; Ph du milieu = 5,9 et 10) pour une concentrations de [MB] = 5 mg/L. les résultats apparaissent sur la figure III-10 et le tableau III-10.

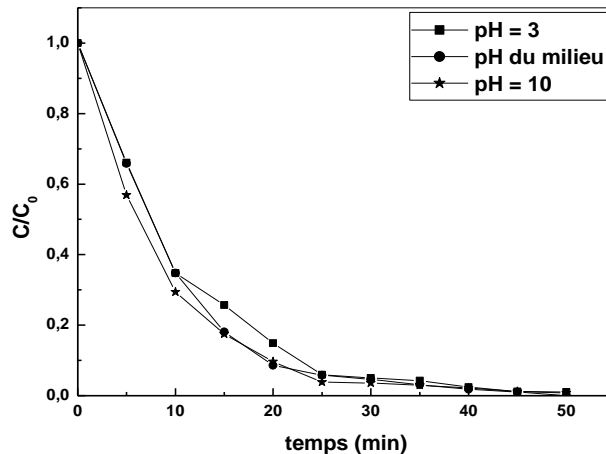


Fig. III-10: Effet de pH sur la dégradation du MB par UV₂₅₄. [MB] = 5 mg/L; T = 17°C.

Tableau III-10: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV₂₅₄ en fonction du pH.

pH	Rendement (%)
3	98,9
pH du milieu = 5,9	100
10	99,2

La dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV seul a été trouvée meilleure à pH du milieu avec un rendement de 100% au bout de 50 min.

b) *Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB]*

L'effet de la concentration du bleu de méthylène, a été étudié dans ce travail vu son grand influence sur l'efficacité de dégradation par la photolyse UV₂₅₄. Pour ce fait nous avons pris différentes concentrations en bleu de méthylène (3; 5; 10 et 15 mg/L). l'étude de la variation de vitesse initiale de dégradation a été aussi abordée. Les résultats obtenus apparaissent dans la figure III-11 et le tableau III-11.

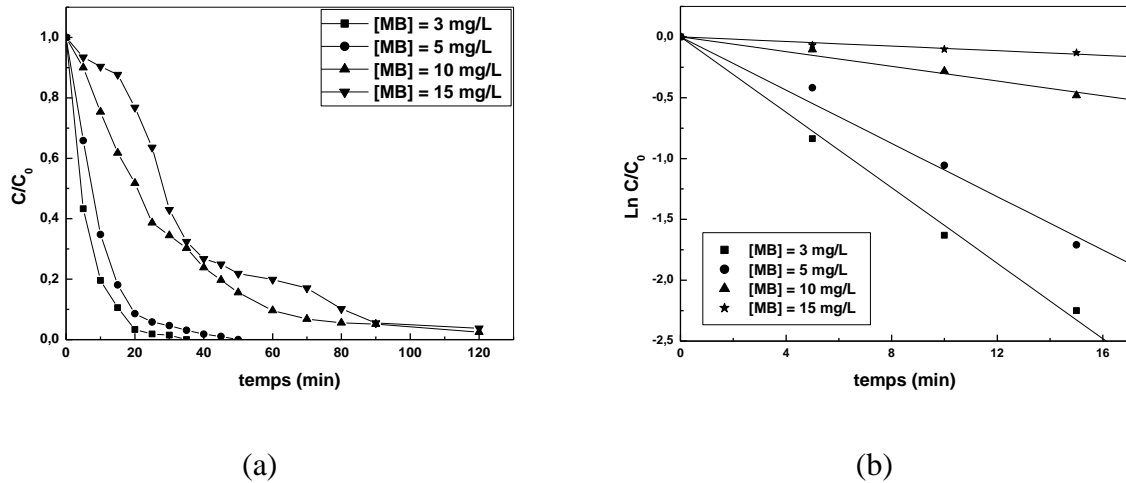


Fig. III-11 : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par UV₂₅₄. pH du milieu 5,9; T = 17°C.

Tableau III-11: Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé UV seul en fonction du [MB] (t = 35 min).

[MB] (mg/L)	Rendement (%)	$k_{app} (\text{min}^{-1}) \cdot 10^2$	r
3	100	15,50	0,997
5	97,0	10,94	0,995
10	69,8	03,02	0,991
15	67,6	00,94	0,977

Le taux de dégradation du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Il est expliqué par l'existence d'une compétition entre les produits intermédiaire de dégradation et le produit parent, qui est le bleu de méthylène, sur les radicaux hydroxyles.

L'étude cinétique de dégradation du bleu de méthylène par les rayonnements UV₂₅₄ seul est faite en appliquant la loi de vitesse suivante :

$$v = -\frac{d[MB]}{dt} = k_{app} \times [MB] \quad (92)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d[MB]}{[MB]} = k_{app} \times dt \quad (93)$$

Après intégration on obtient :

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -k_{app} t \quad (94)$$

Où :

C : la concentration du bleu de méthylène au temps t;

C₀ : la concentration du bleu de méthylène à l'instant t = 0 ;

k_{app} : la constante de vitesse apparente, exprimé en min^{-1} ;

t : le temps de traitement, exprimé en min.

D'après la figure, la diminution de la concentration du bleu de méthylène accélère la dégradation par la photolyse directe.

III.2.4-Oxydation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du couplage de l' UV_{254} avec le peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du bleu de méthylène.

a) Effet du pH

L'influence du pH sur chaque procédé est toujours vérifié dans notre travail. Comme le procédé de photolyse directe (UV_{254}) nous avons varié le pH entre le pH acide , de milieu et basique et les résultats sont regroupés sur la figure III-12 et dans le tableau III-12.

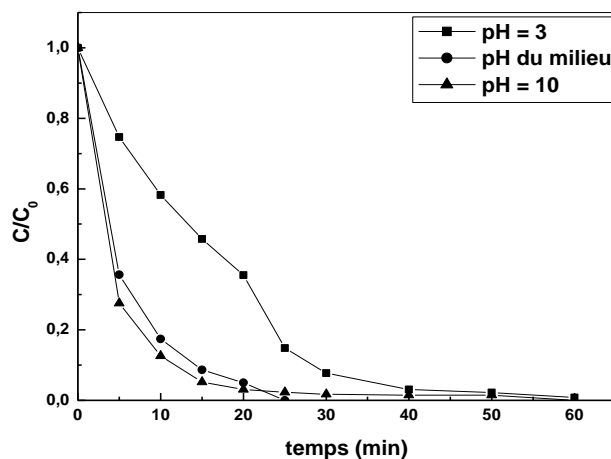


Fig. III-12: Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$.

[MB] = 5 mg/L; R = 16; T = 23 °C.

Tableau III-12: Rendements de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du pH (t = 25 min)

pH	Rendement (%)
3	85,2
pH du milieu = 5,9	100
10	97,7

Nous remarquons que la meilleure dégradation est obtenue à pH de milieu avec un rendement de 100% au bout de 25 min. Nous avons trouvé aussi à la fin de chaque réaction que le pH de la solution devient acide, ceci peut être expliqué par la formation des espèces acides [88].



La diminution de dégradation en milieu acide peut être expliquée par la consommation des radicaux hydroxyles par les ions SO_4^{2-} (eq.96) utilisés pour ajuster le pH de la solution.



b) *Effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{MB}]$*

Comme il a été indiqué précédemment, l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R de 8 à 32 et en fixant le pH (pH du milieu) et la concentration du colorant (5 mg/L). Les résultats sont consignés dans la figure III-13 et le tableau III-13.

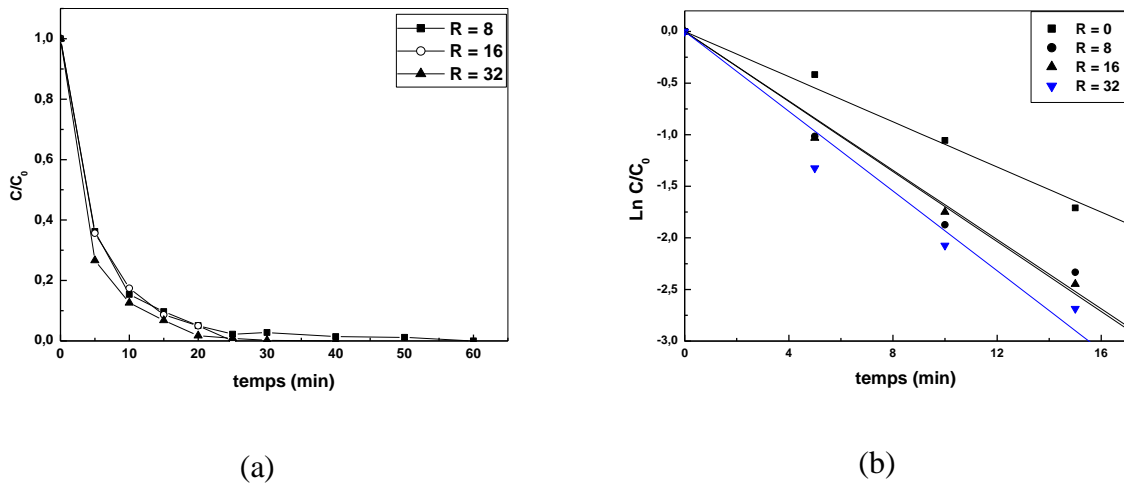
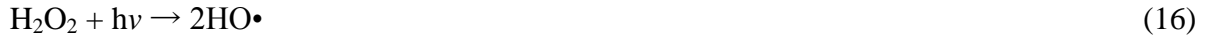


Fig. III-13 : Effet du rapport R sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$. $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; pH du milieu; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III-13: Rendements et constantes apparentes de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB}]$ ($t = 25 \text{ min}$).

$R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB}]$	Rendement (%)	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1}) \cdot 10^2$	r
8	97,8	16,80	0,987
16	100	16,96	0,995
32	99,2	19,32	0,982

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène est efficace avec un rapport égal à 16. Mais l'étude cinétique montre que la dégradation avec un rapport égal à 32 est plus rapide. Ceci peut être expliqué par la photolyse de peroxyde d'hydrogène par les irradiations UV selon l'équation (16):



La combinaison de H_2O_2 et UV est très efficace dans la dégradation du bleu de méthylène que par la photolyse directe car le colorant est attaqué par les photons de rayons UV et par les radicaux hydroxyles produits.

c) Effet de la concentration en bleu de méthylène [MB]

Pour étudier l'effet de concentration du bleu de méthylène sur l'efficacité de ce procédé, nous avons choisi les concentrations suivantes : 3; 5; 10 et 15 mg/L à pH du milieu. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

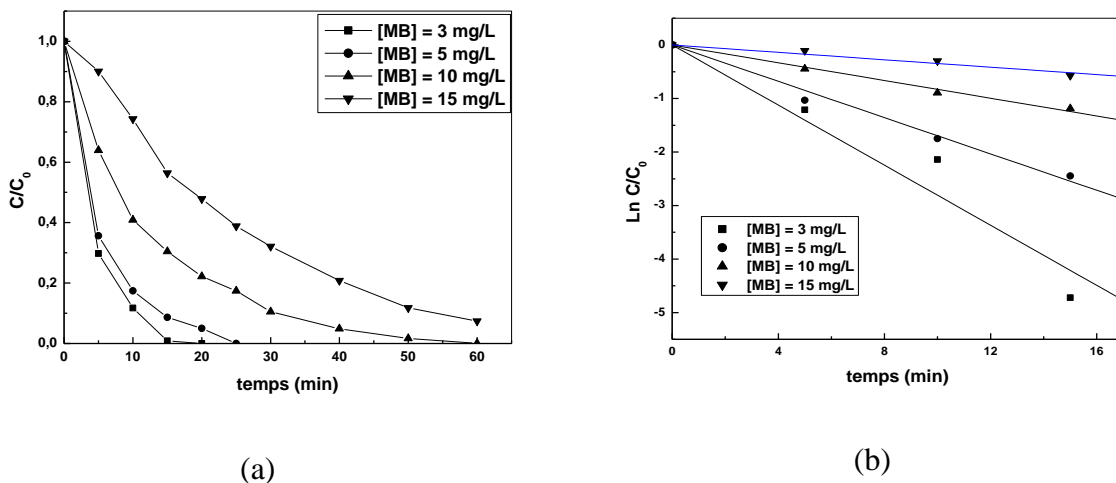


Fig. III-14: Effet de la concentration initiale du colorant sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV₂₅₄/H₂O₂. pH du milieu; R = 16; T = 20 °C.

Tableau III-14: Rendements et constantes apparentes de la dégradation du MB par le procédé UV₂₅₄/H₂O₂ en fonction du [MB] (t = 20 min).

[MB] (mg/L)	Rendement (%)	k _{app} (min ⁻¹) .10 ²	r
3	100	28,07	0,972
5	95,1	16,96	0,995
10	77,9	10,82	0,995
15	52,2	03,45	0,980

A partir de la figure et le tableau précédents, nous avons pu constater que l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant.

Les constantes cinétiques apparentes obtenues sur le tableau III-14 confirment cette conclusion. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Fawzi Banat et al. [89].

Zengquan Shu a amélioré le procédé UV/H₂O₂, en utilisant l'ultraviolet à moyenne pression pour la dégradation des micropolluants, et il a trouvé que cette technique est efficace qu'en utilisant l'ultraviolet à basse pression [90].

III.2.5- Oxydation du bleu de méthylène par les ultrasons

Parmi les méthodes utilisées dans le traitement des eaux usées, les ultrasons qui sont basés sur le principe de cavitation acoustiques responsable de la dégradation des molécules organiques.

Nous avons essayé, dans ce mémoire, de vérifier l'efficacité des ultrasons sur la dégradation du bleu de méthylène, soit seul (US) ou combiné avec d'autres procédés d'oxydation avancée (US/UV, US/Fenton) à une fréquence de 500 kHz.

a) US seul

Nous avons utilisé des ondes ultrasonores sans la présence de tout catalyseur, afin de produire des radicaux hydroxyles dans un système aqueux. Dans ce cas l'étude de l'effet de concentration initiale en bleu de méthylène a été effectuée. Les résultats apparaissent sur la figure III-15 et le tableau III-15.

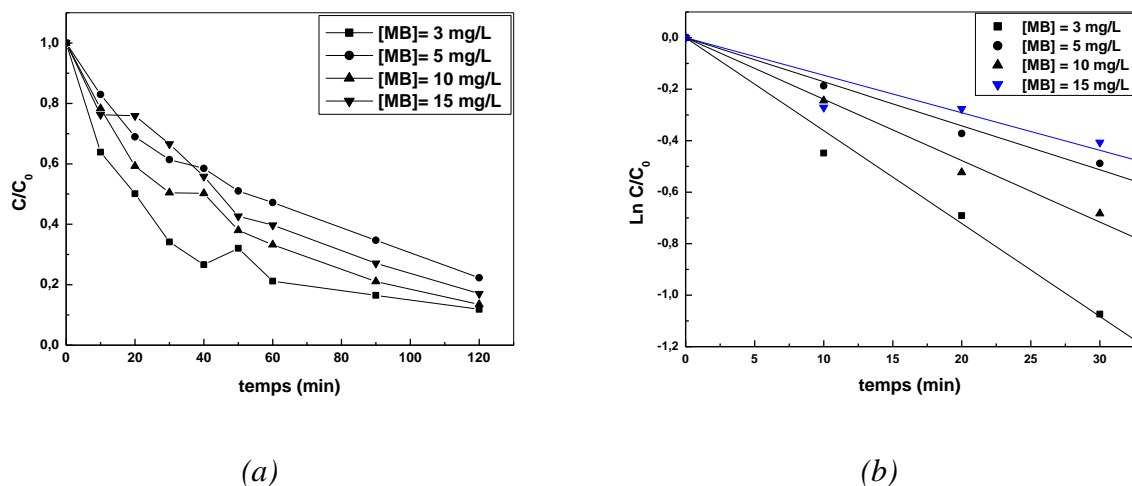


Fig. III-15 : Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé US. pH du milieu; T = 20 °C; P = 80 W; ν = 500 kHz.

Tableau III-15: Rendements et constantes de vitesse de dégradation du MB par le procédé US seul en fonction du [MB]

[MB] (mg/L)	Rendement (%)	k_{app} (min^{-1}) $\cdot 10^2$	r
3	88,2	3,608	0,994
5	77,7	1,711	0,995
10	86,5	2,387	0,994
15	82,9	1,458	0,925

La dégradation du bleu de méthylène a été affectée par l'augmentation en concentration initiale du polluant, ceci est confirmé aussi par les constante de vitesse apparentes obtenus : la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de [MB]. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kritikos et al.[91], He et al.[92] et Güyer et al. [93]. He et al. a donné une explication de ce phénomène, il a mentionné deux raison possibles [92]:

- (1) Les cavités et les radicaux hydroxyles approchent graduellement la saturation avec la concentration initiale du colorants, et
- (2) La concentration initiale plus élevée du colorant a eu pour conséquence la production plus d'anions inorganiques qui peuvent entrer en concurrence avec les substances organiques pour réagir avec les radicaux hydroxyles.

L'étude effectuée par Daisuke Kobayashi et al. sur la dégradation du bleu de méthylène pour différentes fréquences (22,8, 127 et 490 kHz) a montré qu'il y a une relation linéaire entre la constante de vitesse apparente de dégradation et la fréquence des ultrasons [94]. Ki-Taek Byun et al. a trouvé que la dégradation de 25 mg/L, à une fréquence de 20 kHz et une puissance de 165 W, du bleu du méthylène par les ultrasons a été complète au bout de 20 min avec une constante de vitesse égale à $0,2191 \text{ min}^{-1}$ [95].

b) US / UV

Dans ce cas, nous avons combiné les ultrasons et les irradiations ultraviolettes. L'effet de la concentration du bleu de méthylène et la vitesse initiale de dégradation sont étudiées et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-16 et le tableau III-16.

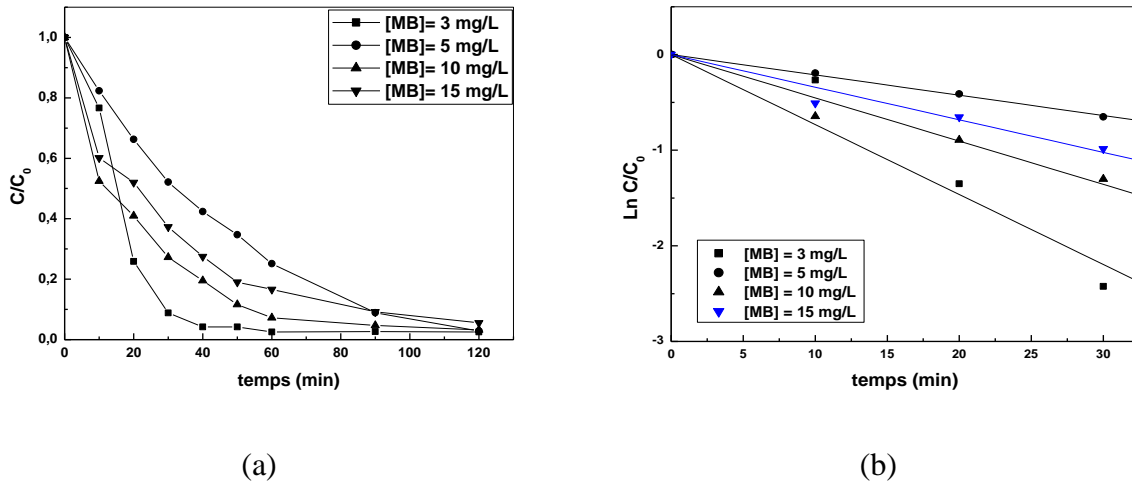


Fig. III-16: Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse (b) de dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV₂₅₄. pH du milieu; T = 20 °C; P = 80 W; ν = 500 kHz.

Tableau III-16: Rendements et constantes de vitesse de dégradation du MB par le procédé US/UV₂₅₄ en fonction du [MB].

[MB] (mg/L)	Rendement (%)	k_{app} (min ⁻¹) .10 ²	r
3	97,5	7,318	0,973
5	97,2	2,124	0,998
10	96,7	4,525	0,983
15	94,5	3,409	0,977

Plus la concentration du bleu de méthylène augmente plus l'efficacité de dégradation par US/UV diminue aussi que la vitesse apparente. La combinaison des ultrasons avec la photocatalyse hétérogène a été étudiée par Yuan et al. qui ont trouvé une grande activité sonophotocatalytique à 27 kHz et une synergie de 22,1% [96].

c) US/ Fenton

Bien que la photocatalyse (avec irradiation UV) et la sonolyse aient été largement étudiés individuellement pour la dégradation de nombreuses espèces organiques en milieu aqueux, leur combinaison est devenue l'objectif principal de la recherche actuelle. Dans ce paragraphe nous avons abordé l'effet de la concentration du colorant par le procédé US/Fenton (US/Fe²⁺/H₂O₂). Les résultats sont consignés dans la figure et le tableau III-17:

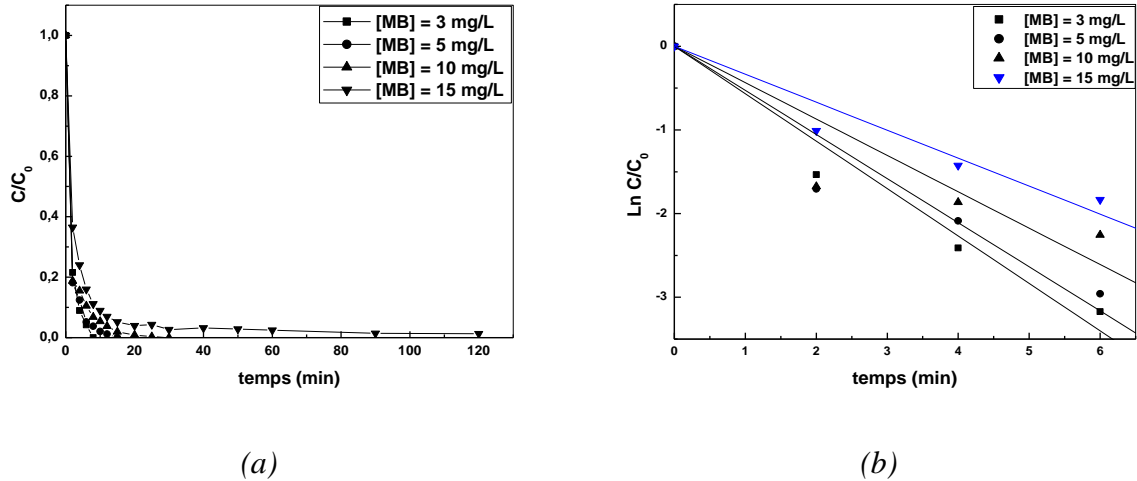


Fig. III-17: Effet de la concentration en MB sur le rendement (a) et la vitesse de sa dégradation par le procédé US/Fenton. pH du milieu; $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$; $R = 16$; $T = 20\text{ }^{\circ}C$; $P = 80\text{ W}$; $\nu = 500\text{ kHz}$.

Tableau III-17: Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du [MB].

[MB] (mg/L)	Rendement (%)	$k_{app} (\text{min}^{-1}) \cdot 10^2$	r
3	100 à $t = 8\text{ min}$	56,68	0,985
5	100 à $t = 15\text{ min}$	52,71	0,962
10	100 à $t = 30\text{ min}$	43,48	0,902
15	98,6 à $t = 120\text{ min}$	33,43	0,970

Nous remarquons d’après ces résultats que la concentration du polluant influe sur l’efficacité du procédé sono-Fenton, où à des concentrations plus élevées du bleu de méthylène le processus de dégradation nécessite plus de temps.

La combinaison du processus Fenton avec la cavitation acoustique provoque une activité très grande de dégradation de polluant organique et ceci due à la turbulence microscopique à l’interface liquide- solide et la génération des radicaux libres [96,97]. Les ultrasons aident à recycler le Fe^{2+} dans la solution (eq. 66) et donc augmentent la dégradation [98].



III.2.6-Oxydation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂

Plusieurs chercheurs ont essayé de traiter les effluents de colorants organiques, en utilisant la photocatalyse hétérogène (TiO₂ comme catalyseur en présence de rayonnement de visible/UV).

Les facteurs qui peuvent influencer sur l'efficacité de décoloration sont : la quantité de TiO₂, la concentration en colorant, l'intensité et le type de source UV utilisée.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du type de catalyseur (anatase et P25) et la source UV (UV₂₅₄, UV₃₆₅ et UV_{solaire}) sur la dégradation du bleu de méthylène.

III.2.6.1-Oxydation par UV₂₅₄/TiO₂

a) Dégradation du bleu de méthylène par UV₂₅₄/TiO₂-anatase

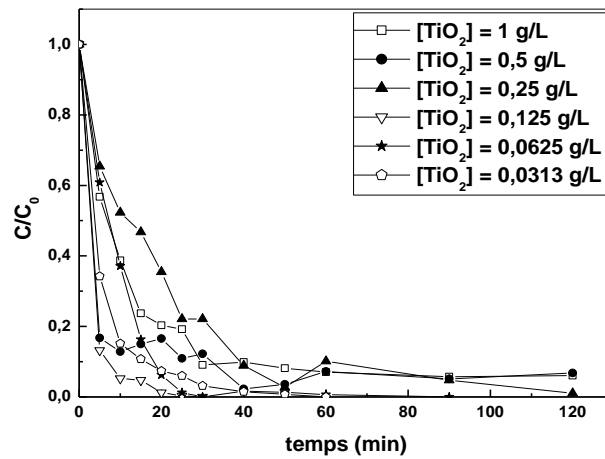


Fig. III-18: Effet de la concentration en TiO₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV₂₅₄/TiO₂. [MB] = 5 mg/L; pH de milieu; T = 24 °C.

Tableau III-18: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du [TiO₂]_{anatase} (t = 30 min)

[TiO ₂] _{anatase} (g/L)	Rendement (%)
1,0000	91,0
0,5000	87,8
0,2500	77,9
0,1250	100
0,0625	98,9
0,0313	96,9

Les résultats obtenus montrent que :

- Si $[\text{TiO}_2] > 0,125 \text{ g/L}$: l'efficacité de la dégradation diminue à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons UV.
- Si $[\text{TiO}_2] < 0,125 \text{ g/L}$: la dégradation du colorant devient plus lente à cause de l'excès du colorant et la quantité du catalyseur ne suffit pas pour l'éliminer complètement.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène au procédé photocatalytique augmente l'efficacité de dégradation. Qian Zhang et al. ont éliminé 98% du bleu de méthylène (20 mg/L) dans un temps de 10 s [99].

b) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P25}$

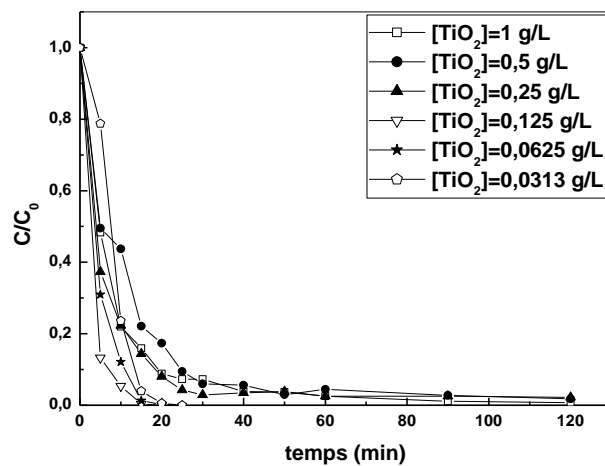


Fig. III-19: Effet de la concentration en TiO_2 de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$. $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; pH de milieu; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III-19: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$ ($t = 25 \text{ min}$)

$[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$ (g/L)	Rendement (%)
1,0000	91,2
0,5000	82,7
0,2500	92,0
0,1250	100
0,0625	99,9
0,0313	100

La concentration de P25 nécessaire pour la dégradation de notre colorant est trouvée égale à 0,0313 g/L. Au delà de cette valeur la quantité du catalyseur est en excès par rapport à la concentration du bleu de méthylène.

Les travaux de Kuo et al. Montrent que l'utilisation de TiO₂- P25 comme film a donné un rendement de 90% au bout de 6 h de traitement et à un pH acide (pH = 4), comme ils ont trouvé que la concentration initiale du colorant influe sur la vitesse de dégradation [100].

III.2.6.2- Oxydation par UV₃₆₅/TiO₂

a) Dégradation du bleu de méthylène par UV₃₆₅/TiO₂-anatase

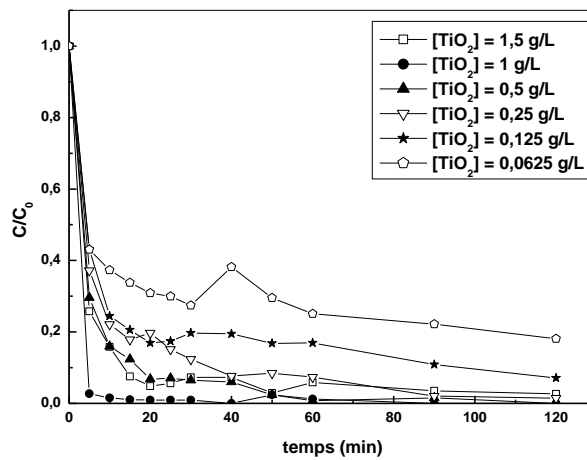


Fig. III-20: Effet de la concentration en TiO₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV₃₆₅/TiO₂. pH du milieu; [MB]= 5 mg/L; T = 24 °C.

Tableau III-20: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV₃₆₅/TiO₂ en fonction du [TiO₂]_{anatase} (t = 90 min):

[TiO ₂] _{anatase} (g/L)	Rendement (%)
1,5000	96,5
1,0000	100
0,5000	98,5
0,2500	98,0
0,1250	89,2
0,0625	77,9

Nous remarquons, à partir les résultats ci-dessus, que la meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO_2 de 1g/L au bout de 90 min. Si la concentration en catalyseur augmente ou diminue au-delà de 1 g/L, la dégradation diminue, ce qui peut être expliqué par :

- $[\text{TiO}_2] > 1 \text{ g/L}$: les particules du catalyseur peuvent s'agglomérer ce qui provoque une opacité du milieu et donc empêcher la pénétration des UV.
- $[\text{TiO}_2] < 1 \text{ g/L}$: le colorant dans la solution occupe tous les sites de TiO_2 et donc la quantité du catalyseur devient insuffisante pour son élimination.

b) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2\text{-P25}$

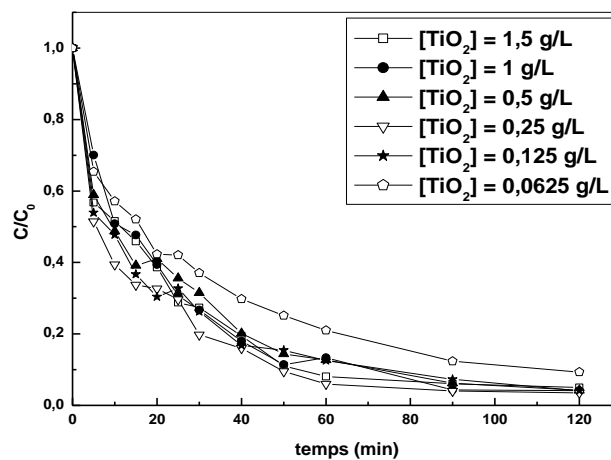


Fig. III-21 : Effet de la concentration en TiO_2 de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$. pH du milieu; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III-21: Rendements de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$ en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$

$[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$ (g/L)	Rendement (%)
1,5000	95,1
1,0000	95,9
0,5000	95,8
0,2500	96,5
0,1250	95,9
0,0625	90,7

La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO_2 égale à 0,25 g/L en 120 min. Plus $[\text{TiO}_2]$ augmente plus le rendement de dégradation diminue et la même chose si la concentration en catalyseur est inférieure à la valeur optimale.

III.2.6.3- Oxydation par $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$

Le traitement photocatalytique solaire se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration des eaux usées, car il s'agit d'un système performant mais simple et économique utilisant une énergie renouvelable.

a) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$ -anatase

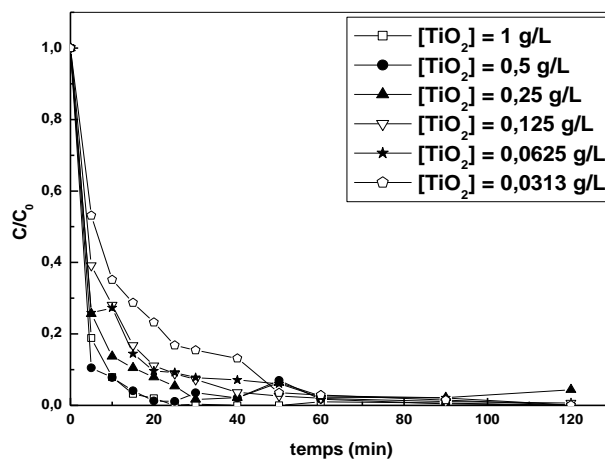


Fig. III-22 : Effet de la concentration en TiO_2 de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$. pH du milieu ; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $E_{\text{solaire}} = 1,54 \text{ W/cm}^2$.

Tableau III-22: Rendements de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$ en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{anatase}}$

$[\text{TiO}_2]_{\text{anatase}}$ (g/L)	Rendement (%)
1,0000	100
0,5000	100
0,2500	95,6
0,1250	99,3
0,0625	99,9
0,0313	99,9

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la dégradation du bleu de méthylène est efficace à des concentrations élevées (1 et 0,5 g/L) et très faibles (0,0625 et 0,0313 g/L) en TiO_2 . D'ailleurs la concentration de TiO_2 égale à 0,25 g/L a donné le rendement le plus faible. L'élimination du bleu de méthylène (5 mg/L) avec TiO_2 modifié par le carbone ($\text{TiO}_2\text{-C}$) sous l'irradiation solaire artificielle a été trouvée très efficace que celle utilisant le TiO_2 en suspension [101,102]. La photocatalyse du bleu de méthylène sous l'irradiation solaire naturelle pendant 60 min et sous l'action de nanoparticules de ferrite-bismuth a donné un rendement de dégradation de 100% en milieu basique [88].

b) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P25}$

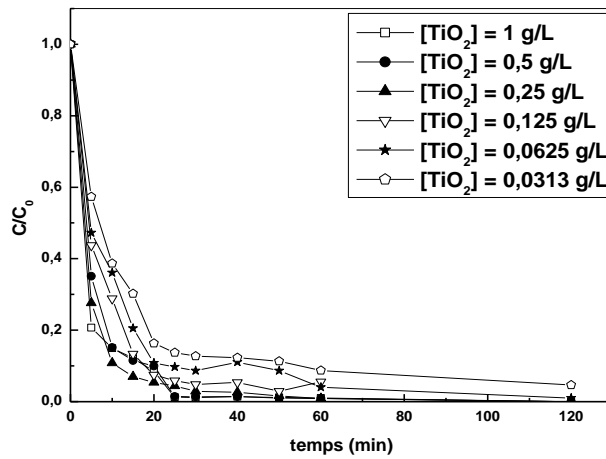


Fig. III-23 : Effet de la concentration en TiO_2 de type P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$. pH de milieu ; $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{UV}_{\text{solaire}} = 1,54\text{ W/cm}^2$.

Tableau III-23: Rendements de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$ en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$

$[\text{TiO}_2]_{\text{P25}}$ (g/L)	Rendement (%)
1,0000	100
0,5000	100
0,2500	100
0,1250	100
0,0625	99,0
0,0313	95,4

A des concentrations plus élevées en TiO_2 , la solution est devenue incolore au bout de 90 minutes. Nous avons pu constater à partir du tableau qu'à une concentration en catalyseur inférieure à 0,125 g/L l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène diminue.

La dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{\text{solaires}}/\text{TiO}_2$ (P25 film) à une concentration de 16 mg/L a donné un rendement de 100 % dans un temps de 6 h [100].

III.3-Comparaison entre les procédés d'oxydations avancées

Dans ce paragraphe nous allons faire une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés précédemment en utilisant les conditions optimales pour chaque procédé et pour mieux voir le procédé qui a donné une meilleure dégradation du bleu de méthylène. Cette comparaison est faite entre :

a- Les procédés Fenton (*Fenton, $\text{UV}_{254}/\text{Fenton}$ et US/Fenton*)

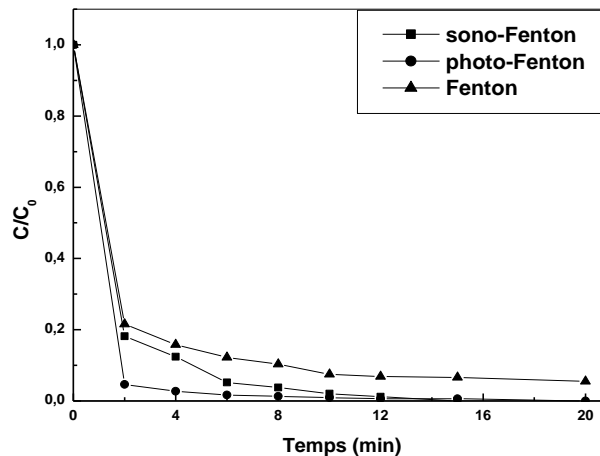


Fig. III-24: Comparaison entre les procédés: Fenton, Photo-Fenton et Sono-Fenton. $\text{pH} = 2$; $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $R = 16$; $\nu = 500 \text{ kHz}$, $P = 80 \text{ W}$.

De cette figure, le procédé qui a donné la meilleure dégradation est le procédé photo-Fenton. US et UV favorise la formation des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{HO}\cdot$ dans le système Fenton en accélérant la vitesse de dégradation [103]. Des travaux similaires rapportent que l'oxydation par sono-Fenton est efficace que par Fenton [104-106] et photo-Fenton est meilleur que sono-Fenton [103].

b- Les procédés sonolytiques (US, US/UV et US/Fenton)

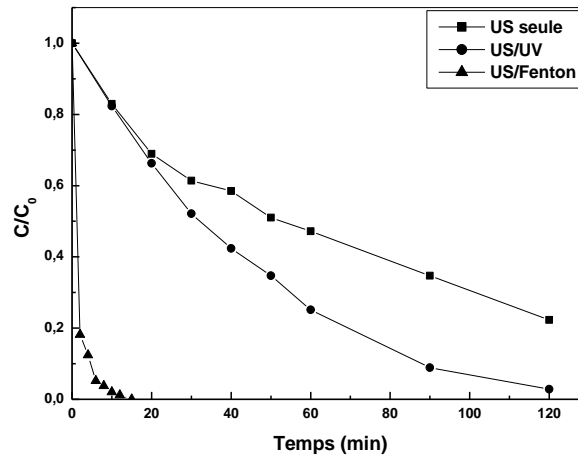


Fig. III-25: Comparaison entre les procédés : US, US/UV₂₅₄ et sono-Fenton. [MB] = 5 mg/L; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M, R = 16, pH = 2 (US/Fenton) et pH du milieu (US et US/UV); ν = 500 kHz, P = 80 W.

Nous avons remarqué que la dégradation du bleu de méthylène est rapide avec le procédé sono-Fenton, en comparaison avec les autres procédés. Donc le meilleur procédé dans ce cas là est Fenton couplé aux ultrasons. Rachid et Sato montrent que l'utilisation du procédé US/UV prouve une large efficacité de la dégradation qu'en utilisant les ultrasons seuls [107], et Aarthi explique cette efficacité par l'augmentation des produits de scission par rupture et non en raison de l'augmentation du taux intrinsèque [108].

c- Les procédés photolytiques

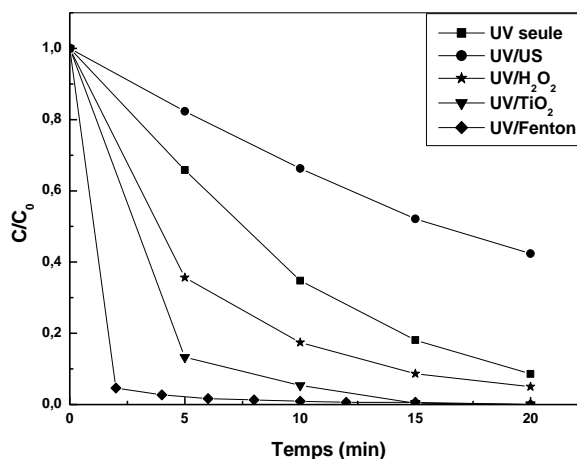


Fig. III-26: Comparaison entre les procédés photolytiques. [MB] = 5 mg/L; [TiO₂] = 0.0313 g/L; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M, R = 16, pH du milieu ou pH = 2 (UV/Fenton); ν = 500 kHz, P = 80 W; λ = 254 nm.

La dégradation du bleu de méthylène a donné un meilleur rendement avec le procédé photo-Fenton dans un temps très court, ensuite le procédé de photocatalyse hétérogène en utilisant le dioxyde de titane comme catalyseur, et les autres procédés qui restent sont classés par décroissance: UV/H₂O₂ > UV seule > UV/US.

d- Les procédés de photocatalyse hétérogène

le procédé de photocatalyse hétérogène a été étudié avec trois longueur d'onde différentes et deux types de dioxyde de titane. Dans ce qui suit, nous allons comparer ces paramètres entre eux.

1- La source lumineuse :

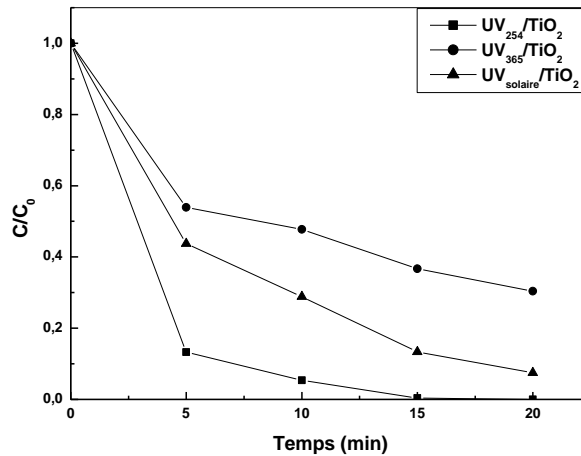


Fig. III-27 : Comparaison entre les longueurs d'ondes : 254 nm, 365 nm et le solaire. [MB] = 5 mg/L; [TiO₂] = 1g/L.

Les ultraviolets artificiels de longueur d'onde égale à 254 nm sont efficaces pour l'excitation des molécules de TiO₂ et donc pour la dégradation du bleu de méthylène, par contre les UV₃₆₅ sont trouvés moins efficaces même lorsqu'on les compare avec les UV naturels (solaire).

Kuo et al. ont trouvé que la dégradation de 16 mg/L du bleu de méthylène par les UV solaire est deux fois plus rapide que par les UV artificiels à 254 nm en présence d'un film de TiO₂ [100].

Si nous comparons seulement les UV artificiels, nous trouvons que la dégradation par les UV₂₅₄ est plus rapide et efficace que celle effectuée par les irradiations UV₃₆₅. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par l'irradiation à 254 nm, qui est plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ($\epsilon_{254} > \epsilon_{365}$). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres travaux similaires [103,109].

2- Le type du catalyseur :

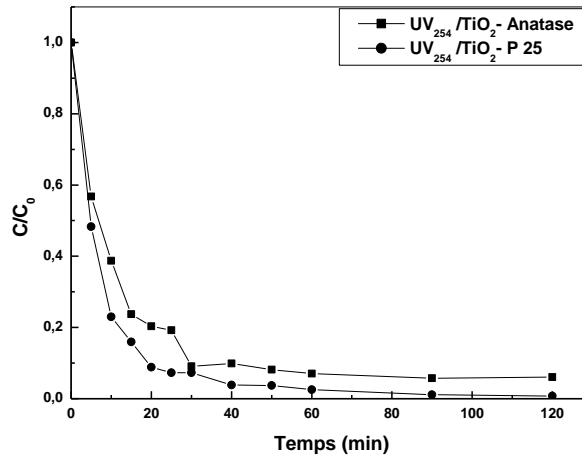


Fig. III-28: Comparaison entre les types de TiO₂. [MB] = 5 mg/L; [TiO₂] = 1 g/L.

La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseur (1 g/L) et le même temps de traitement. Le résultat obtenu montre que le TiO₂ – P 25 a donné de meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène que le TiO₂- Anatase.

Le type du catalyseur peut influencer sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène; ce qui est prouvé par d'autres travaux de recherches. Par exemples, H. Sun, et al. ont utilisé trois types du catalyseurs (TiO₂, ZnO et Ta₂O₅) modifiés par l'oxyde de graphène (G) et ils ont trouvé que le G/TiO₂ donne une meilleure activité photocatalytique au visible par rapport aux autres catalyseurs [110], et très récemment, il est trouvé que les nano-composites Fe₃O₄-C/Cu montrent une activité photocatalytique puissante pour la dégradation du bleu de méthylène en présence de peroxyde d'hydrogène et sous l'irradiation visible, en comparaison avec les nano-composites Fe₃O₄-CuO et au catalyseur le plus commun le TiO₂ [110].

Comme conclusion et après la comparaison entre tous les procédés d'oxydation avancé, nous pouvons classer les procédés, selon les constantes de vitesses apparentes (tableau III-24), de très à moins efficace pour la dégradation de notre colorant basique: photo-Fenton > US/Fenton > UV₂₅₄/TiO₂ > Fenton > UV/H₂O₂ > UV seul > US/UV > US seul. Nous avons aussi remarqué que la photo-dégradation est plus efficace que la sono-dégradation, ceci est trouvé en accord avec l'étude effectuée par Zahra Rahmani et al. [103,112].

Tableau III-24: Comparaison entre les POA selon les constantes apparentes

Procédé	$k_{app} (\text{min}^{-1}) \cdot 10^2$
UV ₂₅₄ /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	66,713
US/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	52,712
UV ₂₅₄ /TiO ₂	35,243
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	34,366
UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂	16,964
UV ₂₅₄	10,943
UV ₂₅₄ /US	02,124
US	01,711

CONCLUSION

GENERALE

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (MB), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par des procédés d'oxydation avancée (POA). La dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du bleu de méthylène avec des concentrations initiales de 3 à 15 mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité des procédés étudiés tel que : pH, [MB], R...

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport R), et de fer (II). Un temps de 120 min a permis d'obtenir un rendement de 98,4%.

Le couplage du procédé Fenton avec la lumière ultraviolette (photo-Fenton) a donné des résultats idéaux pour la dégradation du bleu de méthylène, où l'élimination était totale du colorant au bout de 20 min. Nous pouvons donc dire que les UV favorisent la formation des radicaux hydroxyles pour la dégradation. Le pH optimal trouvé pour ces deux procédés est pH = 2.

La photolyse directe nous a donné un taux de dégradation total (100%) dans un temps de 50 min. Ce procédé est influé par la concentration du polluant, dont l'augmentation de la concentration de ce dernier diminue la vitesse de dégradation. L'ajout de l'agent oxydant à ce procédé comme le peroxyde d'hydrogène augmente le pourcentage de dégradation et diminue le temps de traitement. Le procédé UV/H₂O₂, à pH du milieu, élimine le bleu de méthylène complètement au bout de 25 min. Ce rendement est affecté par l'augmentation de la concentration de MB et de H₂O₂.

Nous avons aussi étudié l'effet de la concentration initiale du colorant pour les procédés ultrasonores suivants : la sonolyse directe (US), les ultrasons couplés aux UV (US/UV) et sono-Fenton (US/Fe²⁺/H₂O₂). Nous avons trouvé que le procédé sono-Fenton était efficace pour la dégradation du bleu de méthylène en le comparant aux deux autres procédés, où les taux d'élimination sont 100% (15 min), 97% (120min) et 77% (120 min) respectivement.

Conclusion générale

La photocatalyse hétérogène est aussi l'un des procédés d'oxydation avancée étudié dans ce mémoire. Nous avons testé deux types de catalyseurs à deux types de sources lumineuses (artificielle et solaire). Le TiO₂-P25 nous a donné de meilleurs résultats par rapport au TiO₂- anatase avec les UV solaire avec un rendement de 100% dans un temps de 90 min.

La comparaison entre les procédés étudiés est effectuée, alors le procédé qui a présenté un meilleur résultat et une dégradation efficace du bleu de méthylène est le procédé Fenton couplé aux UV et aux US avec un temps de traitement très court (15 min).

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- M.R.Christie: Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC (2007)
- [2]- Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO : Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006)
- [3]- G. P. A. Turner: Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour, Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988)
- [4]- L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. Desalination and Water Treatment 47 (2012) 31–41.
- [5]- M. Satake, Y. Mido: Chemistry Of Colour: cationic and related dyes, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition (1995)
- [6]- R.Singh: Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, INDIA, 1st Edition (2002)
- [7]- K. Vijaya Raju, G. Bangar Raju: Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. ANALYST 118 (1993) 101-104.
- [8]- A.Kleemann, J.Engels; pharmaceutical substances, 4th edition (2000)
- [9]- S.K. Lee, A. Mills: Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. Journal of Fluorescence 13 (2003) 375-377.
- [10]- K. Kottke-Marchant, B. Davis: Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, WILEY-BLACKWELL, UK; 1ère édition (2012)
- [11]- T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19 (1907) 647-670.
- [12]- P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.

Références bibliographiques

- [13]- J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [14]- T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [15]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue.* Thieme (2006)
- [16]- F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [17]- P. F. Gordon et al: *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes;* Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [18]- K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [19]- Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [20]- Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [21]- V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [22]- P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition* (1999)
- [23]- BOUALLA N., SAAD F. H., HADJ HASSAN B., DERRICH Z. et BENZIANE A.: Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib Editions Mersenne : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706* (2012)
- [24]- H. E. MARR III, J. M. STEWART: The crystal structure of methylene blue. *Chemical Communications* (1971) 131.

Références bibliographiques

- [25]- J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [26]- K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal 171 (2011) 1246- 1252.
- [27]- L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Separation Science and Technology, 48 (2013) 1688-1698.
- [28]- M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass Int. J.Environ.Sci.Technol. (2012) sous presse.
- [29]- Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)
- [30]- G.CRINI; P-M. BADOT;N. MORIN-CRINI; G.TORRI: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France (2007)
- [31]- N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi : Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007) 29-39.
- [32]-O. Gulnaz, A. Kayaa, F. Matyar, B. Arikan: Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. J. Hazard. Mater. B 108 (2004) 183-188.
- [33]- Thèse de doctorat présenté par Noureddine BARKA : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ; université Ibn Zohr Agadir ; Maroc (2008)
- [34]- V. K. Gupta, I.Ali, T.A. Saleh, A. Nayaka , S. Agarwal: Chemical treatment technologies for waste-water recycling. RSC Advances 2 (2012) 6380–6388.
- [35]- M.. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater.177 (2010) 70–80.

Références bibliographiques

- [36]- B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff: Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.
- [37]- S., S. Rani, R.K. Mahajan : Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by groundnut shells and Eichhornia. *Arabian Journal of Chemistry* xxx (2012) xxx–xxx, sous presse.
- [38]- Krishna G. Bhattacharyya, Arunima Sharma: Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments* 65 (2005) 51-59.
- [39]- N. B. Douissaa, L. Bergaouib, S. Mansouria, R.Khiaria,c, M. F. Mhennia: Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products* 45 (2013) 106– 113.
- [40]- M. Ertas, B. Acemioglu, M. H.Almaa, M. Usta: Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 421–427.
- [41]- M. Qiu, Q. Jian, D.Yu, K. Feng: Removal of methylene blue using acid and heat treatment of clinoptilolite. *Desalination and Water Treatment* 24 (2010) 61–66.
- [42]- C. Ozer, M. Imamoglu, Y. Turhan, F. Boysan: Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological & Environmental Chemistry* 94 (2012) 283–1293.
- [43]- L. Wang, J. Zhang, A. Wang: Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit composite. *Desalination* 266 (2011) 33–39.
- [44]- M. Zendehtel, Z. Kalateh, H. Alikhani: Efficiency evaluation of nay zeolite and TiO_2 /nay zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 8 (2011) 265-272.
- [45]- CRAIG D. A., RANDALL A. C., BYUNG J. K.: Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. *Wat. Res.* 31(1997) 2655-2663.

Références bibliographiques

- [46]- K. Turhan, I.Durukan, S. A. Ozturkcan, Z. Turgut: Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments* 92 (2012) 897-901.
- [47]- Mémoire de magister présenté par OUBAGHA Noura : Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ; université Mouloud Mammeri ;Tizi Ouzou (2011)
- [48]- Thèse de doctorat présenté par BOUAFIA Souad : Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Université Saad Dahlab, Belida (2010)
- [49]- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [50]- Thèse de doctorat présenté par Mohamed Chakib EDELAHI : Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Université de Marne-La-Vallée , France (2004)
- [51]- N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness.: Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries. *Ozone: Science and Engineering*, 29 (2007) 461–471.
- [52]- E. J. Rosenfeldta, K. G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten: Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 . *Water Research* 40 (2006) 3695 – 3704.
- [53]- Thèse de doctorat présenté par HADDOU Ménana: Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Université de Toulouse III, France (2010)
- [54]- J. L.WANG, L. JIN XU: Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (2012) 251–325.
- [55]- J. C. Crittenden, S. Hu, D.W. Hand, S. A. Green: a kinetic model for H_2O_2/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.* 33 (1999) 2315-2328.

Références bibliographiques

- [56]- H. Huang, D.Y.C. Leung, P. C.W. Kwong, J.Xiong, L. Zhang: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catalysis Today* 201 (2013) 189–194.
- [57]- K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.T. Maurette, F. Benoit-Marque, Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. *Photochem. Photobiol. Sci.* 4 (2005) 406–408.
- [58]- E.C. Catalkaya, F. Kargi: Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 244–253.
- [59]- X. Li, C. Nic, C. Yao, Z. Chend: Development of attapulgite/Ce_{1-x}Zr_xO₂ nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental* 117–118 (2012) 118–124.
- [60]- J. Zhang, F.T. Hu, Q.Q. Liu, X. Zhao, S.Q. Liu: Application of heterogenous catalyst of tris(1,10)-phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 103 (2011) 299–310.
- [61]- H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie; Synthetic CeO₂ nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism. *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 1328–1334.
- [62]- U.G.Akpan, B.H.Hameed: Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.
- [63]- M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelliand, A. Albini, Photocatalysis for the formation of the C–C bond. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2725–2756.
- [64]- A. K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, T. Pal: Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 398 (2013) 13–21.
- [65]- J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S.Malato-Rodriguez: Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *J. Sol. Energ.-T. Asme.* 129 (2007) 4–15.

Références bibliographiques

- [66]- Thèse de doctorat présenté par LAMRI Naidja : Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption; université de Mantouri, Constantine (2010)
- [67]- Thèse de doctorat présenté par BAILLON Fabien: Procédé de synthèse du dioxyde de titane: analyse et modélisation des solutions Titane–sulfate; influence des ultrasons sur la précipitation; École des Mines d'Albi-Carmaux, France (2002)
- [68]- A. Houas , H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann: Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145–157.
- [69]- C. G. Joseph, G. L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah: Sonophotocatalysis in advanced oxidation process. Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 583–589.
- [70]- C. Kim, J.T. Kim, K.S. Kim, S. Jeong, H.Y. Kim, Y.S. Han: Immobilization of TiO₂ on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant. Electrochim. Acta. 54 (2009) 5715–5720.
- [71]- C.A. Martinez-Huitle, E. Brillas: Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Catal. B: Environ. 87 (2009) 105–145.
- [72]- T.C. An, X.H. Zhu, Y. Xiong: Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. Chemosphere 46 (2002) 897–903.
- [73]- Y.B. Xie, X.Z. Li: Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂–Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes. Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 39–50.
- [74]- Mémoire de Magister présenté par GAFFOUR Hafida: Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée; université Abou Baker Belkaid, Tlemcen (2011)
- [75]- L. O. de Brito Benetolia, B. M. Cadorina, V. Z. Baldissarelli, R. Geremias, I. Gonc, A. de Souzaa, N. A. Debacher: Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. J. of Hazar. Mater. 237– 238 (2012) 55– 62.

Références bibliographiques

- [76]- F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 250–256.
- [77]- B. Cuiping, X. Wensheng, F. Dexin, X. Moa, G. Dong, G. Zhongxue, Z. Yanshui : Efficient decolorization of Malachite Green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe(III)-salen]Cl complex. *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 227–234.
- [78]- K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka: Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Molec. Cata. A: Chem.* 144 (1999) 77–84.
- [79]- T. M. Elmorsi, Y. M. Riyad, Z. H. Mohamed, H.M.H. Abd El Bary: Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazar.Mater.* 174 (2010) 352–358.
- [80]- A. S. Mahmoud, M. S. Brooks and A. E. Ghaly: Decolorization of remazol brilliant blue dye effluent by advanced photo oxidation process (H₂O₂/UV system). *American Journal of Applied Sciences* 4 (2007) 1054-1062.
- [81]- L. Pei, Z. Peng, C. D.Liang, X. W.Ting: Preparation, characterization and photodegradation of methylene blue based on TiO₂ microparticles modified with thiophene substituents. *Chin. Sci. Bull.* 57 (2012) 4381-4386.
- [82]- L.A. Perez-Estrada, A. Aguera, M.D. Hernando, S. Malato, A.R. Fernandez-Alba: Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: Kinetic and toxicity of the transformation products. *Chemosphere* 70 (2008) 2068–2075.
- [83]- W.Park, M.H. Hwang, T.H. Kim, M.J.Lee, I.S.Kim,: Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment. *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 124–129.
- [84]- Y. A. Shaban, M. A. El Sayed, A.A. El Maradny, R. Kh. Al Farawati, M. I. Al Zobidi ; Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere* 91 (2013) 307–313.

Références bibliographiques

- [85]- M.I. Badawya, Montaser Y. Ghalyb, Tarek A. Gad-Allah: Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194 (2006) 166–175.
- [86]- Walid K. Lafi, Z. Al-Qodah: Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazar. Mater. B* 137 (2006) 489–497.
- [87]- B. De Witte, H. Van Langenhove, K. Demeestere, J. Dewulf: Advanced Oxidation of Pharmaceuticals: Chemical Analysis and Biological assessment of degradation Products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41 (2011) 215–242.
- [88]-T. Soltani, M. H. Entezari: Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377 (2013) 197– 203.
- [89]- F. Banat, S. Al-Asheh, M. Al-Rawashdeh, M. Nusair: Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. *Desalination* 181 (2005) 225-232.
- [90]- Z. Shu, J. R. Bolton, M. Belosevic, M. Gamal El Din: Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Water Research* 47 (2013) 2881-2889.
- [91]- Kritikos DE, Xekoukoulatakis NP, Psillakis E, Mantzavinos: Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res.* 41(2007) 2236–2246.
- [92]- He Z, Lin L, Song S, Xia M, Xu L, Ying H, Chen J: Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 376–381.
- [93]- Güyer GT, Ince NH: Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. *Ultrason Sonochem* 18 (2011) 114–119.

Références bibliographiques

- [94]- D. Kobayashi, C. Honma, A. Suzuki, T. Takahashi, H. Matsumoto, C. Kuroda, K. Otake, A. Shono: Comparison of ultrasonic degradation rates constants of methylene blue at 22.8 kHz, 127 kHz, and 490 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 745–749.
- [95]- K.T. Byun, H.Y. Kwak: Degradation of methylene blue under multibubble sonoluminescence condition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 175 (2005) 45–50.
- [96]- Yuan S, Yu L, Wu J, Fang J, Zhao Y: Highly ordered TiO₂ nanotube array as recyclable catalyst for the sonophotocatalytic degradation of methylene blue. *Catal Commun* 10 (2009) 1188–1191.
- [97]- T. Y. Wu et al.: *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, DOI: 10.1007/978-94-007-5533-8_4, (2013)
- [98]- Mehrdad A, Hashemzadeh R : Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrason Sonochem* 17 (2010) 168–172.
- [99]- Q. Zhang, C. Li, T. Li: Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal* 217 (2013) 407–413.
- [100]- W.S. Kuo et P.H. Ho: Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere* 45 (2001) 77-83.
- [101]- E. Kusiak-Nejman, M. Janus, B. Grzmil, A. W. Morawski : Methylene Blue decomposition under visible light irradiation in the presence of carbon-modified TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 226 (2011) 68– 72.
- [102]- J. Matos, M. Hofman , R. Pietrzak : Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO₂ and N-containing carbons. *Carbon* 54 (2013) 460–471.
- [103]- C.H. Wu, P. K. Andy Hong, M.Y. Jian: Decolorization of Reactive Red 2 in Fenton and Fenton-like systems: effects of ultrasound and ultraviolet irradiation. *Reac Kinet Mech Cat* 106 (2012) 11–24.

Références bibliographiques

- [104]- Sun JH, Sun SP, Sun JY, Sun RX, Qiao LP, Guo HQ, Fan MH: Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 14 (2007) 761–766.
- [105]- Pradhan AA, Gogate PR : Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry. *J Hazard Mater* 173 (2010) 517–522.
- [106]- Chih-Huang Weng, Yao-Tung Lin, Ho-Mien Yuan: Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. *Separation and Purification Technology* 117 (2013) 75–82.
- [107]- Rashid MM, Sato C: Photolysis, sonolysis and photosonolysis of trichloroethane (TCA), trichloroethylene (TCE), and tetrachloroethylene (PCE) without catalyst. *Water Air Soil Pollut* 216 (2011) 429–440.
- [108]- Aarthi T, Shaama MS, Madras G: Degradation of water soluble polymers under combined ultrasonic and ultraviolet radiation. *Ind Eng Chem Res* 46 (2007) 6204–6210.
- [109]- Mémoire de Magister présenté par BELHADJ Hamza : Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Université Mentouri-Constantine (2011)
- [110]- H. Sun, S. Liu, S.Liu, S.Wang: A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue. *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2013) 162-168.
- [111]- Y.F.Zhang, L.G. Qiu, Y.P. Yuan, Y.J.Zhu, X. Jiang, J.D. Xiao : Magnetic Fe₃O₄@C/Cu and Fe₃O₄@CuO core-shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 863– 869.
- [112]- Z. Rahmani, M. Kermani, M. Gholami, A. J. Jafari and N. M. Mahmoodi: Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iran. J. Env. Heal. Sci. Eng.* 9 (2012) 14-21.

Résumé

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement.

Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée (POA) suivants : UV, UV/H₂O₂, Fenton, photo-Fenton, US, US/UV, US/Fenton, UV/TiO₂ sous l'influence de plusieurs paramètres (pH, [MB], rapport R, [TiO₂]...). La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et le meilleur résultat est obtenu par le procédé photo-Fenton avec un taux de dégradation de 100% à un temps très court.

Mots clés: Bleu de méthylène, POA, polluant organique, dégradation,

Abstract

The methylene blue is a cationic dye, very much used in medicine like disinfectant, also in other field such as biology, chemistry, textile industry... etc. This pollutant exists in the nature because of the fluid rejections of industries which can influences directly the living organisms and the environment.

This work consists in the elimination of methylene blue by the advanced oxidation processes (AOPs) following: UV, UV/H₂O₂, Fenton, photo-Fenton, US, US/UV, US/Fenton, UV/TiO₂ under the influence of several parameters (pH, [MB], ratio R, [TiO₂]...). The degradation of this substance was followed by UV/Visible spectrophotometer, and the best result is obtained by the photo-Fenton process with a rate of degradation of 100% at a very short time.

Keywords: Methylene blue, AOPs, organic pollutant, degradation.

المخلص:

أزرق الميثيلان هو ملون أيوني موجب، يستعمل في مجال الطب كمطهر، و في مجالات أخرى مثل: البيولوجيا، الكيمياء، النسيج... الخ. يتواجد هذا الملوث في الطبيعة بسبب النفايات السائلة للمصانع بحيث يؤثر بشكل مباشر على الأحياء و المحيط.

يتمحور هذا العمل حول كيفية إزالة أزرق الميثيلان بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة تحت تأثير عدة عوامل منها: تركيز الملوث، نسبة، تركيز الوسيط... الخ. تتبع تحلل هذه المادة بواسطة التحليل الطيفي، و وجد أن أحسن عملية هي فوطوفانطون بنسبة 100 % في وقت جد قصير.

كلمات مفتاح: أزرق الميثيلان، عمليات الأكسدة المتقدمة، الملوث العضوي، التحلل.