



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Préparé Par :

MESSAI Nora et CHENOURI Abid

THÈME

**Dégradation d'un polluant organique par procédé d'oxydation
avancée basé sur la réaction Fenton-Ultrason**

Soutenu publiquement le : 08 / 07 / 2019

devant le Jury composé de:

RAKRAK Kaddour	M.C.B	Université de Tiaret	Président
BOUSMAHA Mohamed	M.C.A	Université de Tiaret	Examineur
MAIZI Yasmina	M.A.A	Université de Tiaret	Examinatrice
TANDJAOUI Nassima	M.C.B	Université de Tiaret	Encadreur

PROMOTION 2018 / 2019

REMERCIEMENTS

*Tous d'abord nous remercions **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné la force de mener à terme ce travail.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur Madame **Nassima Tandjaoui**, docteure à l'université Ibn khaldoun de Tiaret, pour accepté de nous encadrer et de diriger ce travail et aussi pour l'aide compétente qu'il nous a apportée pour sa patience, sa confiance, et Son œil critique ainsi que pour les discussions enrichissantes. En générale merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements.*

*Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de chimie de l'Université Ibn khaldoun a Tiaret, nous tenons également à remercier les techniciens de laboratoire de chimie surtout Monsieur **Larbi Abd el Kader** et aussi la technicienne de laboratoire de physique.*

*Nos remerciements vivement le président de juré Monsieur **Rakrak Kaddour** et au membre du jury Madame **Maizi Yasmina** et Monsieur **Bousmaha Mohamed** pour avoir accepté d'examiner notre travail et de faire partie du jury.*

Nous sommes reconnaissants à l'ensemble des enseignants ayant collaboré à notre formation.

Nos remerciements s'adressent à l'ensemble de nos camarades de la promotion

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

Dédicace

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien
moral,*

*A mes chers frères, **ABDELLAH, ABDELBASSET, ABDELRAZZAK**
pour leur appui et leur encouragement*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

*A Ma fille bien-aimée **Sirine***

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

Abid.

Dédicace

Grâce à ALLAH le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désire.

Je dédie ce travail a :

✧ *Mes chers parents ♥ **Abd elkader et Kaltoum** ♥ qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à eux que je suis là, et Grâce à eux que je serais loin.*

✧ *Ma belle sœur **Dr.Messouda** ce qui m'a soutenu pondans les année du mes études.*

✧ *A mes **frères** et mes **soeures**.*

✧ *M'encadreure **Nassima Tandjaoui** qui m'a aider pendant la réalisation de ce travail.*

✧ *Et enfin à tous qui m'ont aidé et m'ont donné leur soutien de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

Nora.



Sommaire

Sommaire

La liste des figures.

La liste des tableaux.

La liste des abréviations.

Liste des équations.

Introduction général1

Chapitre I : Pollution des eaux et méthodes de traitements

I.1. Généralité sur la pollution des eaux3

I.1.1 Pollution physique3

➤ La température3

➤ Les matières en suspension3

➤ Le pH4

I.1.2. Pollution chimique4

a) Pollution chimiques d'origine minérale4

b) Pollution chimique d'origine organique4

I.1.2.1. Sources de la pollution chimique des eaux4

a) Les rejets domestiques5

b) Les rejets industriels5

c) Les rejets agricoles5

I.1.2.2. Indicateurs de la pollution chimique des eaux6

➤ Demande biochimique en oxygène6

➤ Demande chimique en oxygène6

➤ L'azote6

➤ Phosphore6

➤ Les Chlorures	6
➤ Soufre et des composants Soufrés	6
I.1.2.3. Les principales familles des polluants organiques introduits dans l'environnement.....	7
a) Les composés organiques volatiles	7
b) Phénols	8
c) Les colorants	8
d) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	8
e) Les composés chlorés	9
f) Les détergents	9
g) Les pesticides	10
I.1.2.4. Impact sur l'homme et l'environnement	10
I.2. Différentes méthodes de traitement des polluants organiques.....	12
I.2.1. Traitement biologique	12
I.2.2 Traitement physique	13
I.2.2.1. Absorption de charbon actif	13
I.2.2.2 Filtration membranaire	13
I.2.2.3. Coagulation / floculation	14
I.2.3. Traitement chimique	14
I.3 Les procédés d'oxydation avancée	15
I.3.1. Définition	15
I.3.2. Les radicaux hydroxyles (HO [•])	15
I.3.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles	16
I.3.3. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA)	17
I.3.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H ₂ O ₂ /O ₃)	17
I.3.3.2. Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène	18

a) Couplage entre le peroxyde et ultraviolet (H_2O_2 /UV)	18
b) Couplage entre l’ozone et l’ultraviolet (O_3 /UV)	18
c) Photocatalyse hétérogène avec TiO_2 /UV	19
I.3.3.3. Procédés d’oxydation sonochimique	20
I.3.3.4. Electrochimie directe « Oxydation anodique »	20
I.3.4. Procédé Fenton	21
I.3.4.1. Procédé Fenton en phase homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+})	21
I.3.4.2. Procédé Fenton en phase hétérogène	22
I.3.4.3. Les nanoparticules de fer comme catalyseur Fenton hétérogène.....	23
I.3.4.3.1. Généralité sur les nanoparticules	23
I.3.4.3.2. La magnétite (Fe_3O_4)	24
I.3.4.3.3. Les procédés de préparation de la nanoparticule magnétique	25
a) Les voies de synthèse « Bottom-up »	26
✓ La Co-précipitation	26
✓ La décomposition thermique	27
✓ Les microémulsions	28
✓ La voie microbienne	28
I.3.5. Comparaison entre les procédés de synthèse de nanoparticule	29
I.3.6. Couplage de procédé Fenton avec d’autres procédés	29
I.3.6.1. Electrochimie indirecte « électro-Fenton »	30
I.3.6.2. Photo-Fenton Fe^{2+} / H_2O_2 /UV (photocatalyse homogène)	30
I.3.6.3. Sono-Fenton (US/ H_2O_2 / Fe^{2+}).....	31
Conclusions	32

Chapitre II : Matériel et méthodes

Introduction	33
II.1. Produits chimique	34
II.1.1. Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène (BM)	35
II.2. Verreries-Matériels de laboratoire	36
II.2.1. Verreries	36
II.2.2. Matériels	36
II.3. Méthodes expérimentales	37
II.3.1. Préparation des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4)	37
II.3.1.1. Effet de solvant (base) de la précipitation	40
II.3.1.2. Analyse de Fe_3O_4 par spectroscopie infrarouge.....	40
II.3.1.3. Analyse de Fe_3O_4 par DRX	41
II.3.2. Préparation et étalonnage de BM	41
II.3.3. Etude de dégradation de BM par procédé Fenton hétérogène dans un système Fe_3O_4 - H_2O_2	44
II.3.3.1. Effet de Ph	46
II.3.3.2. Cinétique de la dégradation BM	46
II.3.3.3. Effet de concentration initiale de BM	47
II.3.3.4. Effets de la concentration de H_2O_2	47
II.3.3.5. Effet de la masse de catalyseur (Fe_3O_4)	47
II.3.4. Dégradation de BM dans un système Fe_3O_4 - H_2O_2 -US	48
II.3.4.1. Effet de temps d'US et de la masse de Fe_3O_4 sur la dégradation de BM	49
II.3.4.2. Effet de temps d'US et la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de BM...	49

Chapitre III : Résultat et discussion

Introduction	50
III.1. Préparation et caractérisation de la magnétite (Fe_3O_4).....	51
III.1.1 Propriétés magnétiques	51
III.1.2. Effet du solvant de précipitation.....	52
III.1.3. Analyse de Fe_3O_4 par DRX	54
III.2. Etude de dégradation de BM dans un système Fe_3O_4 - H_2O_2	54
III.2.1. Effet du pH du milieu.....	55
III.2.2. Etalonnage du bleu de méthylène.....	56
III.2.3. Cinétique de dégradation de BM.....	56
III.2.4. Effet de concentration initiale de BM.....	58
III.2.5. Effet de concentration de H_2O_2	60
III.2.6. Effet de la masse de catalyseur	61
III.3. Etude de dégradation du BM dans un système Fe_3O_4 - H_2O_2 -US.....	63
III.3.1. Effet de temps d'ultrasons et la masse de Fe_3O_4	63
III.3.2. Effet de temps d'ultrasons et la concentration de H_2O_2	65
Conclusion de chapitre	66
Conclusion générale	67
Annexe 1	
Annexe 2	
Référence bibliographie.	
Résumé.	

Liste des Figures

CHAPITRE I :

Figure.1.1 Les sources des Composés Organiques Volatiles [46].....	7
Figure.1.2 Conséquences de la bioaccumulation après déversement d'une substance toxique dans un cours d'eau	12
Figure.1.3 Différents procédés d'oxydation avancée.....	17
Figure.1.4 Reaction simplifiée de synthèse des magnétites	24
Figure.1.5 Maille élémentaire de Fe_3O_4	25
Figure.1.6 Les procédés de préparation de nanoparticule du magnétite	25
Figure.1.7 Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par la méthode de Co-précipitation	27

CHAPITRE II :

Figure.2.1 Magnétite dans la nature	37
Figure.2.2 Magnétite synthétisé	37
Figure.2.3 Préparation du catalyseur Fe_3O_4	39
Figure.2.4 Appareil INFRAROUGE	40
Figure.2.5 Appareil de DRX	41
Figure.2.6 Préparation de solution du BM	42
Figure.2.7 La série des solutions a différentes concentrations [1 ~ 5] mg/L	42
Figure.2.8 Spectrophotomètre UV-visible utilisé	43
Figure.2.9 Spectre UV-visible de BM	43
Figure.2.10 Mode opératoire de la réaction	45
Figure.2.11 Mélanges réactionnels pour l'étude cinétique.....	46
Figure.2.12 Différents concentration de BM	47
Figure.2.13 L'appareil ultrasons utilisé	48

Figure.2.14 Les échantillons dans l'US	49
Figure.2.15 Termine l'agitation	49
<u>CHAPITRE III :</u>	
Figure.3.1 Magnétite synthétisés.....	51
Figure.3.2 Fe ₃ O ₄ dans l'eau.....	51
Figure.3.3 Fe ₃ O ₄ attiré par un aimant.....	51
Figure.3.4 Spectre infrarouge de Fe ₃ O ₄ produit par NH ₃	53
Figure.3.5 Spectre infrarouge de Fe ₃ O ₄ produit par NaOH.....	53
Figure.3.6 Spectre DRX de la magnétite.....	54
Figure.3.7 Effet du pH sur la dégradation de BM.....	55
Figure.3.8 Courbe d'Etalonnage de BM à pH 3.....	56
Figure.3.9 Dégradation de BM en fonction de temps.....	57
Figure.3.10 Cinétique de dégradation de BM en réaction Fenton en phase hétérogène.....	58
Figure.3.11 Effet de la concentration du bleu de méthylène sur la dégradation du BM.....	59
Figure.3.12 Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dégradation du BM par le procédé Fenton.....	60
Figure.3.13 Effet de catalyseur sur la dégradation du BM par le procédé Fenton.....	61
Figure.3.14 La décomposition de H ₂ O ₂ sur la surface de Fe ₃ O ₄	62
Figure.3.15 Effet de la masse de catalyseur et le temps de sonication sur la concentration du BM dans le système Fe ₃ O ₄ - H ₂ O ₂ -US.....	63
Figure.3.16 Effet de la masse de catalyseur et le temps de sonication sur le rendement de dégradation du BM dans le système Fe ₃ O ₄ - H ₂ O ₂ -US.....	64

Figure.3.17 Effet de la concentration de H_2O_2 et le temps d'US sur la concentration du BM dans le système Fe_3O_4 - H_2O_2 -US.....	65
--	----

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau.1.1 Les composés avec les effets sur l'homme et l'environnement10

Tableau.1.2 Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux16

Tableau.1.3 Comparaison des principaux procédés de synthèse de nanoparticule29

CHAPITRE II :

Tableau 2.1 Produits chimiques utilisés34

Tableau 2.2 Propriétés physicochimiques de BM35

Tableau 2.3 Propriétés physicochimique de Magnétite37

CHAPITRE III :

Tableau.3.1 Effet de base de précipitation..... 52

Tableau.3.2 Dégradation de BM par rapport le temps (étude cinétique).....57

Tableau.3.3. Les valeurs optimales pour notre étude62

Liste Des Abréviations

M.E.S : Matières en suspension

pH : Potentiel hydrogène

D.B.O : Demande biochimique en oxygène

D.C.O : Demande chimique en oxygène

COVs : Composés organiques volatiles

HAA : Hydrocarbures aliphatique aromatique

HH : Hydrocarbures halogénés

-OH : Groupement hydroxyle (alcool)

APE : Agence de protection de l'environnement

t : Ton

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HPLC : Chromatographie en phase liquide a haute performance

UV : Ultra violée

GC : Chromatographie en phase gazeuse

IFEN : Institue français de l'environnement

POP : Polluants organiques persistants

POA : Procédé d'oxydation avancée

Sec : Seconde

V : Volume

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

ads: Adsorption

Fe₃O₄ : Tétroxyde de trifer (magnétite)

CFC : Cubique à face centrées

T : Température (°C)

PF : Photo fenton

SF : Sono fenton

))) : Ultrason

BM : Bleu de méthylène

λ : Longueur d'onde (nm)

Vis : Visible

DRX : Diffraction des rayons X

IR: Infrarouge

US: Ultrason

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

C : Concentrions

C₀ : Concentration initiale

DO_i : Densité optique initial de BM

DO_f : Densité optique finale de BM

C_i : Concentration initial de BM

C_f : Concentration finale de BM

R : Rendement(%)

t : Temps (heure, minute)

Abs: Absorbance

K : Constante de vitesse de premier ordre

t: Temps de réaction (mn)

MHz : Méga Hertz

KHz : Kilo Hertz

tpm : Toure par minute

rpm : Rond par minute

Liste des équations

Eq(1)	16
Eq(2)	16
Eq(3)	17
Eq(4)	18
Eq(5)	18
Eq(6)	19
Eq(7)	19
Eq(8)	19
Eq(9)	19
Eq(10)	19
Eq(11)	20
Eq(12)	22
Eq(13)	22
Eq(14)	22
Eq(15)	22
Eq(16)	22
Eq(17)	22
Eq(18)	26
Eq(19)	30
Eq(20)	30
Eq(21)	30
Eq(22)	30
Eq(23)	30
Eq(24)	31
Eq(25)	45
Eq(26)	45
Eq(27)	55



Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie chimique occupe actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ses produits sont très diversifiés et utilisés dans plusieurs secteurs : le papier, les cosmétiques, en particulier les produits agricoles, l'industrie textile...etc.

Des énormes quantités d'eau sont issues de ces différents secteurs. Ces rejets sont : des composés tensioactifs, des composés d'extermination biologique, des pigments et des colorants, et les traces des métaux qui sont toxiques pour la plupart des êtres vivants.

L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire presque impossible d'obtenir des seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes après traitement avec des techniques traditionnelles. Les récents développements dans le traitement chimique de l'eau ont permis l'amélioration de la dégradation oxydative des composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques.

Des nouveaux processus se sont apparus au cours des vingt dernières années, y compris les processus d'oxydation avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques en les utilisant seuls ou combinées à d'autres techniques habituelles de traitement : biologique, floculation, précipitation et processus d'adsorption du charbon actif

L'oxydation avancée pour l'objectif de minéraliser complètement les polluants présents dans l'eau en dioxyde de carbone et en eau. Les processus d'oxydation avancés sont basés sur la formation d'entités très radicales interactives et non sélectives telles que les radicaux HO[•], à très haut pouvoir oxydant ($E_0 = 2,8$ volts). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des réactions d'oxydation, par des rayonnements, ou par stimulation optique, ultrasons ou par procédés électrochimiques.

Ce travail de fin d'étude vise à étudier l'élimination d'une molécule organique « bleu de méthylène » Par le processus d'oxydation avancée Fenton en phase hétérogène par des nanoparticules de Fe₃O₄ synthétisés au niveau de laboratoire.

Les nanoparticules présentent des propriétés particulières à cause de leur rapport surface-volume élevé. En particulier, les nanoparticules magnétiques sont l'objet de plusieurs études

ces dernières années de fait de leur propriétés magnétiques et de leur composition. Ce mémoire s'articule donc en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur la pollution des eaux (Pollution physique, Pollution chimique) et les sources de la pollution chimique des eaux ainsi que la variété des polluants organiques (les phénols, les colorants, les composés chlorés, les HAP,.....etc.) Dans ce chapitre les différentes méthodes de traitement des polluants organiques et notamment les procédés d'oxydation avancée et le procédé Fenton en phase hétérogène sont décrits en détail.

Le deuxième chapitre est dédié à la description de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé lors de ce travail de recherche.

Enfin, le troisième et dernier chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.



CHAPITRE I :

*Pollution des eaux et
méthodes de
traitement*

I.1. GENERALITE SUR LA POLLUTION DES EAUX

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et les eaux souterraine [1].

On d'autre terme de pollution désigne l'ensemble des rejets des composées toxiques que l'homme libère dans l'écosystème, mais aussi les substances qui peuvent être vraiment dangereuses pour les organismes et exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. En d'autre terme La pollution de l'eau décrit l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle. Elle peut affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, hydriques ou d'ordre biologique. La pollution de l'eau peut avoir deux types ; physique ou chimique [2].

I.1.1 Pollution physique

Il s'agit de tous les déchets physiques que l'on retrouve sur les eaux de surface et au fond des océans. Par exemple le pétrole, les bouteilles en plastique, le papier, le carton etc. La pollution physique provient aussi des centrales thermiques et nucléaires et des usines utilisant l'eau comme liquide de refroidissement. L'eau utilisée va être rejetée par ces structures dans le milieu naturel à une température plus élevée. Ceci va provoquer une élévation anormale de la température du cours d'eau et par conséquent une mortalité chez les espèces ne supportant pas la nouvelle température et la prolifération d'autres espèces favorisées par la nouvelle température de l'eau. Les altérations physiques sont, caractérisées par quelques paramètres on peut citer :

➤ **La température** : la température est le paramètre le plus important dans la pollution hydrique elle a une influence directe sur le comportement des différentes substances contenues dans l'eau.

➤ **Les matières en suspension (M.E.S)** : ce sont des matières non dissoutes dans l'eau, pouvant être éliminées par centrifugation ou filtration. Les M.E.S se composent des substances suivantes : sable, argile, boues, diverses matières organiques, minérales et végétales..... Les M.E.S constituent la partie la plus importante de la pollution des eaux, cette partie doit être éliminée car, des teneurs élevées peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissout et limitent le développement de la vie aquatique.

➤ **Le pH** : ce paramètre exerce une influence directe sur la solubilité des différents contenus dans une solution. En effet, l'agressivité d'une eau est en fonction du pH, l'adoucissement à la chaux et au carbonate de soude relève de la détermination de pH [2].

I.1.2. Pollution chimique

La chimie occupe une place essentielle dans l'économie de nos sociétés modernes. Sans cesse de nouvelles molécules chimiques sont synthétisées et mises sur le marché, en vue d'applications diverses comme les médicaments, les pesticides, les cosmétiques, les solvants, les nouveaux matériaux plastiques, les colorants ...etc.

Malgré la diversité de ses applications, le confort et le bien-être qu'elle procure la chimie, ces innovations présentent une source de nuisance pour l'environnement, en particulier le milieu aquatique [3]. Ce type de pollution est classé en deux catégories :

a) Pollution chimiques d'origine minérale : Les substances minérales toxiques sont essentiellement :

- des métaux lourds : Les éléments les plus courants dans l'environnement sont le plomb (Pb), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le chrome (Cr) et le mercure (Hg). Certains éléments sont souvent assimilés à cette catégorie bien qu'ils ne soient pas au sens stricts des métaux, tels que l'arsenic (As), ou le sélénium (Se).

- des nitrates (NO_3^-), nitrite (NO_2^-)
- des phosphates.

b) Pollution chimique d'origine organique : La pollution organique des eaux peut être composée des déchets d'origine animale tels que : *les protides, les glucides et les lipides* mais généralement celle qui présente une menace à la faune et la flore et un danger majeur pour l'environnement est la pollution organique produite par l'usage des substances organiques fabriquées industriellement comme les phénols, les aldéhydes, les colorants ainsi que les pesticides utilisés dans l'agriculture [4].

I.1.2.1. Sources de la pollution chimique des eaux

C'est souvent lors de catastrophes écologiques que l'on prend conscience des dégâts infligés par l'homme à l'eau. Pourtant, la plus grande partie de la pollution passe souvent inaperçue. Les industries, malgré leurs efforts, rejettent encore dans les rivières des métaux toxiques et des produits chimiques. Les agricultures ont également leur part de responsabilité

en répandant sur leurs champs des engrais, des pesticides, mais chacun de nous est concerné. Un peu d'essence déversée sur le sol peut polluer l'eau d'une nappe souterraine. Donc il y a trois grandes sources de la pollution chimique des eaux :

a) Les rejets domestiques

L'eau que nous utilisons tous les jours retourne dans les égouts remplis des polluants nocifs. Certaines substances peuvent contaminer l'eau à des faibles concentrations, par exemple : les produits couramment utilisés à la maison, tels que les détergents ou les produits d'entretien des revêtements de sol contenant des solvants polluants, les agents d'élimination des salissures, les désinfectants et les détachants contiennent des produits extrêmement agressifs et toxiques pour l'environnement.

Les substances médicamenteuses (cosmétiques), les produits pharmaceutiques et dérivés n'ont été pris en compte que récemment dans le groupe des polluants, principalement identifiés dans les eaux de surface. Ceux-ci résultent de la consommation importante de médicaments dont une proportion, parfois élevée, se retrouve dans les eaux usées [5].

b) Les rejets industriels

Il y a plusieurs activités industrielles diverses, les principales activités industrielles polluantes sont : l'industrie d'extraction, l'industrie de transformation et aussi l'industrie chimique, (ex : les pétrochimies, fabrication de plastiques, cellulose ...) [6]. Une autre pollution diffuse provient de fumées d'usines répandues par l'atmosphère.

c) Les rejets agricoles

Les sources agricoles de contamination sont nombreuses et variées :

- Débordement des engrais et des pesticides pendant la manipulation,
- Chargement et lavage des pulvérisateurs de pesticide ou de tout autre équipement d'application,
- Utilisation des produits chimiques.
- Stockage de produits chimiques agricoles près de conduits d'eaux souterraines, telles que les puits, les trous d'évier [7].

I.1.2.2. Indicateurs de la pollution chimique des eaux

Plusieurs paramètres sont considérés comme des précurseurs de la pollution des eaux par les composés chimiques. Ces paramètres peuvent être physiques comme l'aspect visuel, le changement de la couleur ainsi que le changement de pH. En outre, d'autres facteurs sont mesurés afin de quantifier la matière organique :

➤ **Demande biochimique en oxygène « D.B.O5 »** : La D.B.O5 est la demande biologique en oxygène nécessaire pendant cinq jours aux micro-organismes, pour dégrader ou minéraliser la matière organique présente dans un litre d'eau donc plus la charge organique est élevée, plus la D.B.O5 est grande.

➤ **Demande chimique en oxygène D.C.O** : Elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement la matière organique et minérale présente dans un litre d'eau. Le D.C.O constitue un paramètre très important pour la surveillance des eaux usées urbaines et des rejets industriels.

➤ **L'azote** : Les eaux usées renferment des quantités importantes des substances nutritives telles que l'azote et le phosphore qui favorisent, par suite de leur déversement dans le milieu naturel la croissance rapide d'algues et de plantes aquatiques.

➤ **Phosphore** : Dans les eaux résiduaires le phosphore peut se rencontrer sous forme de sels minéraux (ortho-phosphate et poly-phosphate) ou sous forme de composés organiques qui sont soit solubilisés soit fixés sur les matières en suspension, le phosphore participe à la diminution de la dureté de l'eau, il facilite l'émission des huiles et des graisses.

➤ **Les Chlorures** : Les chlorures présents dans les eaux à des concentrations différentes.

➤ **Soufre et des composants Soufrés** : Ces éléments ont une origine urbaine et industrielle. Le soufre colloïdal libre et les composés soufrés réducteurs se trouvent généralement dans les eaux minérales naturelles mais on peut rencontrer certains composés soufrés dans l'eau après certaines pollutions ou sous l'action de bactéries ou germes pouvant entraîner la réduction des sulfates [2].

I.1.2.3. Les principales familles des polluants organiques introduits dans l'environnement

a) Les composés organiques volatiles (COVs)

La famille des composés organiques volatils (COV) regroupe plusieurs milliers de composés (hydrocarbures, solvants, ...) aux caractéristiques très variables, les COVs sont des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre (50 à 100 °C) et (240 à 260 °C) selon la norme ISO 16000⁶. Ils ont un impact direct sur la santé (certains sont toxiques et cancérigènes). Les composés organiques volatils sont des gaz et des vapeurs qui contiennent du carbone, comme les vapeurs d'essence et des solvants, ils interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère et participent donc au réchauffement de la planète, on a plusieurs classe du COVs comme : les hydrocarbures aliphatique aromatique (HAA), les hydrocarbures halogénés (HH), alcools, les aldéhydes et cétones, les amines. Les sources des composés organiques volatiles sont dévers résumé dans le schéma suivant [46]:

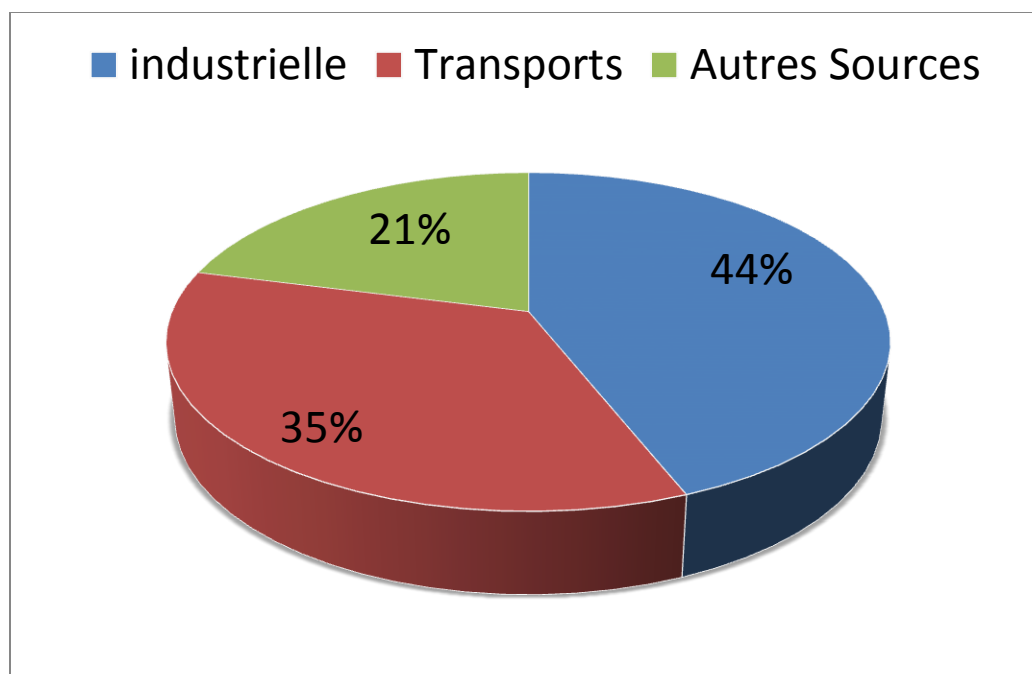


Figure.1.1. Les sources des Composés Organiques Volatiles [46]

Les COVs participent dans la pollution des eaux par la diffusion des molécules solubles à travers l'interface qui sépare la phase gaz et la phase liquide.

b) Les phénols

Les phénols sont des dérivés du benzène qui possèdent un groupement hydroxyle (–OH) lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est considéré comme l'un des premiers composés de la liste des polluants prioritaires dans l'agence de protection de l'environnement (APE). Le phénol est vraiment un polluant réfractaire dangereux dans les eaux usées. Des composés phénoliques sont largement utilisés en photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire. Les trois principales applications des phénols se situent dans la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame [8].

c) Les colorants

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856, les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Ce pendant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/an [9].

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochrome [10]. La classification des colorants peut être faite selon le domaine d'application ou selon leur constitution chimique par exemple : les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants indigoïdes, les colorants xanthènes, les phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosé, les triphénylméthanes [11].

d) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Des recherches et des analyses d'eau ont montré la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, responsables de plusieurs maladies et notamment du cancer dans le milieu naturel. Ces analyses ont été effectuées pour une série d'échantillons par analyse chromatographique: (HPLC-Fluor métrique, UV et GC-MS).

Un niveau relativement élevé de pollution globale a été constaté [12], [13]. Les propriétés toxicologiques sont également très déficientes selon les HAP : 3 HAP sont classés par « le centre international de recherche contre le cancer » comme cancérigènes probables pour l'homme (benzo-(a)pyrène, benzo(a)anthracène, dibenzo (a, h) anthracène) et 3 sont classés comme cancérigène possible pour l'homme (benzo(b) fluoranthène, benzo(k) fluoranthène, indéno(c, d) pyrène) et les autres ne sont pas classés. Les propriétés physicochimiques, en particulier la solubilité dans l'eau et la volatilité, sont très différentes suivant les HAPs, à partir du naphthalène, hydrocarbure à deux cycles aromatiques que l'on peut considérer comme moyennement soluble, la solubilité décroît rapidement avec le nombre de cycles aromatiques [14].

e) Les composés chlorés

Les composés organochlorés sont présents dans notre environnement quotidien. Du fait de leurs caractéristiques particulières, ainsi que de la réactivité remarquable de la liaison carbone-chlore, les dérivés organochlorés sont aussi très largement utilisés dans les laboratoires de chimie comme intermédiaires de synthèse, comme réactifs et comme solvant. Les solvants organochlorés sont par ailleurs utilisés en grande quantité pour le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec, ainsi que dans les industries des peintures, des colles et des encres. L'utilisation des organochlorés et le traitement des déchets qui en résultent sont strictement réglementés [47].

f) Les détergents

Les détergents sont classés en fonction de leur composition chimique lorsqu'ils sont en solution : non ionique, anionique ou cationique. Les détergents non ioniques et anioniques ont une faible toxicité bien qu'ils puissent être légèrement irritants. Les toxicoses les plus graves sont associées au détergent cationique, les détergents anioniques et non ioniques se trouvent dans les shampooings, les détergents pour le lavage de la vaisselle à la main et les détergents pour la lessive. Les détergents cationiques sont des composés d'ammonium quaternaire qui contiennent souvent des molécules organiques. Ils peuvent être présents dans les poudres à vaisselle automatiques, certains produits capillaires et les désinfectants [15].

g) Les pesticides

Sont presque exclusivement des molécules organiques, incluant parfois des métaux dans leur structure .Il sont répandus principalement par les activités agricoles, mais aussi pour le désherbage des jardins privés. Les structures sont très variées et de nouvelles molécules sont produites chaque année. Bien que le grand nombre de ces molécules soient très toxiques, certaines peuvent aussi être faiblement toxiques.

Selon l'IFEN (Institut français de l'environnement), en 2006, les pesticides sont détectés au moins une fois dans 90 % des points de mesure du réseau de connaissance générale de la qualité des cours d'eau et dans 55 % des points dans le cas des eaux souterraines [16].

Il existe aussi des molécules qui ne sont pas produites industriellement mais qui résultent de la combustion d'autres molécules organiques, c'est le cas des polychlorobiphényles (PCB), des dioxines (PCDD) et des furanes (PCDF) qui sont très toxiques [5].

I.1.2.4. Impact sur l'homme et l'environnement

Le rejet des eaux usées chargées en composés organique dans l'écosystème est une source de pollution dramatique, eutrophisation et désordres non esthétiques de la vie.

Plusieurs études de recherche sur les effets toxiques sur la santé humaine ont été réalisées. Le tableau suivant résume l'effet de quelques composés :

Tableau.1.1. Les composés avec les effets sur l'homme et l'environnement

Composé	Effet
Colorants amino	Irritation de la peau et une dermatite [17].
Azoamines, anthraquinones et Certains pigments du groupe naphtalène.	Allergies, parfois asthme et surtout dermatite d'eczéma
Colorants synthétiques à base d'amine	Risques de cancer, tumeurs urinaires, en particulier tumeurs bénignes et malignes de la vessie.
Aniline	Apparition d'un cancer de la vessie
La tétrazine	Démangeaisons, œdème, urticaire, asthme et rhinite.

Colorants azoïque	Responsables de l'apparition de tumeurs gingivales
Colorants à base d'arsenic (vert de Scheele)	Provoque des troubles gastro-intestinaux : La digestion douloureuse, les nausées et la diarrhée peuvent provoquer une irritation de la peau, Les muqueuses des yeux et des poumons, en particulier le cancer [18] .
Bleu de méthylène	La dose totale qui est administrée ne doit pas dépasser 7 mg / kg, si la dose est haute le bleu de méthylène n'est pas très dangereux, mais il a un effet néfaste sur organismes vivants et eau. Une exposition aiguë à ce produit entraînera : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux. ➤ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque [19]. ➤ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains. [19].
Phénols	Pour des expositions prolongée, il est considéré comme un cancérogène fréquent.
Bisphénol A	Perturbateur endocrinien [48]

Sur le sujet animal, les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement **[20]**.

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [20].

Le milieu aquatique posant ainsi le risque potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme en se déplaçant dans la chaîne alimentaire (**Figure.1.2**) :

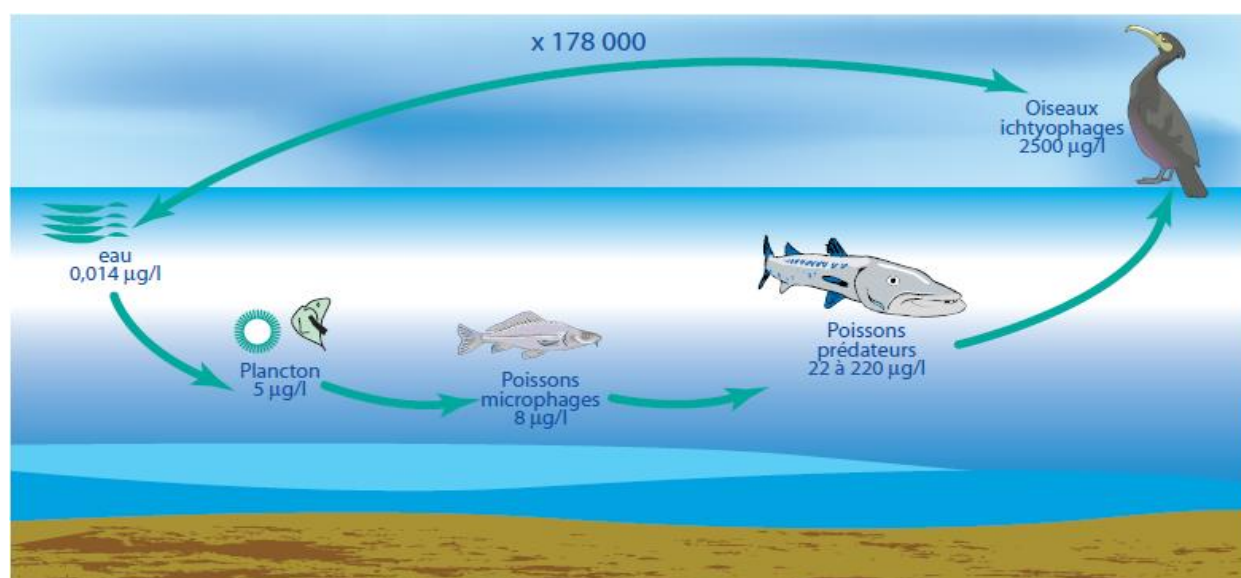


Figure.1.2 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement d'une substance toxique dans un cours d'eau.

I.2. DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES

En fonction de leur principe d'élimination des composés, ces techniques peuvent être classées en trois principales familles : les procédés biologiques, les procédés physiques et les procédés physico-chimiques.

I.2.1. Traitement biologique

La purification biologique dépend de la transformation microbiologique par des microorganismes. Ces techniques sont Adaptés à un grand nombre de polluants organiques,

mais ils ne s'appliquent pas toujours sur les déchets industriels liquides en raison de la forte concentration de polluants et de la toxicité de ces substances ce qui conduirait à la mort de micro-organismes ou à une très faible biodégradation. De plus, ces technologies génèrent de grandes quantités de boues biologiques à retraiter [21], [22].

I.2.2 Traitement physique

I.2.2.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux absorbants peuvent être utilisés pour éliminer de nombreux colorants et composés organiques d'eaux usées. Le Charbon actif est la matière la plus utilisée en raison de sa Capacité d'absorption élevée [23], [24]. Cependant, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de la phase liquide à la phase solide. De plus, cette technique, non destructive, nécessite la récupération et le traitement des déchets solides après récolte [25].

I.2.2.2 Filtration membranaire

La filtration membranaire est parmi les techniques les plus répandues au traitement des effluents liquides. Les membranes sont des barrières physiques à base de céramique ou de polymères organiques utilisées pour de nombreuses applications. Elles se sont particulièrement développées dans le traitement de l'eau. Dans un ordre croissant de finesse de filtration, on distingue les membranes de microfiltration (taille de pore proche de $0,1\mu\text{m}$), d'ultrafiltration ($0,01\mu\text{m}$), de nano filtration ($0,001\mu\text{m}$) et d'osmose inverse (membrane dense). Les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration sont dites de «basse pression» car les pressions appliquées pour leur fonctionnement restent faibles et de l'ordre du bar. Les membranes de nano filtration et d'osmose inverse sont qualifiées de «haute pression»: les pressions appliquées sont plus importantes, d'une dizaine à plusieurs dizaines de bars. D'un point de vue économique, les procédés membranaires à basse pression sont des techniques peu consommatrices d'énergie.

En procédé unitaire, c'est-à-dire sans association avec d'autres technologies, seules les membranes de nano filtration ou d'osmose inverse possédant des sélectivités suffisantes peuvent assurer le traitement des micropolluants [26]. Généralement, cette technique de traitement est plus efficace en combinaison avec Coagulation / floculation.

I.2.2.3. Coagulation / floculation

La coagulation / floculation est souvent appliquée au traitement des eaux usées avant le traitement biologique. Elle peut également être utilisée comme méthode de traitement principal [27]. Ce processus dépend de l'ajout de substance de coagulation qui formera floes contenant des polluants organiques. Ces floes sont ensuite retirés par la Filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toute fois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I.2.3. Traitement chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées lorsque Les processus biologiques sont inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour traiter les eaux usées contenant des contaminants non dégradables ou des concentrations élevées que d'autres procédés ne peuvent traiter ou Transformer en produits biodégradables ou non toxiques.

Les procédés d'oxydation chimique traditionnels dépendent de l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- Cl_2 : représente un oxydant modérément fort, il est utilisé pour le traitement de l'eau usée ou plutôt pour la désinfection. Par contre, il présente l'inconvénient de la production des produits halogénés.

- O_2 : considéré comme un oxydant modéré, les coûts relativement acceptables pour ce procédé le rend souvent choisi.

- H_2O_2 : Considéré comme l'un des oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une large gamme de procédés, utilisés avec ou sans catalyseur.

- O_3 : C'est un oxydant très fort avec les mêmes caractéristiques en oxygène ou en peroxyde d'hydrogène. Le principal problème de l'utilisation de cette oxydation est l'instabilité de la molécule, d'où la nécessité d'une production sur site.

Cependant, il a été observé que l'oxydation chimique avec l'une de ces substances oxydantes n'est pas toujours efficace surtout pour l'élimination des POP (polluants organiques persistants). Face à ce problème, une amélioration a été introduite sur l'oxydation chimique

classique afin d'augmenter ses performances. Les nouvelles processus sont appelées les procédés d'oxydation avancés.

I.3. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

Afin de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

I.3.1. Définition

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

I.3.2. Les radicaux hydroxyles (HO^\bullet)

Le radical hydroxyle (HO^\bullet) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V (**Tableau.1.2**) par rapport à l'électrode normale à hydrogène Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [28].

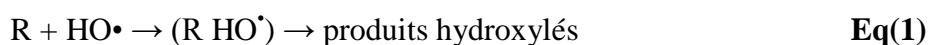
Tableau.1.2. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [28].

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l) + 2e → 2Br ⁻	1,06
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	0,53
OH°/H ₂ O	OH° + H ⁺ + e → H ₂ O	2,81
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e → O ₂ + H ₂ O	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
HClO/Cl ⁻	HClO + H ⁺ + 2e → Cl ⁻ + H ₂ O	1,49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + e → ClO ₂ ⁻	0,95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e → 2SO ₄ ²⁻	2,05

I.3.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [28] :

- 1^{er} cas : addition du radical HO• sur le composé organique R :



- 2^{eme} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2^\bullet , O_2^\bullet , O^\bullet , etc.) participant également à l'oxydation des polluants

I.3.3. Les différents procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les POAs sont des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques, les procédés d'oxydation avancées peuvent être subdivisés en quatre catégories (**Figure.1.3**) :

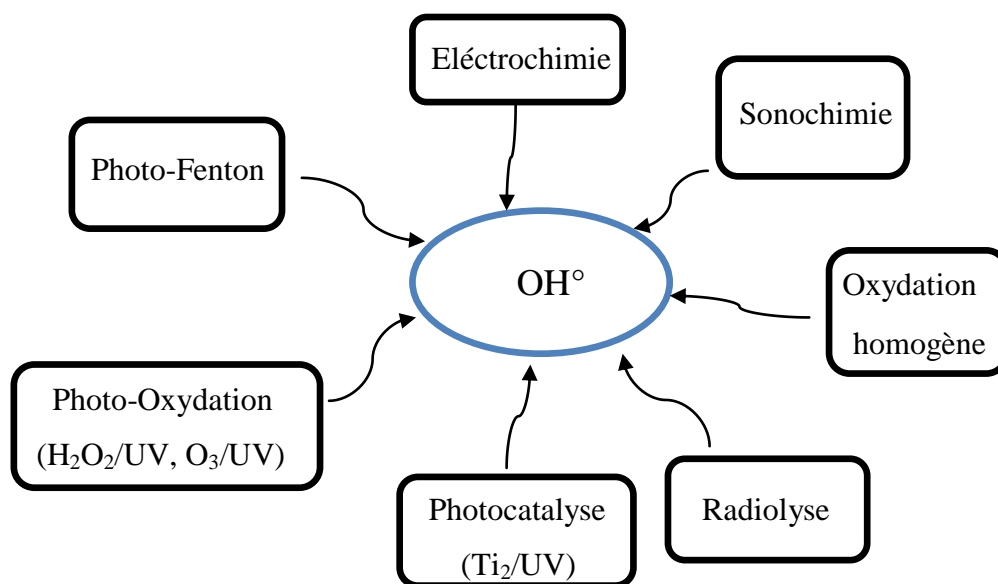
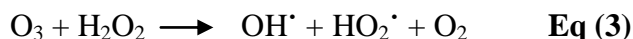


Figure.1.3 Différents procédés d'oxydation avancée.

I.3.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

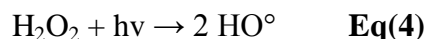
Les études précédentes ont montré que la dégradation de l'ozone dans l'eau est accélérée par la présence de HO_2^\bullet . En effet, la dégradation de l' O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation (Eq(3)).



Pour cette raison, le couplage O_3 / H_2O_2 , plus communément appelé procédé peroxone, est largement utilisé dans le traitement de l'eau. Malgré que ce procédé soit plus efficace grâce aux radicaux d'hydroxyles, son efficacité est limitée par le taux (la vitesse) d'interaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par une faible solubilité en O_3 , une consommation d'énergie élevée et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la présence de réactions parasites qui consomment l' HO^\bullet et le type du polluant. La peroxone en revanche, présente un avantage par rapport aux processus photochimiques pouvant fonctionner dans des eaux très troubles, car le système ne repose pas sur la transmission du rayonnement dans les déchets liquides. [11]

I.3.3.2. Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2 /UV , O_3 /UV , et TiO_2 /UV)

a) Couplage entre le peroxyde et ultraviolet (H_2O_2 /UV): Le procédé H_2O_2 / UV repose sur la rupture homolytique de la liaison O-O de la molécule par un rayonnement UV. Cette rupture forme les radicaux HO^\bullet .



La vitesse de production de radicaux libres dépend de plusieurs facteurs, dont le pH, les propriétés des lampes UV (spectre d'émission, énergie) et les caractéristiques du milieu (facteur de transfert ultraviolet, turbidité). La réaction est plus rapide dans le milieu basique. Pour des valeurs de pH inférieures à 10, la vitesses est faibles. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de l'absorption UV par l'hydroxyde d'anion. Ce processus est souvent utilisé pour éliminer la contamination des eaux souterraines, pour éliminer le cyanure dans les eaux souterraines, pour éliminer les contaminants tels que le trichloréthylène (TCE), l'éthylène tétrachloré, le benzène.

b) Couplage entre l'ozone et l'ultraviolet (O_3 /UV) : Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



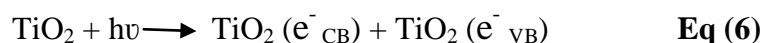
Ce type de couplage a été utilisé le plus souvent pour éliminer les composés organiques volatils (COVs). La performance de couplage O_3 / UV a été étudiée pour l'oxydation de nombreux COV. Ils ont constaté que l'oxygène direct contribuait à l'oxydation de $CHCl_3$,

tandis que les interactions avec les radicaux d'hydroxyle (OH^\bullet) contribuaient à l'oxydation de CHCl_3 , dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE.

Cependant, ni les radicaux hydroxyles ni l'ozone ne sont en mesure de fournir des résultats satisfaisants pour l'élimination de CCl_4 . En outre, l'instrument de délivrance d'UV / O_3 a également été étudié à l'aide d'un réacteur expérimental hybride doté d'un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils ont noté une nette détérioration des expressions culturelles traditionnelles, alors que très peu ou pas d'impact a été observé sur les PFC volatils. En outre, cette association (O_3 / UV) a également été étudiée pour traiter les déchets liquides contenant divers types de polluants organiques tels que les insecticides, les agents endocriniens, les composés pharmaceutiques, les composés de surface, les colorants, le nitrobenzène et les antibiotiques. [36]

c) Photocatalyse hétérogène avec TiO_2 /UV : La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence.

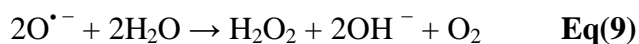
L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet -}$:



L'ion superoxyde peut réagir avec H_2O pour donner HO^\bullet , OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes :



L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO_2 a été étudiée. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de certains micropolluants organiques. [11]

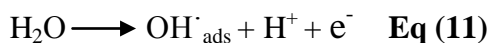
I.3.3.3. Procédés d'oxydation sonochimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération des radicaux libres (HO^\cdot , HO_2^\cdot et O^\cdot) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Afin de réduire ces coûts énergétiques, les ultrasons sont souvent utilisés conjointement avec d'autres processus. Utilisés en combinaison avec des produits chimiques oxydants (processus chimiques), ils contribuent efficacement à la désinfection avec moins de réactifs et des durées plus courtes. Ils décomposent une partie des décombres et finissent par mordre les microorganismes. Ils permettent de séparer les bactéries des solides ou des agrégats bactériens, ce qui assure leur protection. En outre, avec les techniques électrochimiques (processus électrochimique Sono), ils permettent l'activation de la surface des électrodes et une augmentation significative du transfert de matériaux à l'interface des électrodes. En outre, ils éliminent les bulles de gaz (notamment O_2 et H_2) et les impuretés ou débris associés à la surface des électrodes. Cela présente l'avantage, d'une part, d'éviter l'encombrement des électrodes, d'autre part, de réduire la réduction hypothétique, ce qui favorise une consommation d'énergie plus faible. [36]

I.3.3.4. Electrochimie directe « Oxydation anodique »

Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH^\cdot) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



De nombreux composés organiques sont oxydés dans la solution aqueuse par l'intermédiaire de ces radicaux et sont ainsi générés dans l'anode. Le choix des matériaux d'électrode est d'une importance capitale pour les applications de décontamination. Beaucoup de recherches

au cours des 15 dernières années, ils se sont consacrés à l'étude du traitement des eaux usées contaminées par des composés organiques, les plus efficaces étant celles qui libèrent beaucoup d'oxygène.

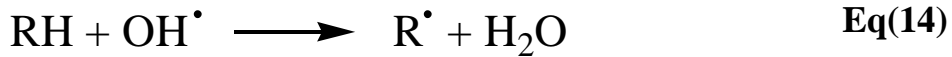
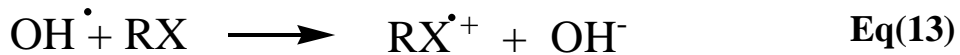
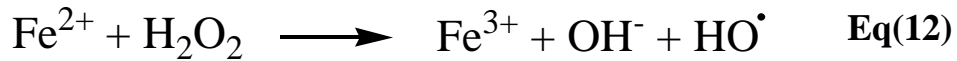
Parmi ces substances figurent les oxydes métalliques tels que le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb, le dioxyde d'oxyde de plomb, PT. Un nouveau matériau est apparu: le diamant-bore (BDD), qui contient plus d'oxygène que son prédécesseur. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés à l'aide de cette anode. Ainsi, l'électrode BDD est un matériau approprié pour la production de radicaux d'hydroxyle, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production de substances fortement oxydantes et semble améliorer la minéralisation complète de nombreux composés organiques.

I.3.4. Procédé Fenton

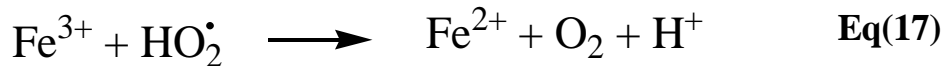
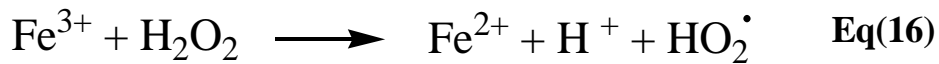
A la fin du 19^e siècle à Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe^{2+} à une solution contenant le H_2O_2 , le mélange résultant, principalement les radicaux HO^\bullet produits pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps. L'ensemble Fe^{2+} et H_2O_2 à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton.

I.3.4.1. Procédé Fenton en phase homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+})

La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934). Les radicaux hydroxyles produits in situ par la réaction entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène via le procédé classique de Fenton **Eq(12)** détruisent les polluants organiques en réactions redox **Eq (13)**, déshydrogénation (captation d'hydrogène) réactions **Eq (14)**, et addition électrophile à π systèmes (hydroxylation) **Eq (15)**. Ces réactions génèrent des radicaux organiques et d'autres réactions d'oxydation de ces radicaux avec les radicaux hydroxyles entraînent la minéralisation complète des composés organiques [29]



Les ions ferreux consommés lors de la réaction de Fenton sont régénéré par réaction ultérieure d'ions ferriques avec de peroxyde l'hydrogène, comme dans les équations (16) et (17).



Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton : le pH, les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 et la concentration initiale des polluants.

Comparant aux autres procédés d'élimination des polluants, la réaction Fenton présente plusieurs avantages parmi ceci [29] :

- Temps de réaction court.
- Simple appareillage.
- Les catalyseurs sont économiques et non toxiques.
- Aucun apport d'énergie n'est requis pour activer H_2O_2 .

Toutefois, pour minimiser le coût du procédé, les auteurs s'intéressent de plus en plus aux réactions de Fenton catalysées par soit des zéolites, des argiles ou bien par des autres minerais contenant de fer. Dans ce cas la réaction est appelée Fenton en phase hétérogène

I.3.4.2. Procédé Fenton en phase hétérogène

En raison de leur forte capacité d'absorption, de leur faible coût, de leur séparation facile, de leur abondance naturelle et de leur stabilité accrue, les oxydes de fer ont fait l'objet

de beaucoup d'études pour éliminer les métaux lourds et les polluants organiques des eaux usées [30].

Dans le cas d'un procédé Fenton hétérogène, le catalyseur contient des ions ferreux et ferriques superficielle. Ces ions servent de source de production des radicaux hydroxyles. La plus part des catalyseurs de Fenton en phase hétérogène sont des matériaux poreux. En raison de leur nature poreuse, les polluants peuvent être adsorbés à la surface du catalyseur. Cette sorption de polluants augmente le taux de dégradation des polluants [31].

Une variété de minéraux de fer a été utilisée ces dernières années comme catalyseurs de Fenton hétérogènes. Parmi ces matériaux on peut citer : magnétites, pyrites, hématites, goethite... L'application de minéraux de fer comme catalyseurs Fenton présente les avantages suivants : [31]

- le pH de l'effluent peut être dans la gamme de 5 à 9.
- La séparation du catalyseur après traitement est très facile.
- Longue durée de vie du catalyseur [32].
-

I.3.4.3. Les nanoparticules de fer comme catalyseur Fenton hétérogène

I.3.4.3.1. Généralité sur les nanoparticules

La nanotechnologie est née à la fin du 20ème siècle. Sa signification fondamentale est liée à la compréhension et à la transformation de la nature à travers des processus et arrangements directs sur les atomes et les molécules pour créer de nouveaux matériaux dans la taille des nano (10^{-9} m).

La capacité à contrôler la configuration, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux dans le nanomètre peuvent donner la possibilité de produire des nanomatériaux pouvant être appliqués dans de nombreux domaines, par exemple, chimie, physique, électronique, mécanique et biotechnologie [33]. Les caractéristiques et les performances des nanomatériaux sont déterminées par la taille, la structure de surface et les interactions entre les particules.

Comparant aux particules micrométriques ou de plus grande taille, les nanoparticules ont une surface plus élevée et plus d'atomes à la surface. En outre l'énergie surfacique et la tension

superficielle augmentent lorsque la taille des particules diminue. Ces différences donnent des caractéristiques spéciales aux nanoparticules.

I.3.4.3.2. La magnétite (Fe_3O_4)

Parmi tous les minéraux naturellement présents sur Terre, la magnétite est le plus magnétique. La magnétite a suscité un intérêt considérable dans les systèmes Fenton hétérogènes en raison de ses ions ferreux structuraux, qui jouent un rôle important dans l'initiation de la réaction Fenton selon le mécanisme classique de Haber – Weiss [29].

Par rapport aux autres nanomatériaux, les nanoparticules magnétiques ont une unique propriété magnétique qui développe des performances non seulement dans les domaines d'application classique mais aussi vers de nouveaux domaines d'application.

La magnétite (Fe_3O_4) ou ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) est un oxyde mixte de Fe^{2+} et Fe^{3+} , il s'agit d'un matériau magnétique à température ambiante (**Figure.1.4**).

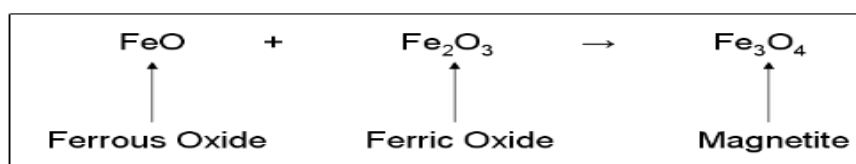


Figure.1.4 Reaction simplifiée de synthèse des magnétites

Elle adopte la structure spinelle de formule générale AB_2X_4 (**Figure.1.5**) dans laquelle A et B représentent les cations Fe^{3+} et Fe^{2+} respectivement et X les anions O^{2-} . Elles cristallisent dans un système cubique. Les anions (Oxygène O^{2-}) composent un réseau cubique à face centrées (CFC) qui délimite des sites tétraédriques et octaédriques dans lesquels peuvent venir se placer les cations. Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent Fe^{3+} et les sites octaédriques par des cations divalents Fe^{2+} et trivalents Fe^{3+} [34].

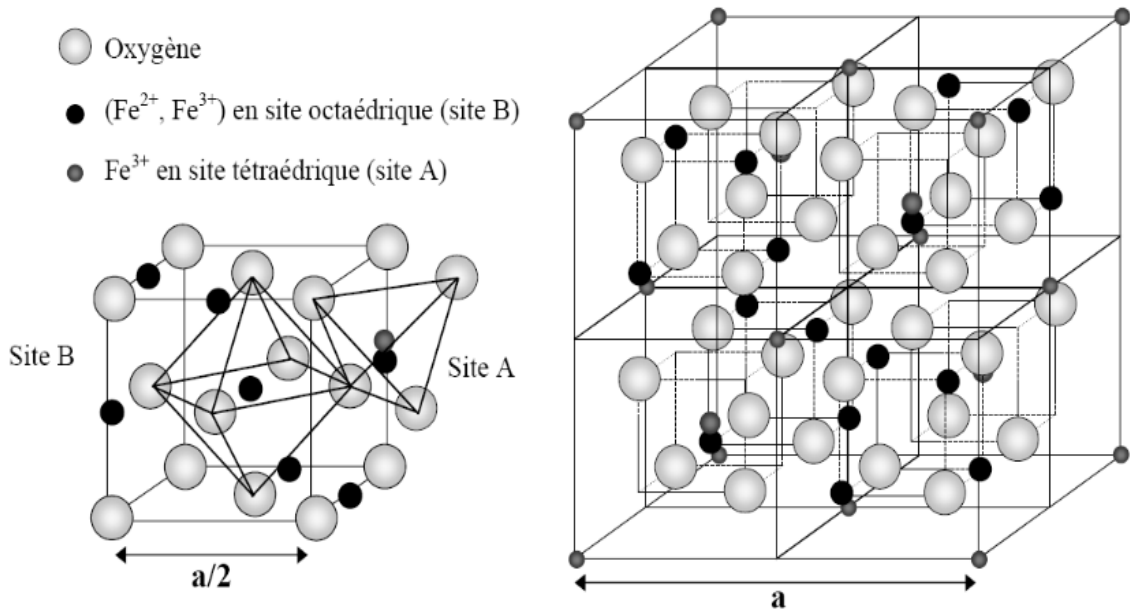


Figure.1.5. Maille élémentaire de Fe_3O_4 [34]

De nombreuses méthodes ont été développées pour la synthèse de nanoparticules à partir de magnétite.

I.3.4.3.3. Les procédés de préparation de la nanoparticule magnétique

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules assignées à plusieurs applications ont été étudiées et nous en trouvons quelques révisions complètes, qui peuvent être classées en deux catégories: les méthodes de synthèse de haut en bas « top-down » et de bas en haut « Bottom-up ».

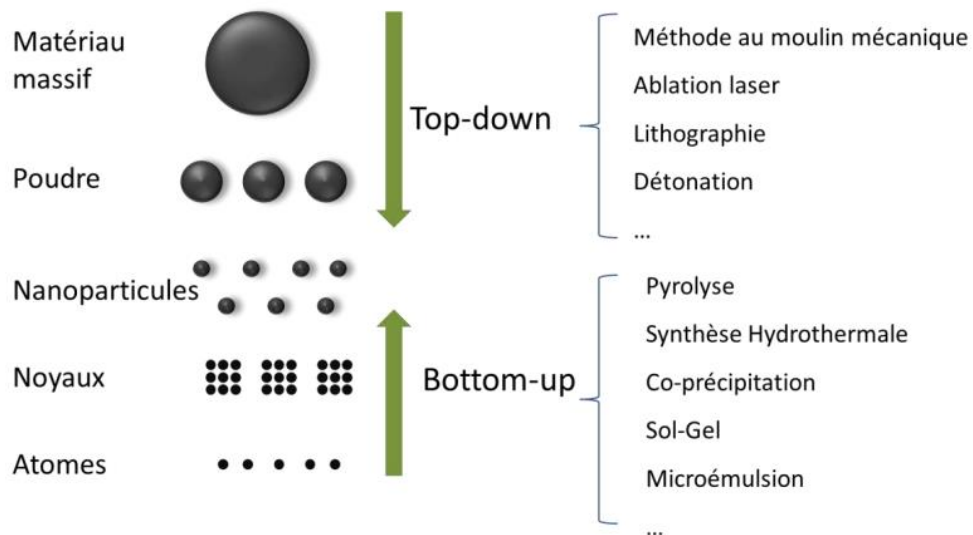


Figure.1.6. Les procédés de préparation de nanoparticule du magnétite

a) Les voies de synthèse « Bottom-up »

Ces méthodes synthétiques décrivent les processus dans lesquels se trouvent le noyau et la croissance de nanoparticules à partir de précurseurs, et font donc souvent référence à des processus chimiques. Les méthodes suivantes sont utilisées et investies sont:

✓ **La Co-précipitation**

Cette méthode est l'un des moyens les plus simples de fabriquer des nanoparticules d'oxyde de fer de diamètre inférieur à 20 nm. Dans ce processus, il y a un dépôt en phase dans l'eau d'un mélange égal de Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une base selon la réaction typique:



Ensuite, les dépôts d'oxyde de fer sont isolés magnétiquement ou centrifugés. On peut alors assurer sa stabilité en chauffant le milieu. La taille et la composition des nanoparticules sont déterminées par des critères tels que la nature du solvant, la concentration et la nature des sels dans le milieu aqueux, le pH ou la durée et la température de la réaction. Cependant, il est difficile de contrôler la dispersion de la taille des particules produite par cette méthode, car il est difficile de contrôler le taux de croissance du noyau et des grains. Les valeurs dans la littérature varient entre 15% et 20%. En outre, bien que facile à réaliser, cette méthode présente un inconvénient majeur dans la tendance des molécules à s'assembler en fin de fabrication. Cependant, de plus en plus d'études indiquent que le processus de base s'est amélioré afin d'éviter les étapes de criblage sélectif visant à réduire la dispersion ou d'éviter une lipolyse supplémentaire pour la fabrication de molécules solubles dans le milieu aqueux.

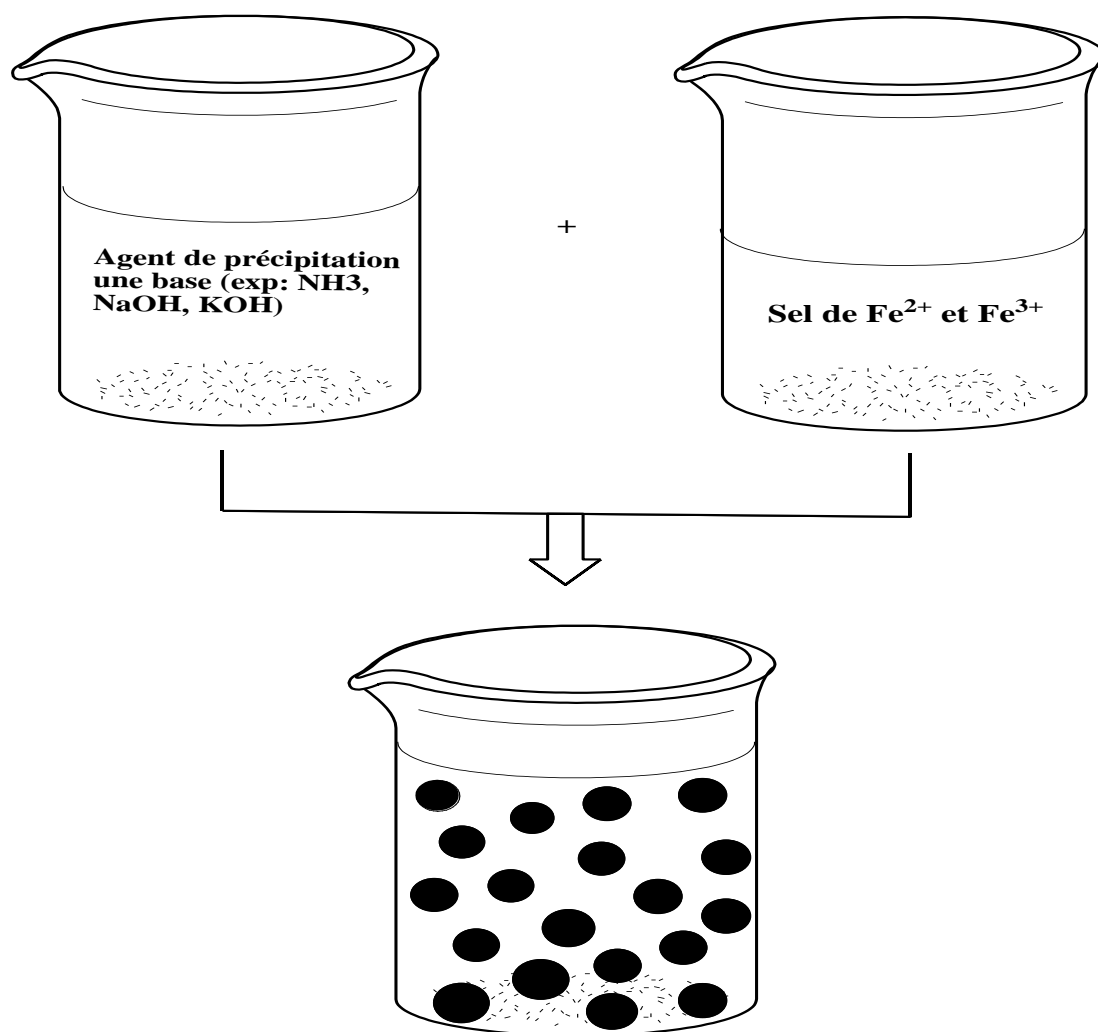


Figure.1.7. Formation de nanocristaux de Fe₃O₄ par la méthode de Co-précipitation

✓ La décomposition thermique

La germination et la croissance de cristaux provenant de la dégradation de précurseurs minéraux dans un solvant organique à haute température d'ébullition et en présence d'antigel de surface ayant fait ses preuves, permettant la stabilité dans la récession. Les molécules évitent ainsi d'être assemblées dans la solution. Cependant, en ce qui concerne la production de particules d'oxyde de fer, leur composition ne peut être que partiellement contrôlée, car les particules obtenues sont principalement composées de mélanges de maghémite et de

magnétite de concentrations relatives variables. La taille et la morphologie des particules sont contrôlées par des paramètres tels que la température, la période de réaction et la période de vieillissement, ainsi que les rapports entre le solvant et le précurseur et les composés de surface. Avec une dispersion de granulométrie comprise entre 5 et 10%, cette méthode est actuellement parmi les meilleures en termes de dispersion de particules.

✓ **Les microémulsions**

L'émulsion est un mélange stable de la thermodynamique de deux liquides non fondus, l'un ou les deux formants de petites gouttelettes fixées par un film superficiel réduisant la tension. Ces micelles, si elles contiennent des sels minéraux, peuvent être utilisées comme réacteurs pour fabriquer des nanoparticules par collision par collision, permettant ainsi aux sels de former des sédiments

Cette technique permet d'obtenir des molécules pouvant atteindre 4 nm de taille. Outre la complexité de sa mise en œuvre, son principal inconvénient est le faible rendement dû aux grandes quantités de solvants nécessaires à la synthèse de quantités raisonnables de matériaux.

✓ **La voie microbienne**

Cette méthode consiste à la fabrication de molécules d'oxyde de fer par certaines bactéries, appelées aimants magnétiques. Ceux-ci ont la capacité de réduire les ions de fer pour synthétiser des molécules de magnésium Fe_3O_4 dans certaines conditions de l'atmosphère et de la température.

Les bactéries sont supposées utiliser ces particules comme un compas pour se guider en fonction du champ magnétique terrestre tout en recherchant les conditions optimales pour la vie. Ces particules ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années pour plusieurs raisons: outre leurs propriétés structurelles et magnétiques très intéressantes pour les applications biomédicales, elles ont l'avantage d'être biocompatibles et fonctionnent déjà à la fin du processus. Et peut donc être directement exploitée en supprimant une étape supplémentaire de fonctionnement. La taille des particules généralement obtenue est comprise entre 30 et 50 nm.

I.3.5. Comparaison entre les procédés de synthèse de nanoparticule

Le tableau en-dessous illustre une comparaison entre les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules :

Tableau.1.3. Comparaison des principaux procédés de synthèse de nanoparticule

Méthodes	Co- précipitation	Décomposition thermique	Microémulsions
Synthèse	Simple	Complexe	Complexe
Durée de la réaction	Minute	Heures / Jours	Heures
T de la réaction C°	20 ~ 90	100 ~ 500	20 ~ 50
Taille (nm)	< 20	< 20	< 50
Dispersion en taille	15 ~ 20 %	5 ~ 10 %	15 ~ 20 %
Rendement	++	++	-
Avantages	Simple	Contrôle de la forme et de la taille	Contrôle de la forme
Inconvénients	Formation d'agrégats/ pas de contrôle sur l'état d'oxydation	Difficulté de stabiliser en milieu aqueux/ pas de contrôle de l'état d'oxydation	Difficulté d'extraire le surface

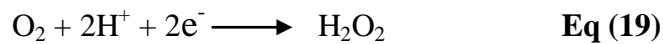
D'après le tableau , il est clair que la technique la plus facile et efficace pour la production des nanoparticules de Fe₃O₄ est bien la coprécipitation .

I.3.6. Couplage de procédé Fenton avec d'autres procédés

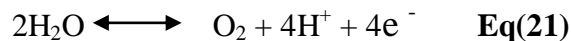
Une énergie externe sous forme de lumière UV, d'électricité ou ultrason est parfois ajoutée dans le procédé Fenton pour améliorer son efficacité de dégradation des polluants.

I.3.6.1. Electrochimie indirecte « électro-Fenton »

Le processus électrique de Fenton se caractérise par d'autres points importants en générant un détecteur de Fenton sur le site, menant à la production de racines d'hydroxyle. Il s'agit de la réaction de Fenton à l'aide de la chimie électrique, dont le principal avantage est la génération catalytique de racines d'hydroxyle en utilisant de l'oxygène dissous en tant que réacteur unique pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer est situé dans le cycle d'oxydoréduction et aucun dépôt de fer n'est pas observé en raison de sa faible concentration et de son pH du milieu.

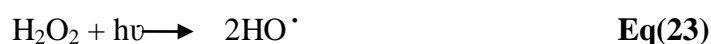
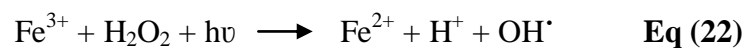


La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux par la réduction électronique de l'oxygène moléculaire dans une cathode appropriée est garantie, critère de base pour la sélection électrochimique (la haute tension de la cathode et la haute tension anodique) Il est préférable que les anodes présentent une haute tension pour le développement de l'oxygène. Pour une cathode en poils de carbone, elle présente l'avantage d'avoir une surface très spécifique, l'oxygène étant facilement réduit dans la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. La reproduction électrique de H_2O_2 est 10 fois supérieure à celle du carbone par rapport au verre de carbone en raison de sa très grande surface. La fibre de carbone est choisie car elle offre une plus grande surface par rapport à sa surface en raison de sa grande porosité. [11]



I.3.6.2. Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photocatalyse homogène)

Photo-Fenton est un POA hybride utilisant une source d'irradiation, généralement des rayons UV, pour augmenter le niveau de radicaux libres en stimulant la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Dans ce processus, le rayonnement a une double fonction. Ceci permet à la dégradation de l'eau oxygénée par photolyse de former un radical hydroxyle (voir Système $\text{H}_2\text{O} / \text{UV}$) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse de dégradation du colorant acide. La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits à la fois par photolyse de Fe^{3+} et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydroxoferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique.

I.3.6.3. Sono-Fenton (US/ H_2O_2 / Fe^{2+})

Dans le cas du procédé Sono Fenton (SF), la présence de l'irradiation par ultrasons produit une plus grande quantité des radicaux hydroxyles et autres radicaux en solution par phénomènes des cavitations acoustiques. Les radicaux hydroxyles sont produits dans l'eau via la cavitation acoustique comme dans l'équation suivante :



L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux et les méthodes de traitement et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

L'utilisation des technologies proposées par l'oxydation avancée rend possible un traitement efficace pour minimiser la pollution, et garantit également une dégradation considérable pour les polluant organique et obtenir des résultats équivalents avec un meilleur contrôle et des temps de traitement réduits.



CHAPITRE II :
Matériel et méthodes

INTRODUCTION

Les POAs ont montré des résultats très satisfaisants pour la dégradation d'une large gamme des polluants organiques ces dernières années. L'une parmi les POA est le procédé Fenton. Le but de notre travail est donc la mise en œuvre d'un procédé Fenton en phase hétérogène pour la dégradation d'une molécule organique modèle « le Bleu de méthylène ».

Ce chapitre a comme objectif de décrire les différents produits, matériels, appareillages et moyens mis en place pour l'étude. Il tient aussi à décrire les différentes méthodes adoptées pour la réalisation de l'objectif de ce travail de fin d'étude.

- En premier lieu, le point est fait sur le bleu de méthylène choisi pour cet études, le motif de son choix et ses caractéristiques physico-chimiques.
- En deuxième partie, le travail décrit la synthèse de catalyseur « la magnétite Fe_3O_4 » par la méthode de Co-précipitation qui a été sélectionné parmi les techniques de préparation.
- En troisième étape, l'étude de la dégradation de BM par les Fe_3O_4 est décrite en détail. Une optimisation mon-factoriel des différents paramètres a été effectuée tels que le pH, le temps d réactions, la concentration du BM, la concentration de H_2O_2 , la masse de catalyseur. A la fin, un couplage avec l'ultrason a été étudié.

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

Au cours de ce travail, un certain nombre des produits chimiques ont été utilisés. Les propriétés analytiques de chaque produits sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau.2.1. Produits chimiques utilisés

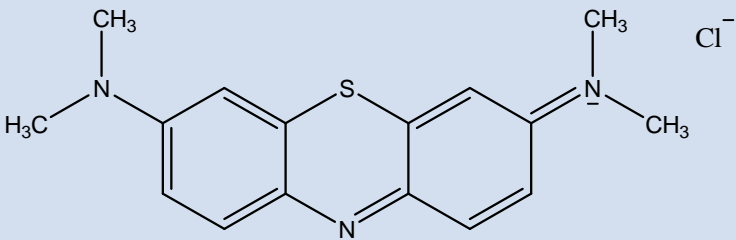
Composés	Formule	Provenance	Utilisation
Chlorure de Fer(III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	Préparation de Fe_3O_4
Sulfate de Fer(II)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Préparation de Fe_3O_4
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	-Préparation de Fe_3O_4 -Ajustement de PH
Nitrate de sodium	NaNO_3	Panreac	Préparation de Fe_3O_4
Ammoniac	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chem-Lab.	Préparation de Fe_3O_4
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Reidel-de Haën	Préparation de Fe_3O_4
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 (30%)	-VWR prolabo CHEMICALS -Physiopharm -Sialchim	Reactif de Fenton
Bleu Méthylène hydraté	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	Molécule organique cible
Chlorure de potassium	KCl		Réactif de pH
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	Ajustement de pH
Dihydrogénophosphate de sodium	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reidel-de Haën	Réactif de pH
Borax « tétraborate de sodium »	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Labosi	Réactif de pH
Eau	H_2O	GEL	Préparation des solutions

II.1.1. Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène (BM)

Afin de réaliser l'objectif de notre travail, le bleu de méthylène a été choisi comme molécule organique modèle. Cette molécule fait partie de la famille des colorants organiques; ce dernier est un colorant cationique [37] dérivé de phénothiazine [38], qui se trouve à l'échelle macroscopique sous forme d'une poudre verte foncée, et sous plusieurs formules chimiques hydratés : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [39], dont le plus utilisé est le trihydraté [40]. Le BM est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol, il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

Le BM est très souvent utilisé dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, la chirurgie dentaire et l'industrie des colorants. L'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant sont récapitulés dans le tableau suivant (Tableau.2.2):

Tableau.2.2. Propriétés physicochimiques de BM

Nom de composé	Bleu de méthylène hydraté
Famille	Colorant basique
Masse Molaire (g/mol)	319.85
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
λ_{max} (nm)	664
Analyse	Spectrophotométrie UV-Vis
Structure	
Solubilité	40 g·L ⁻¹ à 20 °C

II.2. VERRERIES-MATERIELS DE LABORATOIRE

Tout le matériel utilisé est préalablement rincé avec le ou les solvants appropriés (eau distillée, acétone) à fin de minimiser la contamination par les différents matériaux mis en contact avec la molécule cibles.

II.2.1. Verreries

La verrerie utilisée pour préparer ou conserver les échantillons est la suivante :

- Bêchers
- Cristallisoirs
- Fioles jaugés avec des volumes variables
- Pipettes avec des volumes variables
- Pipettes pasteurs
- Eprouvettes
- Erlenmeyers
- Ampoule à décompter
- Tubes de centrifugations
- Vials de (22mL)
- Cuves de spectrophotomètre

II.2.2. Matériels

- Spectrophotomètre UV-Visible « JENWAY 7305 »
- Centrifugeuse « HETTICH universal 2S »
- Etuve
- Agitateur magnétique « Stuart stir /SB161/ »
- pH meter « HANNA instruments »
- Distillateur «GFL 2004»
- Ultrasons « H-D SELECTA P »
- DRX « Mini Flex 600 »
- Infrarouge « IR FTIR-8400 SHIMADZU »
- Et d'autre moyens ont été utilisés comme : des micropipettes (50µl et 1000µl), des seringues (10µl et 100µl)

II.3. METHODES EXPERIMENTALES

Dans cette partie toutes les méthodes expérimentales et analytiques pratiquées lors de notre travail sont exposées :

II.3.1. Préparation des nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄)

Dans notre étude, « la magnétite ou Fe₃O₄ » est choisie parmi les nanoparticules de fer pour catalyser la réaction de dégradation de BM. La raison derrière ce choix réside du fait de leurs propriétés :

- Non toxique ni pour l'homme ni pour l'environnement.
- leurs nombreuses applications : catalyseur, en biomédecine, nano-adsorbant pour le génie de l'environnement, fluide magnétique [41].
- Leur disponibilité dans la nature (Figure.2.1).
- Simplicité de leurs méthodes de synthèse.
- Simplicité de séparation de mélange réactionnel.



Figure.2.1. Magnétite dans la nature



Figure.2.2. Magnétite synthétisé

Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques de magnétite naturelle :

Tableau.2.3. Propriétés physicochimique de Magnétite

Nom de composé	Magnétite
Famille	Frénétique
Formule brute	Fe ₃ O ₄
Analyse	DRX
Classe chimique	Oxydes
Morphologie des cristaux	Octaédrique
Couleur	Noir de Fer, Noir brunâtre

A l'échelle du laboratoire, on s'est référés à la méthode de Co-précipitation en phase aqueuse pour la préparation des nanoparticules de magnétite. Cette technique a été choisie pour sa simplicité de réalisation et pour le nombre minimum des réactifs demandés. Le protocole suivi est un protocole standard modifié, décrit initialement par Massart [42] et d'autres chercheurs [43].

La préparation de magnétite est montrée en détail sur la (Figure 2.3). Dans un premier temps, des solutions de 50ml de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) avec des concentrations de 0.8M et 0.4M respectivement sont préparées. Les deux solutions sont mélangées et laissées sous agitation uniforme. Une fois le mélange devient homogène, on commence la précipitation goutte à goutte par 200ml d'une base forte.

Dès l'ajout des premières gouttes de la base, on remarque que la solution commence à noircir, c'est la formation de Fe_3O_4 . Une fois on termine l'ajout de la base, le mélange est centrifugé pendant 15 min sous une vitesse de 30 milles rpm pour séparer les nanoparticules de magnétite du reste du mélange. Le surnageant est décanté et les particules récupérées sont lavées deux fois par l'eau distillées et une fois à l'éthanol, à la fin, la masse des particules récupérée est séchée dans l'étuve sous 30°C pendant 48heures.

La poudre de Fe_3O_4 obtenue est conservée dans des flacons hermétiques pour qu'elle soit utilisée ultérieurement dans les essais de dégradation de BM.

Deux bases de précipitation ont été essayées :

- $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$ (30 %).
- Un mélange de 8g de NaOH +4g de NaNO_3 dans 200ml d'eau distillée.

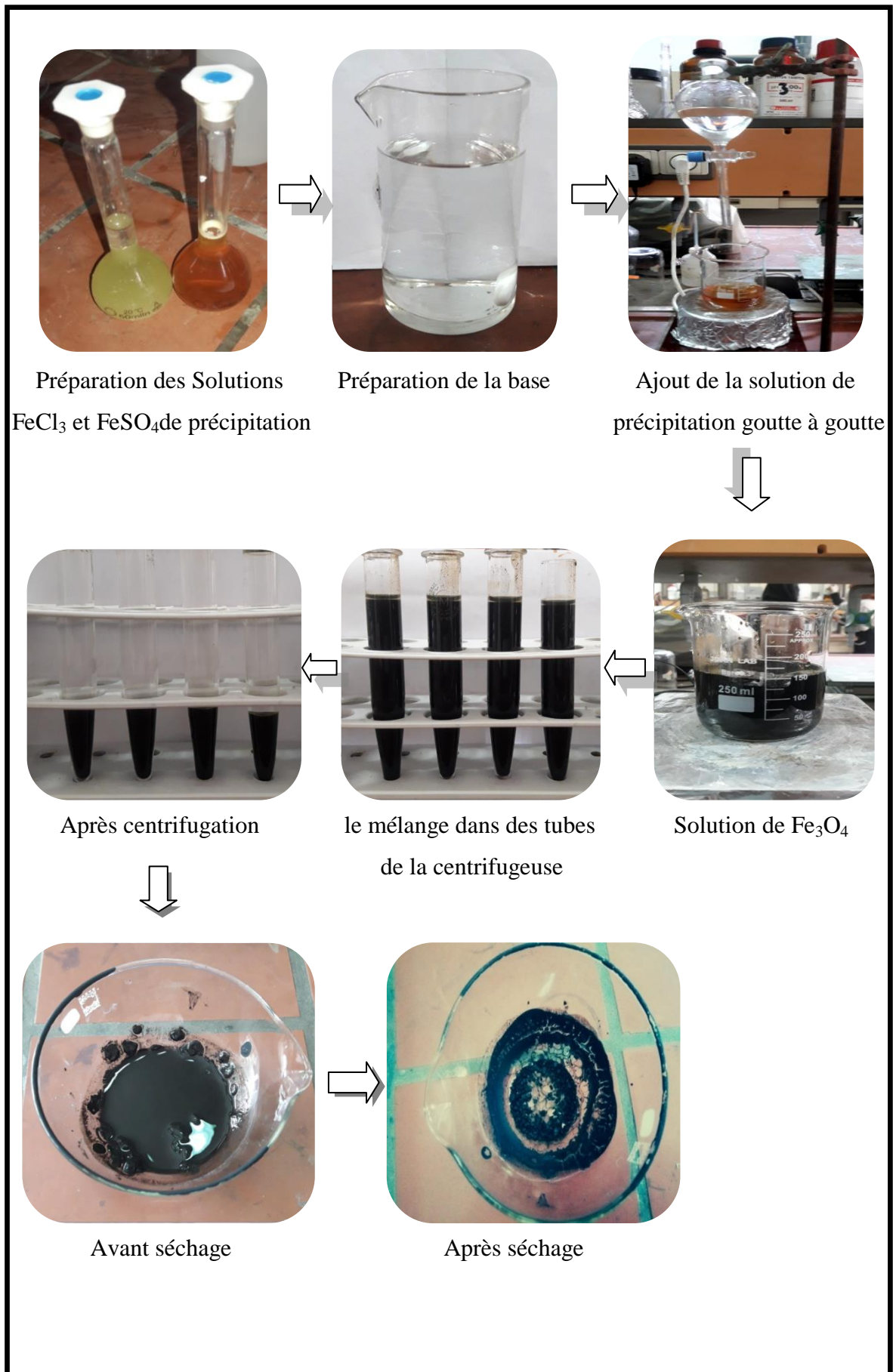


Figure.2.3. Préparation du catalyseur Fe_3O_4

II.3.1.1. Effet de solvant (base) de la précipitation

L'effet de la variation de la base de précipitation est étudié sur l'aptitude des particules de Fe_3O_4 produites sur la dégradation de BM.

Pour ce, un volume de 50ml d'une solution aqueuse de BM de $C= 50\text{mg/L}$ est préparé, dans 2 béchers différents on introduit le suivant :

- 5mL de BM
- 50mg de Fe_3O_4 de chaque préparation
- 200 μL de H_2O_2 (1M)

2 autre béchers servent aux témoins ont été ainsi préparé, un sans catalyseur, et l'autre sans H_2O_2 . Le BM résiduel est dosé comme montré dans le paragraphe

II.3.1.2. Analyse de Fe_3O_4 par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour la détermination, l'identification, la confirmation du structure de produit connue ou non. Un spectre IR permet en effet de mettre facilement on évidence la présence de certain groupement fonctionnelle et peut servir de (carte d'identité spectroscopique) pour une molécule ou un matériau.

Les échantillons de Fe_3O_4 produits par NaOH et NH_3 ont été analysées par spectroscopie « FTIR-8400 SHIMADZU ». Les échantillons étaient préparés par la méthode de pastille KBr.

Elle consiste à mélanger 0.3g de KBr et 0.002g de l'échantillon, les pastilles étaient traitées par une pression de 20 tonnes pendant 10minutes. La gamme spectrale étudiée est : 500-1000 cm^{-1} .



Figure.2.4. Appareil infrarouge

II.3.1.3. Analyse de Fe₃O₄ par DRX

Après la préparation des nanoparticules de magnétite, ont été analysé par la diffraction des rayons X « DRX ». Cette dernière est une technique d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons par la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramique, polymère semi-cristallins ou produits organique cristallisés).

Pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologique, cette technique est utilisée dans plusieurs domaines : la recherche d'un nouveau matériau, suivi des productions dans les usines (contrôle de la qualité) et aussi l'industrie pharmaceutique (en recherche et en production) .Les rayons entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire (l'adsorption, transformation, diffusion (élastique et inélastique) [44].



Figure.2.5. Appareil de DRX

II.3.2. Préparation et étalonnage de BM

A partir de poudre de BM, une masse donnée est pesée pour préparer 100ml d'une solution mère de 200mg.L⁻¹. Cette solution est agitée vigoureusement sur un agitateur magnétique (Figure.2.6) pour se rassurer de la dissolution complète des particules de BM. Une fois homogénéisée, cette solution est conservée dans un flacon couvert de papier aluminium.

Pour préparer des solutions avec concentrations plus faible, on utilise la solution préalablement et on se réfère à la loi de dilution pour calculer le volume à prélever de cette dernière.

Pour l'étalonnage de BM, une série des solutions de différentes concentrations : 1, 2, 3, 4 et 5 mg.L⁻¹ est préparée (Figure.2.7). Ces solutions sont d'un pH trouvé optimale pour la dégradation

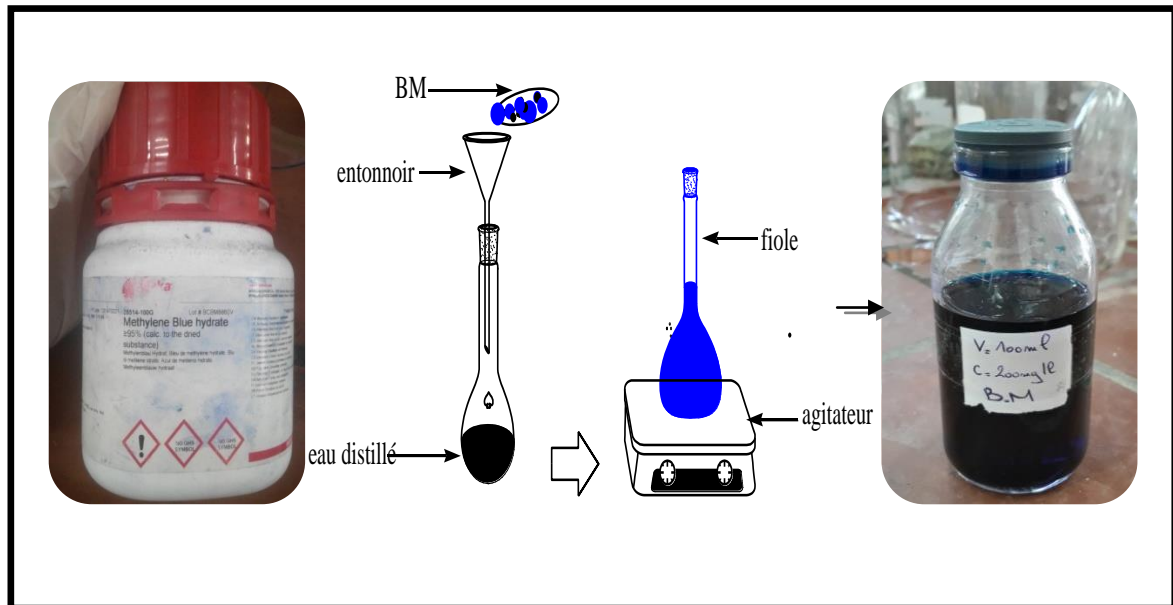


Figure.2.6. Préparation de solution du BM

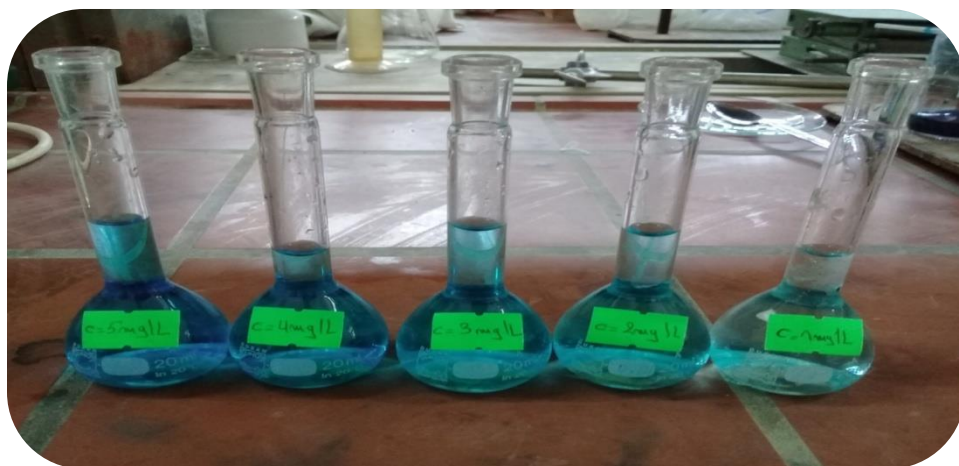


Figure.2.7. La série des solutions a différentes concentrations [1 ~ 5] mg.L⁻¹

L'analyse des différentes solutions de BM est réalisée par spectrophotomètre UV visible « JENWAY 7305 » (Figure.2.8)



Figure.2.8. Spectrophotomètre UV-visible utilisé

Connaissant sa longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda=664\text{nm}$ (Figure .2.9) obtenue par l'étude de son spectre d'absorption dans la gamme de visible (400nm-800nm) représenté ci-dessous, le dosage des solutions ultérieure est effectué directement par la mesure de l'absorbance à cette longueur d'onde.

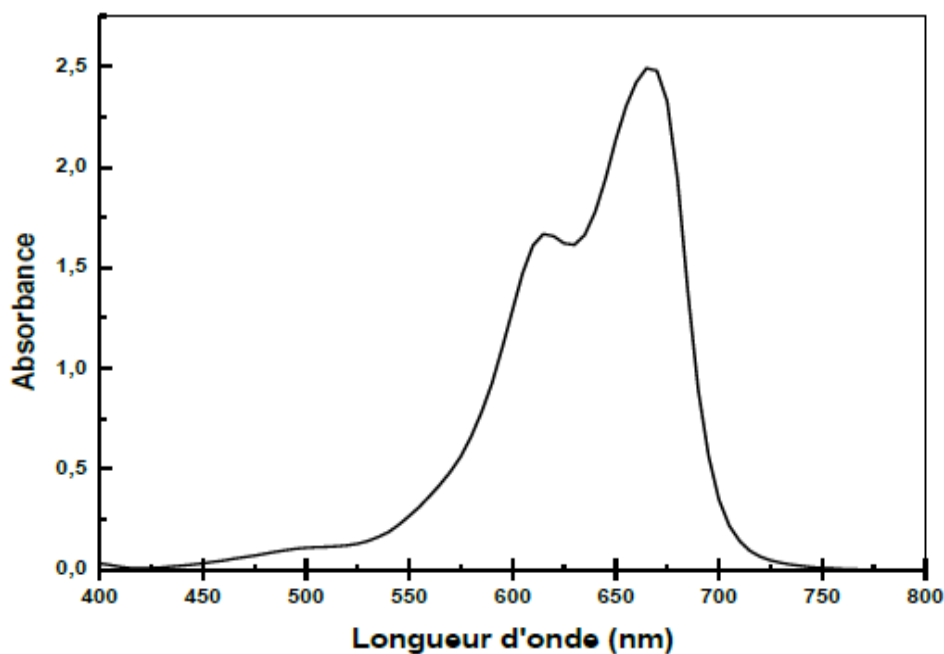


Figure.2.9. Spectre UV-visible de BM

L'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée dans une solution est donnée en fonction de la concentration de celle-ci par la loi de Beer-Lambert qui énonce :

$$A = \text{Log}(I_0/I)$$

I_0 : intensité initiale de la lumière traverse

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

Ou

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : largeur de la cuvette (1cm)

C = concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

II.3.3. Etude de dégradation de BM par procédé Fenton hétérogène dans un système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

Parmi les avantages majeurs de procédé Fenton est la facilité de la mise en œuvre. Dans notre cas, les essais de dégradation sont effectués dans un système batch dans des viales de 22 ml agités par des barreaux magnétiques.

Dans le but de sortir avec les conditions opératoires qui donnent la meilleure dégradation de BM par les nanoparticules de Fe_3O_4 , l'effet de plusieurs paramètres est évaluée (pH, temps de réaction, concentration de H_2O_2 , concentration de BM et de Fe_3O_4). Chaque paramètre est étudié et varié séparément.

Tous les essais sont effectués de même façon comme montré dans la (figure.2.10), le mélange réactionnel est composé de :

- 5 ml de BM de concentration donnée
- Une masse de Fe_3O_4

La réaction est effectuée selon les étapes suivantes :

- Le mélange de BM et Fe_3O_4 préparé est mis sous une agitation uniforme pendant 10 à 15 min avant de lancer la réaction pour favoriser l'équilibre adsorption-désorption sur la surface de catalyseur.

- La réaction est lancée par l'ajout de 50 μL de H_2O_2 , tout en gardant les vials sous une agitation magnétique uniforme de 300 tpm.

- Le même volume de H_2O_2 est injecté trois fois chaque 30 min afin de garantir une concentration totale de H_2O_2 bien déterminée à l'intérieur de mélange réactionnel.

- A la fin de la durée déterminée, la réaction est arrêtée par la centrifugation de mélange réactionnel pendant 15 min (30 milles tpm) pour séparer le catalyseur de reste de mélange.

- La solution de surnageant est récupérée et dosé dans le spectrophotomètre après la dilution appropriée pour déterminer la concentration de BM résiduelle.

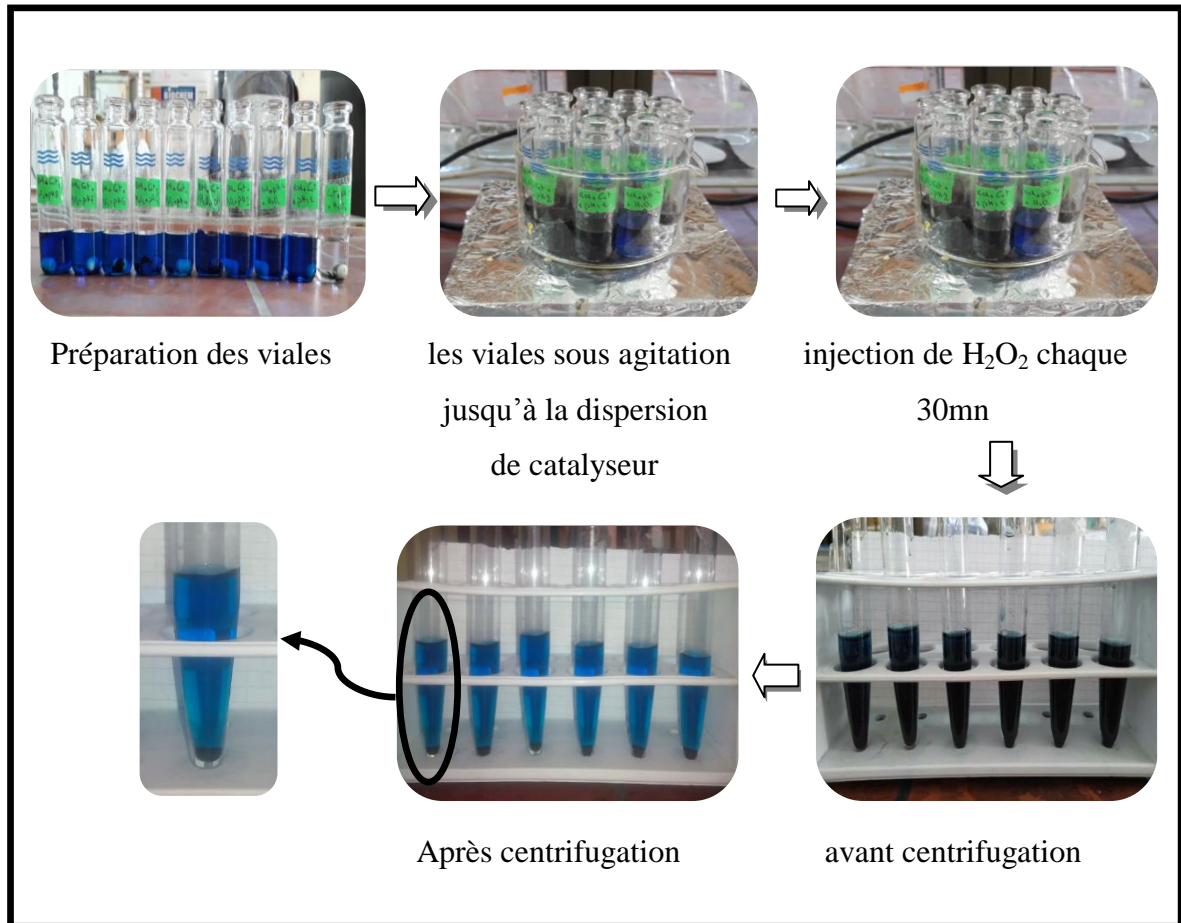


Figure. 2.10. Mode opératoire de la réaction

L'efficacité de traitement est évaluée par le calcul de rendement de dégradation selon la relation suivante :

$$\frac{DO_i - DO_f}{DO_i} \times 100 \quad \text{Eq (25)}$$

Ou bien en fonction de concentration

$$\frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100 \quad \text{Eq(26)}$$

OU :

DO_i, C_i : sont la densité optique est la concentration initiale de BM respectivement

DO_f, C_f : sont la densité optique est la concentration finale de BM respectivement

NB :

- Tous les essais sont effectués à température ambiante

➤ Tous les essais effectués sont similairement accompagnés avec des vials contrôles contenant la même composition, un vial sans Fe_3O_4 , et le deuxième sans peroxyde d'hydrogène pour se rassurer que la dégradation ne s'effectue pas si l'un des composants n'est pas présent.

II.3.3.1. Effet de pH

Le pH du milieu est le paramètre le plus importante dans cette étude et dans le système Fenton. Donc on a essayé de varier le pH de milieu afin de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé.

Une gamme de pH de 2 à 8 est étudiée pour cela des solutions tampon de différents pH sont préparées (voir annexe1). Les tests sont réalisés selon le mode opératoire, les 5ml de BM de 40 mg.L^{-1} à différents pH sont préparés en mélangeant 1 ml de BM de 200 mg.L^{-1} et 4 ml de solution tampon de pH donné. La masse de catalyseur est fixée à 30mg et $50 \mu\text{l}$ de H_2O_2 de $0,125\text{M}$ sont injectés quatre fois chaque 30 min. Le temps total de réaction est fixé initialement à 3 heures.

II.3.3.2. Cinétique de la dégradation BM

Ici il s'agit de l'étude de dégradation de BM en fonction de temps .L'essai est effectué avec le pH optimal déjà fixé, selon le mode opératoire décrit précédemment, une série de 7 vials est préparée (Figure.2.11), chaque vial contient 40 mg.L^{-1} de BM avec pH optimal et 30 mg de Fe_3O_4 . Le H_2O_2 est injecté au moyenne de 4 fois ($4 \times 50 \mu\text{L}$) à partir d'une solution initiale de 0.125 M d'une manière à avoir une concentration finale de 5 mM à l'intérieur de chaque mélange. Chaque 30 min un vial est prélevé et centrifugé pour arrêter la réaction.

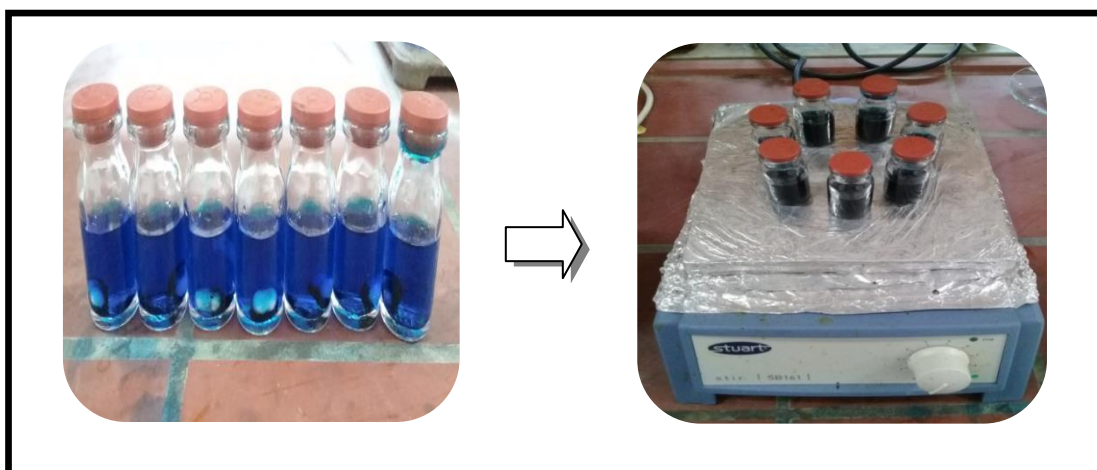


Figure.2.11. Mélanges réactionnels pour l'étude cinétique.

II.3.3.3. Effet de concentration initiale de BM

Afin d'étudier l'effet de la charge initiale de polluant (BM) sur ce procédé, des solutions de différentes concentrations de BM sont préparées allant de 20 jusqu'à 120 mg.L⁻¹ (Figure.2.12). Ces solutions sont préparées par la solution tampon qui présente le pH optimal de l'étude.

L'étude est réalisée dans les conditions de :

- 30mg de catalyseur.
- 5 mM de H₂O₂ à l'intérieur de mélange comme les essais précédents.
- La durée totale de la réaction est fixée au temps optimal trouvé dans l'étude cinétique.



Figure.2.12. Différents concentration de BM

II.3.3.4. Effets de la concentration de H₂O₂

A partir d'une solution mère de H₂O₂ de 30%, des dilutions appropriés ont été calculée pour préparer une sérié de différentes concentration (0.025, 0.0625, 0.125, 0.185, 0.312, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5) M.

Cette fois-ci, la concentration de BM est fixée à la concentration optimale trouvée précédemment et la charge de catalyseur est toujours 30mg. Dans chaque vial, 200µl de chaque solution de H₂O₂ sont injectés à raison de 50 µL chaque 30 min (4 fois).

II.3.3.5. Effet de la masse de catalyseur (Fe₃O₄)

Une fois les concentrations de BM et H₂O₂ sont optimisées, on s'oriente vers le dernier paramètre la magnétite Fe₃O₄. Cette essai est réalisé de même façon que les autres sauf que dans chaque vial une masse différente de catalyseur est introduite. La gamme des masses étudiée est (5, 10, 20, 30, 40, 50) mg.

II.3.4. Dégradation de BM dans un système Fe₃O₄-H₂O₂-US

Une fois tous les paramètres opératoires sont fixés pour la dégradation de BM dans un système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, L'étude est orientée vers un autre axe qui est le couplage de deux procédés d'oxydation avancée, Fenton en phase hétérogène et ultrasons dont l'objectif est d'avoir une meilleure élimination de BM avec le minimum de réactifs.

L'Ultrason (Figure.2.13) est un appareil qui travaille par des ondes mécaniques et élastiques, qui se propage à travers des supports liquides, solide ou gazeux et aussi fluides. La gamme de fréquence des ultrasons se situe entre 16 000 – 10 000000 Hertz, trop élevées pour être perçues par l'oreille humaine.



Figure.2.13. L'appareil ultrasons utilisé.

Les ultrasons sont utilisés dans l'industrie ainsi que dans le domaine médical, et ces dernières années ils sont largement introduit dans le domaine de l'environnement.

Le protocole expérimental suivi est le même avec le système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ décrit dans le paragraphe (II.3.3), sauf que ici, après que la réaction est lancée, les vials sont mis dans le bain à ultrason pour un certain temps.

Dans cette partie 2 paramètres sont changés à la fois notamment :

- Le temps d'ultrason est évalué pour différentes masse de catalyseur
- Le temps d'ultrason est ainsi évalué pour différentes concentrations de H_2O_2

Le système d'ultrason utilisé opère à 40KHz, le volume d'eau de bain d'ultrasons est placé 1 cm au-dessus de volume de mélange réactionnel. Durant les essais la température de bain était contrôlée est fixée à 25 ± 1 °C.

II.3.4.1. Effet de temps d'US et de la masse de Fe_3O_4 sur la dégradation de BM

Dans un premier temps, on voulait évaluer l'effet de changement de la durée de sonication sur le rendement d'élimination et ça pour des masses différentes de Fe_3O_4 . Les essais ont été réalisés avec une concentration de solution de BM de 40mg.l^{-1} et avec la concentration optimale de H_2O_2 . Les masses de catalyseur testées sont 5, 10, 20 mg.

Tous d'abord, une série de 6 vials contenant une masse déterminée de catalyseur est préparée (Figure.2.14 et Figure.2.15). Nous mettons les flacons sous agitation jusqu'à la dispersion de catalyseur ensuite la réaction est lancée par l'injection de H_2O_2

Les échantillons sont placés dans l'Ultrason, puis chaque 10mn on prélève un vial (jusqu'à 60min d'ultrason) et on laisse la réaction continuer à se dérouler à l'extérieur de bain à ultrason. A la fin les tubes sont centrifugés.



Figure.2.14. Les échantillons dans l'US



Figure.2.15. Termine l'agitation

II.3.4.2. Effet de temps d'US et la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de BM

Dans cette manipulation, il s'agit de changer la concentration de H_2O_2 et le temps d'US tout en gardant les autres paramètres fixés. Les concentrations de H_2O_2 testées sont 0.5, 1 et 1.5M. Les manipulations sont réalisées exactement comme l'essai précédent.



CHAPITRE III :
Résultats et Discussion

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus seront exposés et analysés en détail. Premièrement le point est fait sur la préparation et la caractérisation de Fe_3O_4 , en deuxième lieu, l'aptitude de notre catalyseur à dégrader le BM est étudiée en termes de plusieurs paramètres. A la fin de chapitre, le couplage de l'ultrason avec le procédé fenton est ainsi exposé et discuté.

III.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA MAGNETITE (Fe_3O_4)

III.1.1 Propriétés magnétiques

Les cristaux de magnétite naturels ou synthétisés présentent un lustre métallique et une couleur noire opaque comme illustré sur la Figure.3.1

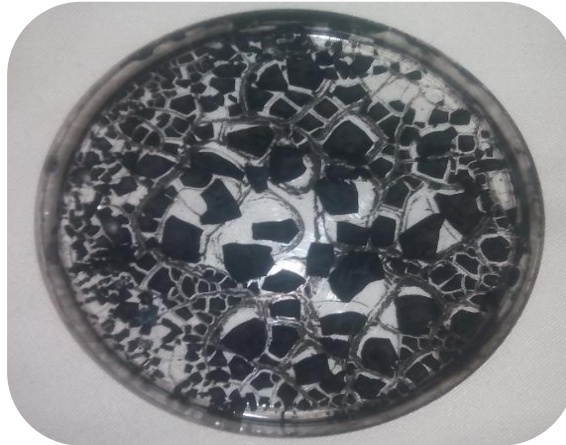


Figure.3.1. Magnétite synthétisés

À l'échelle nanométrique, la magnétite plusieurs propriétés physicochimiques et par micelles-ci l'attraction « le magnétisme », ce dernier est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre. A l'échelle de laboratoire, cette propriété majeure a été ainsi vérifiée dans les Fe_3O_4 qu'on a produits par la méthode de Co-précipitation.

Les figures suivantes (Figure.3.2 et 3.3), montrent l'attraction des nanoparticules de Fe_3O_4 par un aimant magnétique à température ambiante après les avoir dispersées dans une phase aqueuse.



Figure.3.2 : Fe_3O_4 dans l'eau

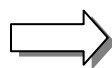


Figure.3.3 : Fe_3O_4 attiré par un aimant

Cette propriété est due au fait que les ions ferrique Fe^{3+} portent un moment total de $5\mu_B$ et les ions Fe^{2+} un moment magnétique de $4\mu_B$. Les moments magnétiques de Fe^{3+} présents dans les sites octaédrique et tétraédrique s'annulent et il reste que les moments de Fe^{2+} qui assurent une aimantation durable au Fe_3O_4 . [34]

De point de vu pratique, cette propriété a une grande importance pour la facile séparation de catalyseur après son utilisation.

III.1.2. Effet de solvant de précipitation

Le tableau suivant (Tableau.3.1) illustre l'effet de la base choisie pour la précipitation de nanoparticules sur le rendement de dégradation de 50 mg.L^{-1} de BM en milieu neutre.

Tableau.3.1. Effet de base de précipitation.

Méthode de préparation	Fe_3O_4 avec NH_4OH	Fe_3O_4 avec $NaOH$
R %	51 %	49 %

Les résultats trouvés montrent que la différence entre les deux solvants en terme de rendement de dégradation est très faible, elle est dans les environs de 2%. Ces résultats ainsi montrent que les deux bases précipitent les ions ferriques Fe^{3+} et ferreux Fe^{2+} responsables sur la réaction Fenton de la même façon.

En terme de structure, nous avons analysé la magnétite produite par les deux bases par spectroscopie infrarouge et les spectres trouvés sont illustrée sur les Figure 3.4 et 3.5.

Généralement dans les spectres infrarouges de la magnétite, nous intéressons à la gamme de nombre d'onde de $400-800 \text{ cm}^{-1}$ car cette zone représente l'absorbance de la liaison Fe-O. Les deux spectres représentent un large pic typique caractéristique de cette liaison, pour la magnétite de NH_3 il est à 586 cm^{-1} et pour celle de $NaOH$ il est à 567 cm^{-1} . De plus, les nanoparticules de NH_3 présentent deux pics à 1400 et 1118.6 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas très intenses dans le spectre de la magnétite de $NaOH$. Ces pics sont attribués aux liaisons S-O dans les ions sulfates.

Les sulfates sont éliminés dans les solutions de lavage sous forme de Na_2SO_4 dans le cas de précipitation par $NaOH$.

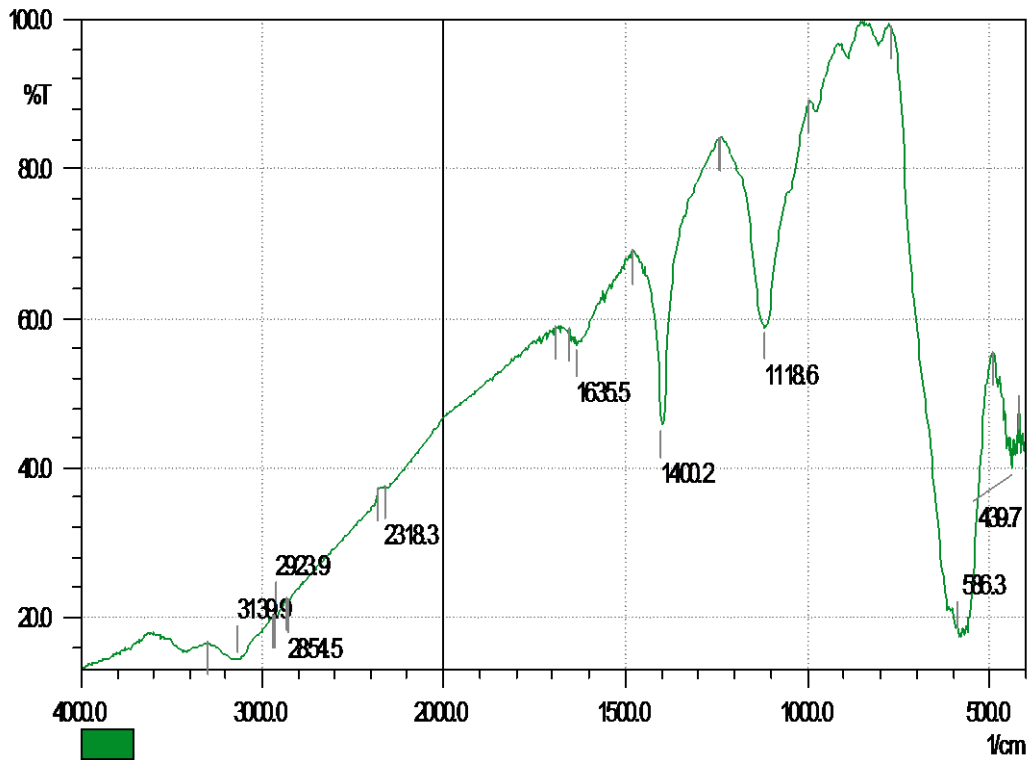


Figure.3.4. Spectre infrarouge de Fe₃O₄ produit par NH₃

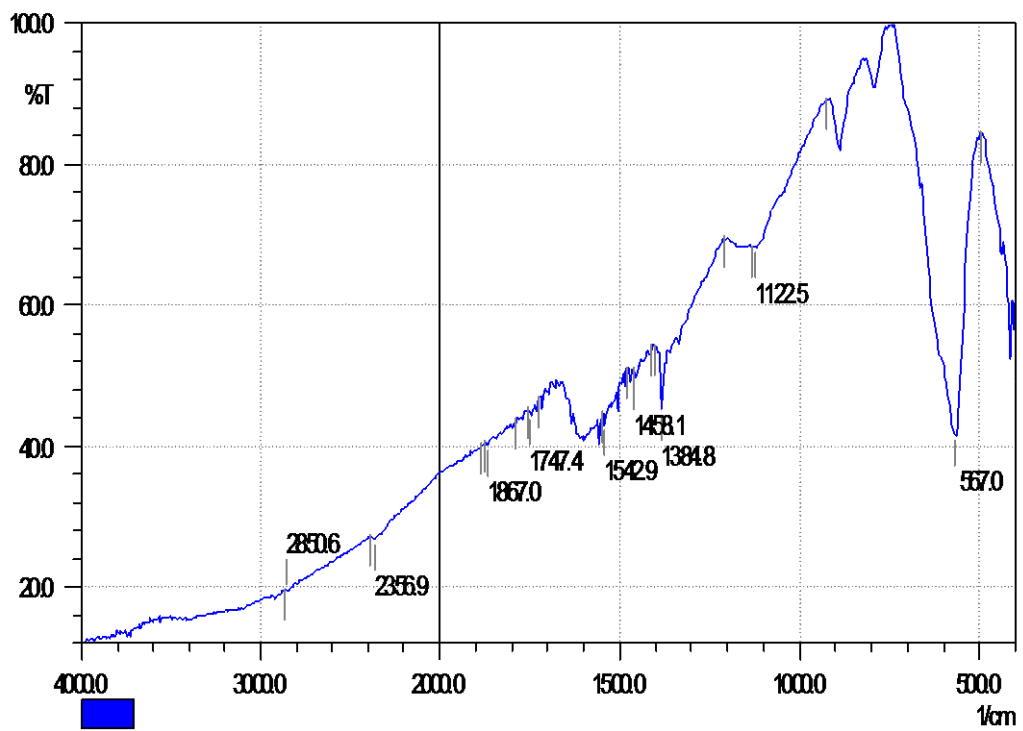


Figure.3.5. Spectre infrarouge de Fe₃O₄ produit par NaOH

En effet, pour les résultats obtenus, on a décidé de terminer la suite de l'étude par la synthèse de la magnétite par le NaOH mélangé avec le NaNO_3 qui présente un rôle de protection de Fe_3O_4 contre l'hydrolyse.

Le NaOH aussi présente quelques avantages de fait de son prix raisonnables, non polluant pour l'environnement contrairement au NH_3

III.1.3. Analyse de Fe_3O_4 par DRX

La structure cristalline de magnétite est étudiée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) qui donne le spectre suivant :

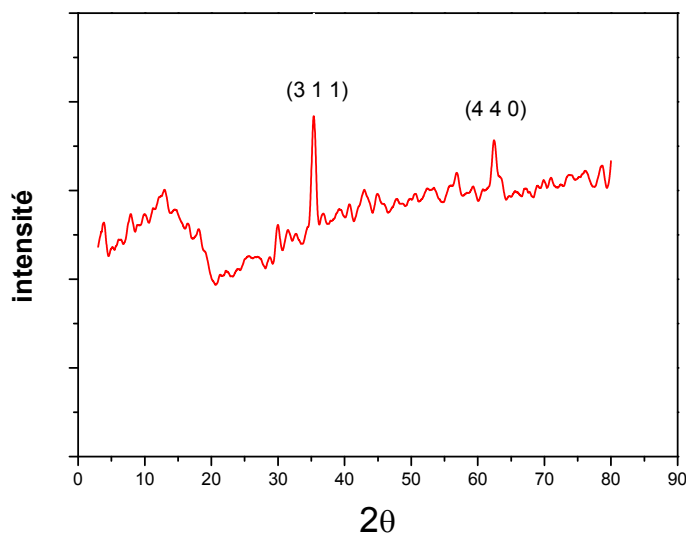


Figure.3.6. Spectre DRX de la magnétite

D'après le spectre, on peut déduire que les pic majeur de diffraction (2θ) de Fe_3O_4 à ; 35.29 ; 62.33 sont en accord avec les donnée standard de diffraction de la structure cubique de Fe_3O_4 ce qui montre que la synthèse de Fe_3O_4 est bien réussi.

En outre le spectre ne montre pas la présence d'autres pics qui révèle la présence d'une autre structure ce qui confirme l'absence de formation d'autre structure au cours de synthèse.

III.2. ETUDE DE DEGRADATION DE BM DANS UN SYSTEME Fe_3O_4 - H_2O_2

L'efficacité du procédé Fenton est en fonction de nombreux paramètres en générale ces paramètres sont : le pH la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et de polluant ainsi que la concentration initiale en Fer (la masse de catalyseur). Ici nous exposons l'effet de la variation de ces paramètres sur l'élimination de BM par la magnétite qu'on a synthétisée.

III.2.1. Effet du pH du milieu

Les tests ont été réalisés avec une concentration en BM de 40 mg.L^{-1} , dans une gamme de pH (2 à 8) les résultats sont représentés sur la figure suivante :

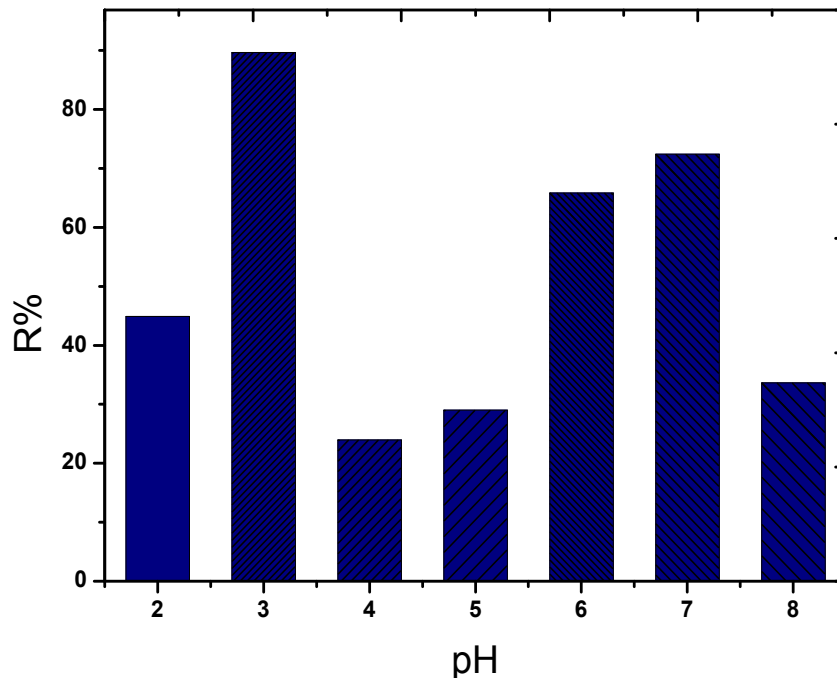


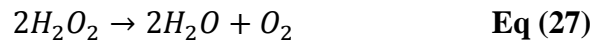
Figure.3.7: Effet du pH sur la dégradation de BM

(40 mg.L^{-1} de BM, 5 mM de H_2O_2 , 30 mg de Fe_3O_4 , $t=3$ heures, T ambiante)

La variation de rendement de dégradation en fonction de pH montre qu'une faible dégradation est constatée dans le milieu basique pH 8 contrairement au milieu acide où le rendement est

Relativement élevé (pH 2, pH 3). En outre, l'élimination de BM est aussi efficace aux pH neutres de 6 et 7. En revanche, La dégradation maximale de BM avec 89% de rendement est obtenue à pH3.

Ces résultats sont tout à fait logique et en cohérence avec les travaux qui étaient réalisés sur la dégradation des polluants organiques par le procédé Fenton [29]. La faible dégradation en milieu basique est expliquée par deux raisons : premièrement le H_2O_2 n'est pas stable en milieu alcalin et il peut se décomposer immédiatement pour produire H_2O et O_2 selon la réaction :



Ou bien sous les conditions acides et neutres la surface protonée de l'oxyde de fer est favorable pour la formation de complexe BM-catalyseur ce qui favorise la réaction contrairement ou milieu basique ou la combinaison de OH^- avec Fe^{2+} et Fe^{3+} peut empêcher le BM à se fixer sur la surface de catalyseur [43].

III.2.2. Etalonnage du bleu de méthylène

D'après l'effet de pH, on déduit que le pH optimal de la réaction de dégradation de BM par la magnétite est 3. Dans ce cas, une courbe d'étalonnage de BM était réalisée à ce pH pour pouvoir convertir les DO en concentration pour la suite de l'étude. L'allure obtenue est montrée sur la figure suivante :

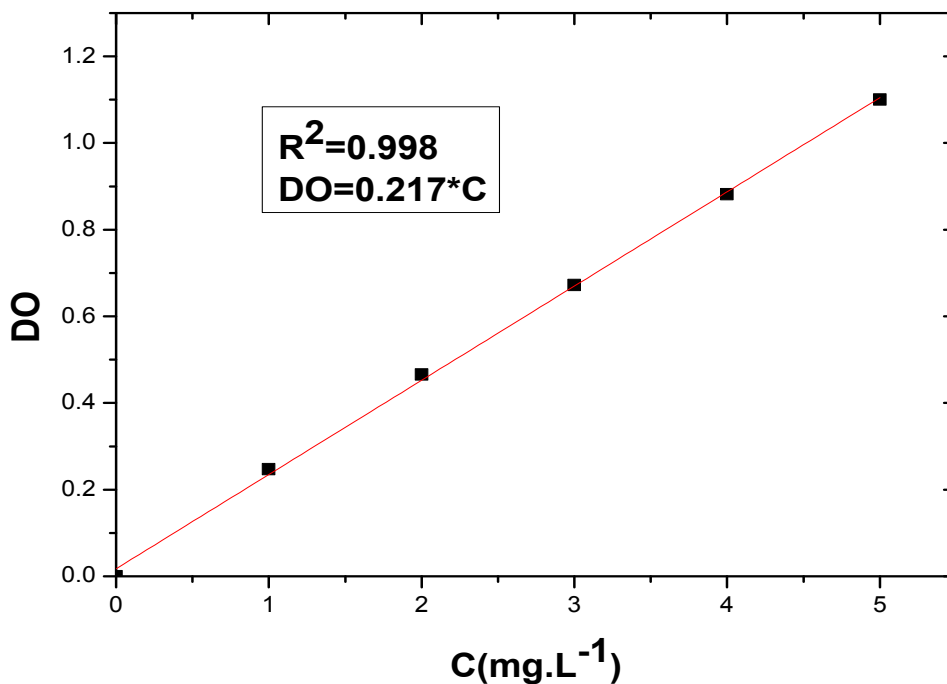


Figure.3.8. Courbe d'Etalonnage de BM à pH 3

III.2.4. Cinétique de dégradation de BM

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de dégradation de BM en fonction de temps de réaction dans le but de déterminer le temps optimal de la réaction. La figure en dessous représente la variation de ratio C/C_0 (ou C est la concentration de BM à un moment t et C_0 est la concentration initiale de BM) en fonction de temps.

Tableau.3.2. Dégradation de BM par rapport le temps (étude cinétique)

Temps (mn)	0	30	60	90	120	150	180	210
C_t / C_0	1.00	0.438	0.367	0.200	0.159	0.112	0.105	0.104

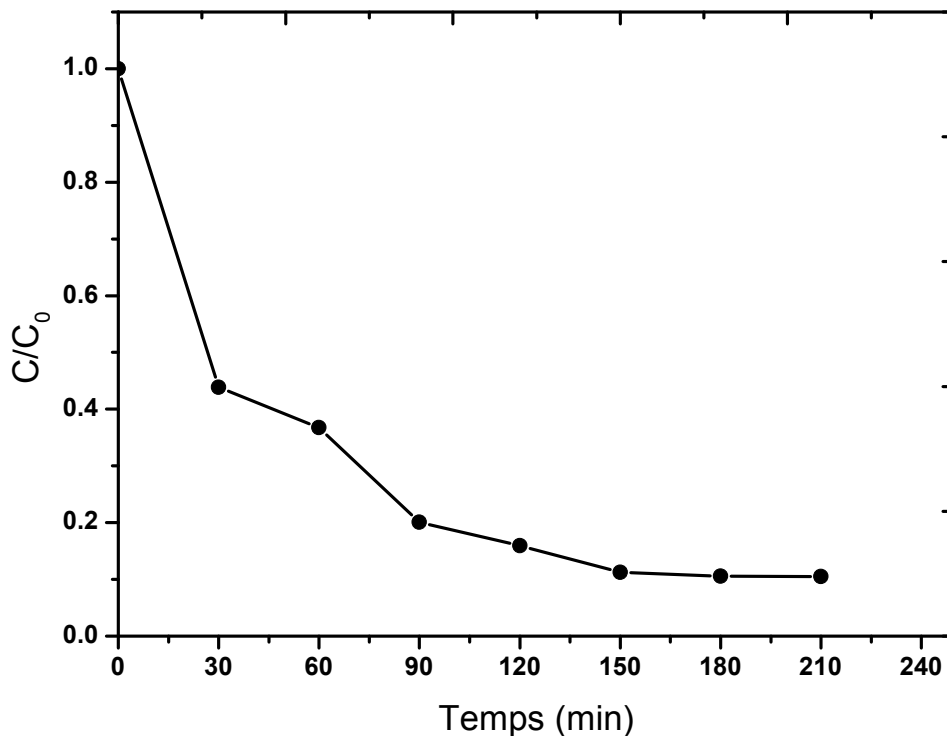


Figure.3.9: Dégradation de BM en fonction de temps

($[BM]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, 5mM de H_2O_2 , 30 mg de Fe_3O_4 , pH=3, T ambiante)

D'après l'allure, on remarque la décroissance de ratio C/C_0 de sa valeur initiale maximale en fonction de temps jusqu'à atteindre une valeur stable autour de 0.105 pour un temps de réaction supérieur au égale 150 min. L'analyse de la courbe montre que plus de 50% de BM initial est éliminé dans les 30 premières minutes ($C/C_0 = 0.4$ à $t=30$ min) Cela traduit que la vitesse de dégradation est élevée au premiers temps puis elle commence à ralentir. Donc on conclue que plus la durée de la réaction augmente, plus la dégradation augmente et tend vers des valeurs maximales pour un temps très élevé.

Sous ces conditions, on peut assimiler la cinétique de la réaction d'élimination de BM par le Fe_3O_4 à une cinétique de premier ordre qui peut être décrite par l'équation $C = C_0 \exp(-kt)$ ou t : temps de réaction (min) et k : constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La linéarisation de la relation sous forme $\ln(C/C_0) = -kt$ nous a permis de trouver la constante de vitesse k qui est égale à 0.0139min^{-1} par le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction de temps (Figure.3.10)

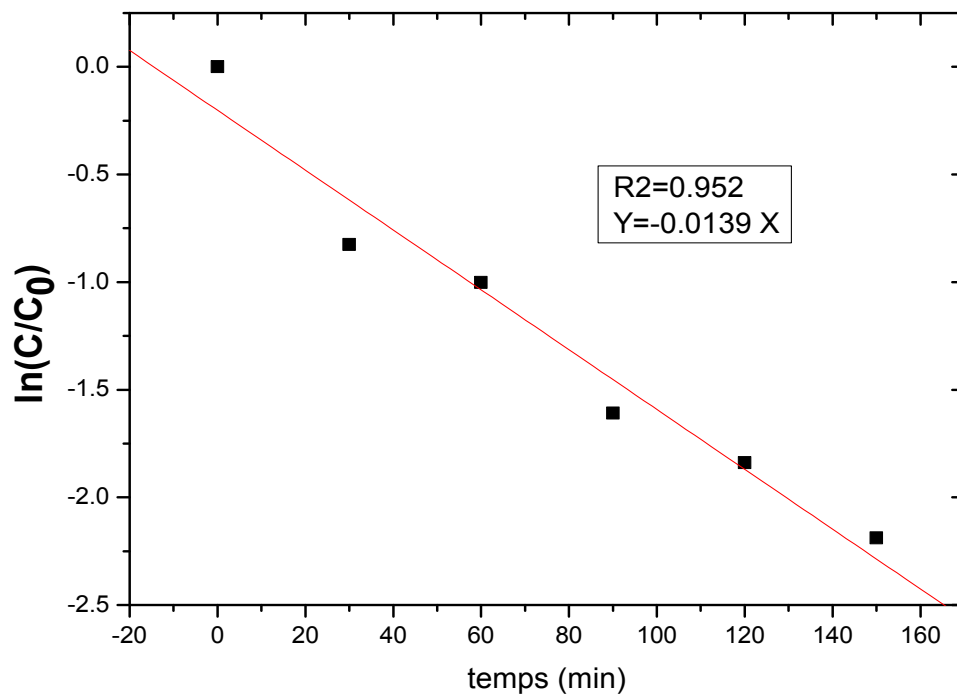


Figure. 3.10: Cinétique de dégradation de BM en réaction Fenton en phase hétérogène

D'après cette étude, on peut conclure que 150 min est suffisante pour atteindre une dégradation optimale, donc pour la suite de l'étude cette durée est adoptée comme le temps optimale de la réaction.

III.2.4. Effet de concentration initiale de BM

Cette fois-ci, l'effet de la variation de la concentration initiale du polluant est étudié puisque c'est un paramètre très important dans le traitement des eaux industrielles. Pour cette raison on a varié la concentration du bleu méthylène de 20mg.l^{-1} à 120mg.l^{-1} et tout en gardant les autres paramètres fixés, ($\text{pH}=3$, $t=150 \text{min}$). Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

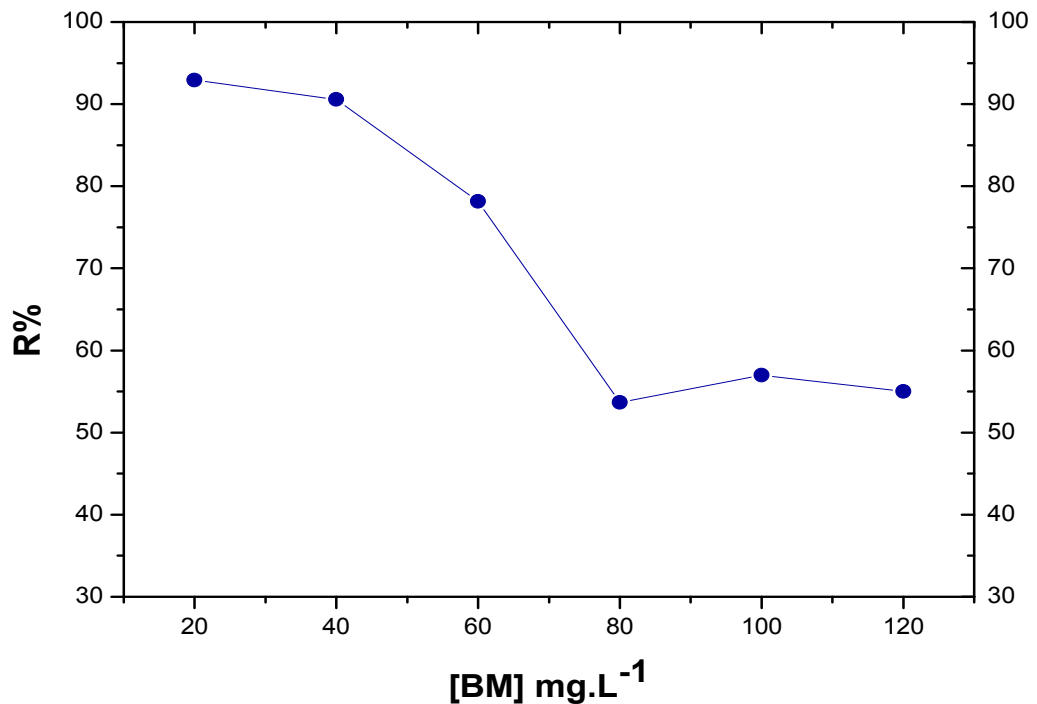


Figure.3.11. Effet de la concentration du bleu de méthylène sur la dégradation du BM

(5mM de H₂O₂, 30 mg de Fe₃O₄, pH=3, t=150min, T_{ambiante})

Cette courbe traduit l'évolution de rendement de la dégradation du bleu de méthylène par les nanoparticules de Fe₃O₄ avec des différentes concentrations de BM.

Nous avons remarqué une décroissance de la courbe, donc une diminution dans le rendement de dégradation avec l'augmentation de la concentration du bleu méthylène. La décoloration est très remarquable dans la courbe pour des faibles concentrations de BM dans la gamme de 20 à 40 mg.L⁻¹ telle que pour ces valeurs le rendement est supérieur à 90 %, en revanche l'augmentation de la concentration initiale provoque un chute de rendement jusqu'à des valeur de 55% à 120mg.L⁻¹.

Le radical hydroxyle est l'élément principal responsable de la décoloration du colorant, sa concentration reste constante alors que celle du colorant augmente. L'augmentation de la concentration de colorant augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles. En outre l'adsorption de colorant sur la surface de catalyseur.

III.2.5. Effet de concentration de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène est un paramètre très important dans la réaction Fenton. Son effet a été ainsi évalué dans notre étude. Des solutions de différentes concentrations de H_2O_2 ont été préparées et un volume précis est injecté afin de varier la concentration effective de ce dernier dans le mélange réactionnel. La courbe traduisant son effet est montrée sur la figure suivante :

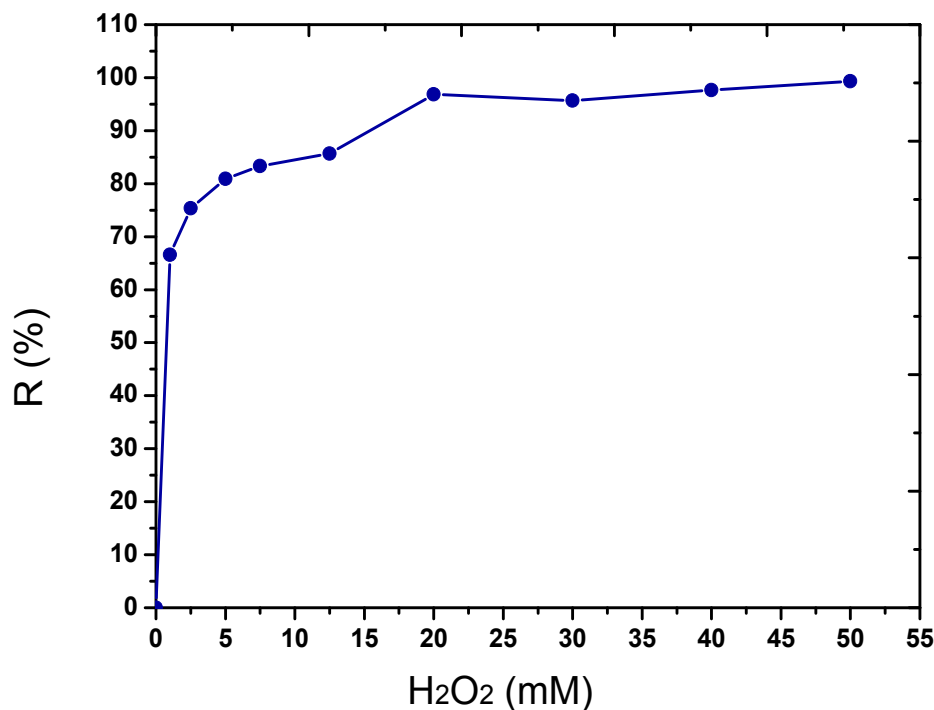


Figure.3.12. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du BM par le procédé Fenton

($[BM]_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 30 mg de Fe_3O_4 , $pH=3$, $t=150 \text{ min}$)

Les résultats dans la figure montrent que le rendement de dégradation du BM varie selon la concentration de peroxyde d'hydrogène introduite dans le milieu. Lorsque la concentration de H_2O_2 est inférieure à 5 mM, le rendement est inférieur à 75%, alors qu'une augmentation dans sa concentration provoque une augmentation de rendement jusqu'à atteindre un plateau ou des valeurs optimales au-delà de 20 mM caractérisée par des rendements très élevés qui peut atteindre 99% à 50mM de H_2O_2 .

En outre, la meilleure concentration qui provoque une augmentation de rendement est enregistrée pour une valeur de 20mM avec 96.97% d'élimination de BM.

Donc comme explication à ce phénomène on peut assimiler l'augmentation de rendement avec la croissance de concentration de H₂O₂ par la production d'une grande quantité des radicaux libres hydroxyles HO[•] selon la réaction Fenton décrit précédemment dans le chapitre I ce qui favorise la réaction d'oxydation.

III.2.6. Effet de la masse de catalyseur

Comme dernier paramètre dans cette partie, nous avons varié la masse de magnétite à l'intérieur de mélange. Tous les autres paramètres tels que la concentration de H₂O₂, le pH du milieu et la concentration de BM, sont pris avec leurs valeurs optimales.

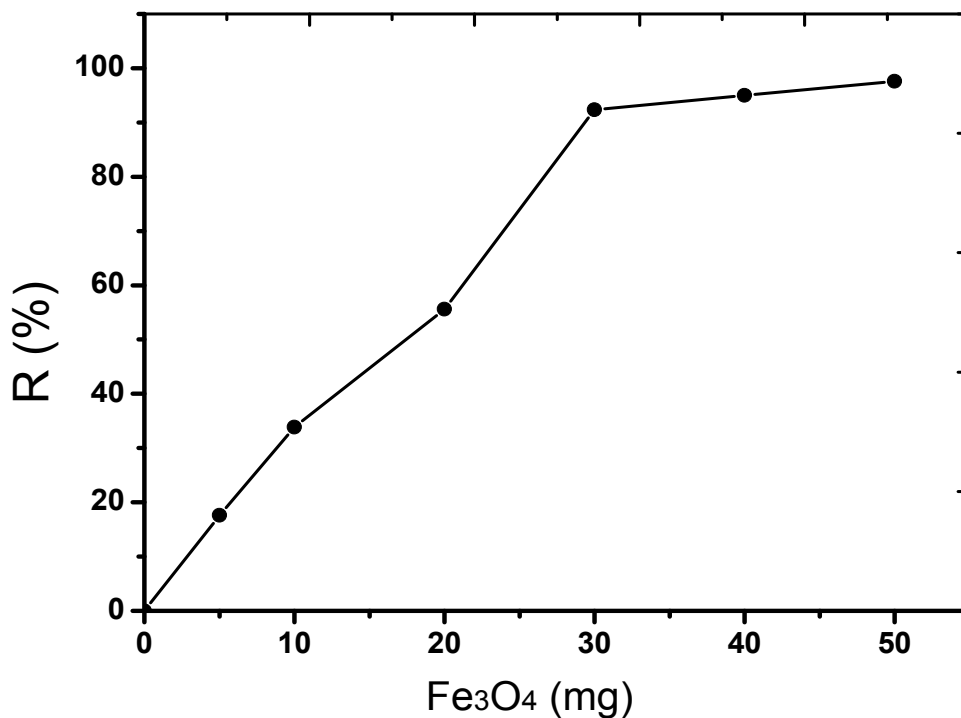


Figure.3.13. Effet de catalyseur sur la dégradation du BM par le procédé Fenton

([BM]₀ = 40mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 20mM, pH=3, t=150min)

La dégradation de BM peut être accélérée par la charge initiale des magnétites comme montrée sur la figure au-dessus. Donc, à une masse de Fe₃O₄ très faible comme 5 mg, la dégradation de BM est très faible, elle ne dépasse pas 20%. Ce qui démontre que même avec

20mM de H₂O₂ si la masse de catalyseur n'est pas suffisante, la dégradation est très limitée.

Même chose pour 10 et 20 mg de Fe₃O₄ ou le rendement est inférieur à 60%.

En outre, au-delà de 30 mg, l'élimination de BM tend vers ses valeurs maximales avec une élimination presque totale à 50 mg de Fe₃O₄

Ce phénomène démontre qu'une grande charge de catalyseur fournit des nouveaux sites actifs de décomposition de H₂O₂ pour produire les HO[•] ce qui augmente les performances de système d'oxydation comme montré sur la figure suivante:

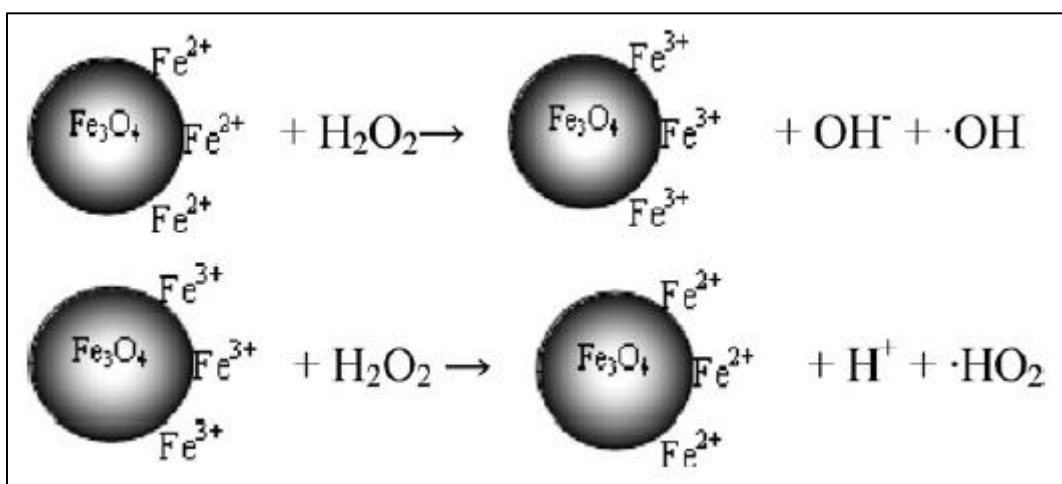


Figure. 3.14. La décomposition de H₂O₂ sur la surface de Fe₃O₄ [43]

Les différentes valeurs optimales des paramètres sont résumées sur le tableau suivant :

Tableau.3.3. Les valeurs optimales pour notre étude

Paramètre	Valeur optimale
pH	3
Temps (mn)	150
[BM] mg.L ⁻¹	40
[H ₂ O ₂] mM	20
Fe ₃ O ₄ (mg)	30 - 50

III.3. ETUDE DE DEGRADATION DE BM DANS UN SYSTEME Fe_3O_4 - H_2O_2 -US

Parmi les méthodes utilisées dans le traitement des eaux usées, la combinaison de deux procédés d'oxydation avancée. Le travail dans cette partie est orienté vers cet axe, et nous avons choisi de coupler le système Fe_3O_4 - H_2O_2 avec les ondes ultrasons. Les ultrasons sont basés sur le principe de cavitation acoustique ou qui sont responsable de la dégradation des molécules organiques. Les essais réalisés dans cette partie sont menés à la base des résultats trouvés précédemment dans le système Fe_3O_4 - H_2O_2 .

III.3.1. Effet de temps d'ultrasons et la masse de Fe_3O_4

On a utilisé dans cette partie des ondes ultrasonores sans et avec la présence de catalyseur avec une concentration du bleu méthylène de (40mg.L^{-1}) dans un système aqueux, et pour des temps d'incubation variable dans le bain d'ultrasons à température de 25°C . Les résultats apparaissent sur la courbe suivante :

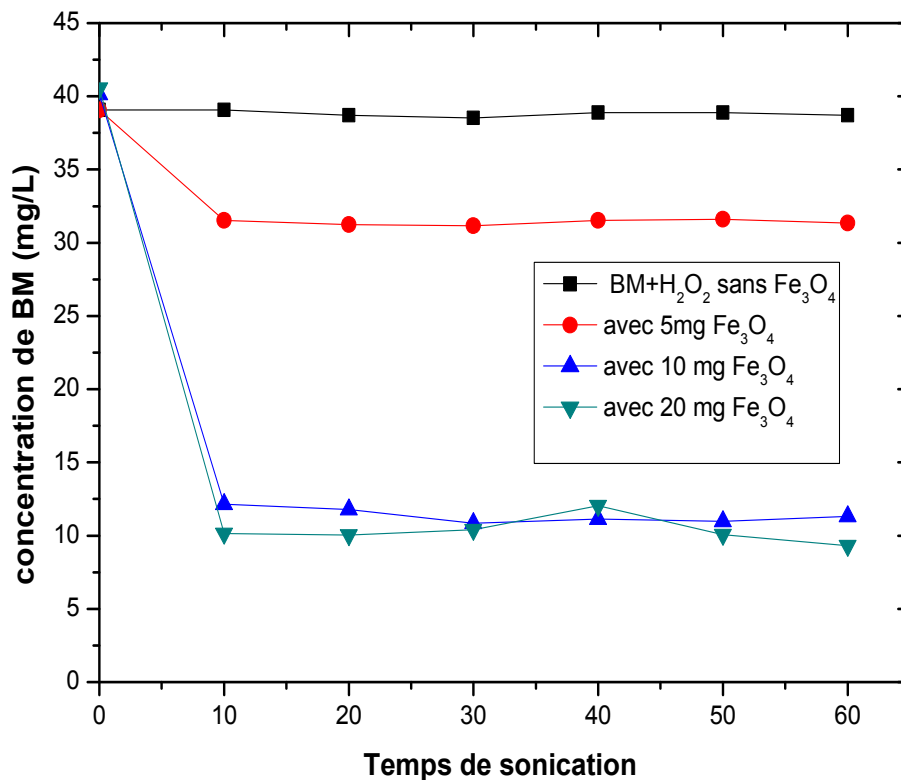


Figure. 3.15. Effet de la masse de catalyseur et le temps de sonication sur la concentration du BM dans le système Fe_3O_4 - H_2O_2 -US ($[\text{BM}]_0 = 40\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20\text{mM}$, $\text{pH} = 3$, $t = 150\text{min}$)

Cette courbe représente l'évolution de concentration du colorant en fonction de temps d'US avec une présence de concentration de peroxyde d'hydrogène de 20mM. D'après la courbe nous avons déduit le suivant :

- la dégradation du bleu de méthylène n'a pas lieu si le catalyseur n'est pas présents pendant la durée de la réaction malgré la présence des ondes d'ultrasons qui sont considérées comme une source de génération des radicaux HO[•]. Ce résultat confirme le rôle majeur qui joue la magnétite dans notre système pour accélérer la réaction.
- Le temps de sonication nécessaire pour atteindre le maximum d'élimination est seulement 10 min.
- Le couplage avec l'ultrason en présence de magnétite a permis l'amélioration de rendement d'élimination de 40 mg/L de BM (Figure .3.15) avec des faibles masses de magnétite comparant aux résultats trouvés avec le système sans US , tels que à 10 mg de Fe₃O₄ le rendement de 33% a augmenté jusqu'au 72% , la même chose pour 20 mg de Fe₃O₄ ou on a enregistré un rendement de 77% comparant au 57% trouvé l'étude sans US.

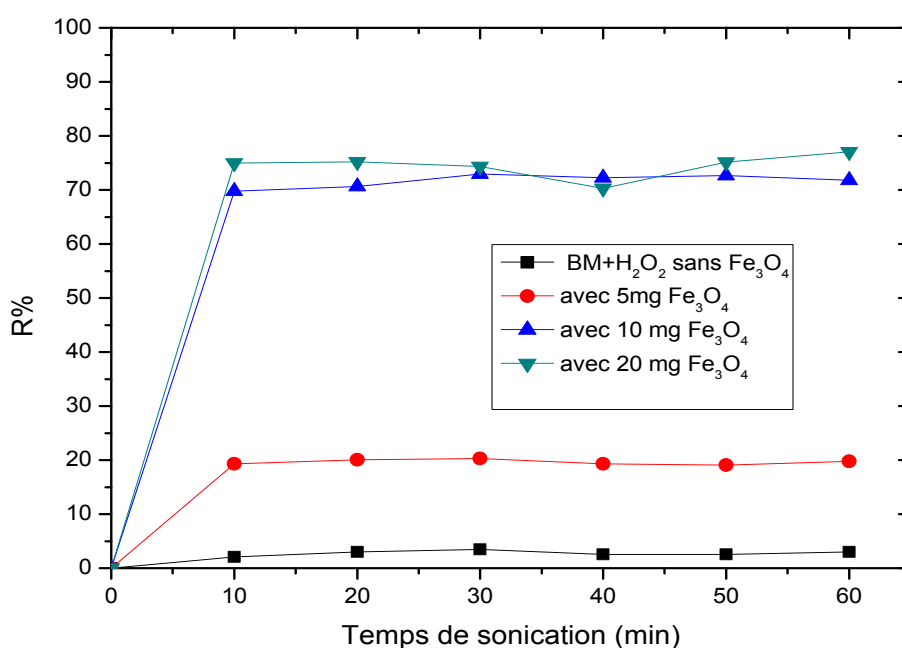


Figure. 3.16. Effet de la masse de catalyseur et le temps de sonication sur le rendement de dégradation du BM dans le système Fe₃O₄- H₂O₂-US ([BM]₀ =40mg.L⁻¹, [H₂O₂]=20mM, pH=3, t=150min)

En termes d'explication, on peut dire que la présence d'ultrasons favorise la réaction Fenton en phase hétérogène, par la production des nouveaux radicaux HO[•], ce qui peut réduire la masse de catalyseur nécessaire pour atteindre les même performances dans les systèmes sans ultrasons.

III.3.2. Effet de temps d'ultrasons et la concentration de H₂O₂

Pour 10 mg de Fe₃O₄, le système a été réétudié en changeant cette fois-ci la concentration de H₂O₂ dans le mélange réactionnel. Il a été trouvé que pour des concentrations élevées de H₂O₂, et en présence des ondes d'ultrason, la réaction peut être inhibé relativement comparant à 20mM utilisée avant. Ce phénomène est enregistré pour 40 et 60mM (Figure.3.16).

Le même phénomène était trouvé avec d'autres travaux utilisant le H₂O₂ en combinaison avec l'ultrason pour la dégradation des molécules organique [45]. Comme explication on peut dire que cela est dû à l'adsorption excessive de H₂O₂ sur la surface de catalyseur ce qui limite l'accès de BM à la surface de catalyseur à cause de la compétition entre les deux molécules.

L'autre explication pour ce phénomène est qu'à des concentrations élevées de H₂O₂ une production excessif des radicaux HO[•] peut agir en tant qu'un suicider au catalyseur

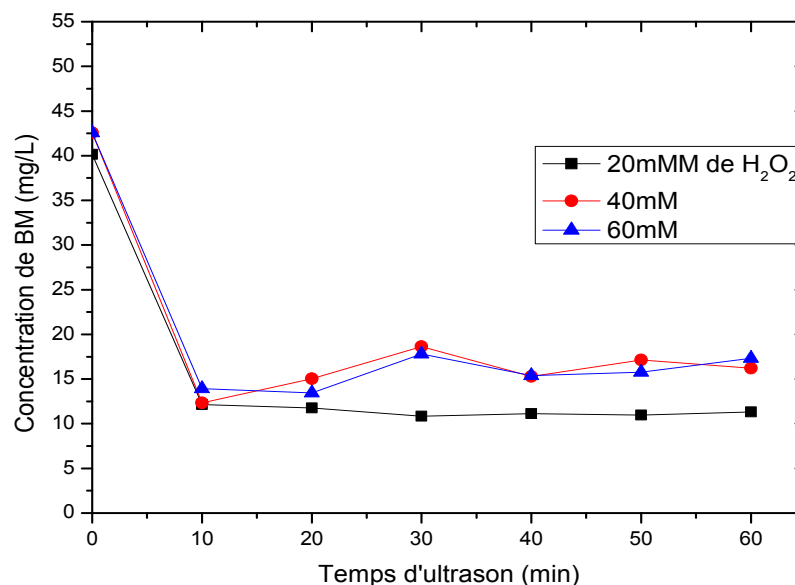
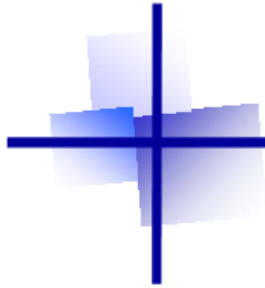


Figure. 3.17. Effet de la concentration de H₂O₂ et le temps d'US sur la concentration du BM dans le système Fe₃O₄- H₂O₂-US ([BM]₀=40mg.L⁻¹, m_{Fe3O4}=10 mg , pH=3, t=150min).

CONCLUSION DE CHAPITRE

D'après les essais réalisés, on peut conclure que Fe_3O_4 est un catalyseur puissant avec une technique de synthèse facile et produits banales selon le plan pratique, une évaluation de la capacité de Fe_3O_4 à dégrader le BM nous a conduit à conclure que le montage expérimental est simple à mettre en place, la durée nécessaire pour la réaction n'est pas très longue et la quantité des réactif n'est pas importante, le couplage avec l'US, a conduit à réduire la masse de catalyseur mais la concentration de H_2O_2 est à contrôler .



Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le procédé Fenton figure parmi les POAs qui ont montré des résultats très satisfaisants ces dernières années pour l'abatement d'un nombre illimité des polluants organiques. En revanche, pour rendre le procédé plus économique, les chercheurs ont proposé une nouvelle orientation de ce procédé par l'utilisation des catalyseurs solides et hautement réactifs.

Notre objectif dans ce travail de fin d'étude était donc la mise au point d'un procédé Fenton en phase hétérogène par un catalyseur solide pour l'élimination d'un polluant organique au choix.

En première étape, notre travail expérimental s'est focalisé sur l'élaboration des nanoparticules de magnétite ou le Fe_3O_4 qui sont parmi les catalyseurs à base de fer les plus réactifs. La méthode utilisée est la Co-précipitation des FeSO_4 et FeCl_3 par la NaOH . La caractérisation de catalyseur synthétisé par spectroscopie IR et DRX a confirmé la réussite de synthèse de Fe_3O_4 vu que tous les pics caractéristiques de ce dernier étaient présents dans les spectres.

En deuxième étape, le catalyseur synthétisé était intégré dans un système pour la dégradation de bleu de méthylène qui représente un polluant organique modèle. La dégradation de ce dernier est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles (HO°) produits dans le milieu à traiter, ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques à cause de leur pouvoir oxydant très élevé.

Au cours de l'étude, il a été trouvé que la réaction d'élimination de BM est influencée par certains paramètres qui sont le pH, la concentration initiale de BM et de H_2O_2 , la masse de catalyseur. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène est maximale dans un milieu acide avec un pH 3. En outre, l'étude cinétique a révélé que la réaction suit le modèle de 1^{ère} ordre avec une constante de vitesse égale à 0.0139 min^{-1} et un temps optimale de deux heures et demi.

Les concentrations de BM et de peroxyde d'hydrogène optimales sont 40 mg.L^{-1} et 20 mM respectivement, pour les quelles un rendement de 96.97% est obtenu. Pour la masse de

catalyseur, une dégradation presque totale (99%) était trouvée pour des valeurs supérieures à 30 mg

Le couplage du procédé Fenton avec l'ultrason (Fe_3O_4 - H_2O_2 -US) a permis de réduire la masse de catalyseur nécessaire pour la dégradation du bleu de méthylène, tel que la dégradation du colorant était à 75% de 30min d'US avec 10mg de catalyseur.

Perspectives

Comme perspectives de ce travail, nous pouvons citer que :

- La synthèse de Fe_3O_4 peut être améliorée par combinaison avec d'autres matériaux sous forme de composites afin d'augmenter leur activité.
- La structure de ces derniers, leur surface spécifique, et leur taille est aussi à étudier par des méthodes d'analyse appropriées.
- Comme initiative, le travail à cibler la dégradation de BM mais d'autres molécules plus toxiques telles que les POP ou les phénols peuvent être dégradés par ce procédé.
- L'ultrason a montré une efficacité avec des faibles masses de Fe_3O_4 , mais une étude plus profonde est envisagée en changeant plus de paramètres pour un tel couplage.
- L'objectif lointain de ce travail est le couplage avec un processus biologique afin de rendre possible le traitement des eaux très chargées en polluant organique et des mélanges de polluants.



Annexe 1

➤ **Préparation solution tampon** : pour préparer une solution tampon on réalise un mélange entre un acide faible et sa base forte ou le contraire un acide forte et sa base faible, la solution sera tamponnée à un pH est relativement constant (pH égal pKa), dans notre étude on a préparé sept solutions tampons à pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8.

- Solution tampon pH 2 : on a préparé cette solution avec une méthode simple, on pèse une masse $m = 6,57\text{g}$ de KCl, introduire le soluté dans un bécher contenant un volume d'eau distillé laisse le mélange sous agitation jusqu'à la dissolution et ajoutons 119ml de HCl [0.1M] (déjà préparé), contenant le reste de volume avec l'eau distillé jusqu'à 1L.

- Solution tampon pH 3 : on pèse $m = 12\text{g}$ de NaH_2PO_4 et dissoudre la masse dans un 500ml de l'eau distillé dans un bécher et mettre le mélange sous agitation après terminé le volume avec l'eau distillé jusqu'à 1L et ajouté quelques gouttes de solution HCl [0.1M] avec l'utilisation du pH mètre jusqu'à le pH constante.

- Solution tampon pH 4 : cette solution est déjà préparé dans laboratoire

- Solution tampon pH 5 : on pèse $m = 2,72\text{g}$ de KH_2PO_4 et dissoudre dans un 800ml de l'eau distillé et ajouté certain volume de solution KOH [1M] et laisser le mélange sous agitation au même temps on utilise le pH mètre pour fixer le pH.

- Solution tampon pH 6 : on pèse 6,8g de NaH_2PO_4 et dissoudre la masse dans un 500ml d'eau distillé et ajouté 300ml de solution NaOH [0,2M] et mesurer le pH avec le pH mètre jusqu'à la fixation

- Solution tampon pH 7 : le même protocole de pH 6 mais ajouté quelques gouttes NaOH [0,2M] pour augmenter le pH jusqu'à 7

- Solution tampon pH 8 : on a pesé $m = 5,03\text{g}$ de Borax (tétraborate de sodium) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et dissoudre la masse dans 1L de l'eau distillé (la dissolution rester 24h de ce produit) après nous prenons 500ml (de première solution) et ajouté 200ml de HCl [0.1M] et termine le volume qui resté jusqu'à 1L.



Annexe 2

Tableau.1. effet du pH sur la dégradation du BM

pH	2	3	4	5	6	7	8
R %	44.91%	89.68%	23.98%	29.06%	65.85%	72.45%	33.68%

Tableau.2. l'absorbance de différentes solutions à différent concentration

Solution	1	2	3	4	5
Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance	0.247	0.466	0.672	0.882	1.1
pour : λ_{664nm}					

Tableau.3. dégradation de BM par rapport le temps (étude cinétique)

Temps (mn)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs(DO _f)	1.00	0.438	0.367	0.200	0.159	0.112	0.105	0.104

Tableau.4. rendement de dégradation du BM en fonction de sa concentration

[BM](mg/l)	20	40	60	80	100	120
R %	96.46	89.75	78.15	76.83	78.77	77.99

Tableau.5. rendement de dégradation du BM par apport les différentes [H₂O₂]

[H ₂ O ₂]M	0.025	0.0625	0.125	0.185	0.312	0.5	0.75	1	1.25	1.5
R%	67.93	76.00	80.71	83.29	82.62	96.97	95.85	87.89	89.23	92.15

Tableau.6. rendement de dégradation de BM par apport les différents masse de catalyseur

m(Fe ₃ O ₄)	5	10	20	30	40	50
R%	57.55	63.15	92.10	92.33	85.46	85.01



***Référence
bibliographique***

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **Gaamone Sofiane**, « le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologique des eaux », mémoire, université de Sétif (2010).
- [2] **GUERGOUR Saida**, « d'Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton », mémoire, Sétif (07 / 12 / 2014).
- [3] **Institut océanographique**, « la pollution chimique de l'environnement marin », Avril (2013).
- [4] **Benabid Asma**, « Analyses physico-chimique des eaux usées de textiles de l'unité de sentex de KHARRATA », université de BBA (2010).
- [5] **Olivier Atteia**, « Chimie et pollutions des eaux souterraines », Lavoisier ISBN 2-7430-0761-3 (2005).
- [6] **Salmette Meriem**, « Elimination des polluants organiques par adsorption sur la diatomite brute et traitée », centre universitaire de BBA (2009).
- [7] **L'environnement en France** (2006-2007).
- [8] **R. Maallah, A. Moutcine, C. Laghlimi, M. A. Smaini, A. Chtaini**, «electrochemical bio-sensor for degradation of *phenol* in the environment Sensing and Bio-Sensing Research», Article 100279 Volume 24 (June 2019).
- [9] **CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement**, « les colorantes textiles sources de contamination de l'eau », Volume24, Issue3 p. 209–238 (2011).
- [10] **Sophie De Reguardati et William Barthe**, « la garance des teinturiers, Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques », Article MPS – SL (2012).
- [11] **SAMIHA HAMMAMI**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, université Tunis El Manar (12 Décembre 2008).
- [12] **J. M. Costes et V. Druelle**, « the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: the Former Industrial Sites Remediation», Volume 52, Number 4 (July-August 1997).

- [13] **M. Jarjoui, A. Geahchan & E. Boutros**, « Pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures aromatiques polycycliques et évaluation du risque », Université Libanaise-CNRS-Fanar, Liban. A. **Abou-Kaïs**, Université du Littoral, Dunkerque, France N° 7/8 (2000).
- [14] **J.M. COSTES et V. DRUELLE**, « Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Dans l'environnement : La Réhabilitation Anciens Sites Industriels » « REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE », VOL. 52, N° 4 (Juillet-Aout 1997).
- [15] **Rosalind Dalefield BVSc PhD DABVT DABT**, in *Veterinary Toxicology for Australia and New Zealand*, (2017).
- [16] **MM. Claude Gatignol, député et Jean-Claude Étienne**, « Pesticides et santé », résumé du rapport réalisé au nom de l'OPECST sénateur n° 58-1100 du (17 novembre 1958).
- [17] **LARBI FATMA**, « contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles ». Thèse magister, Université d'Oron es-senia (2008).
- [18] **ZAWLOTSKI GHIVARCH** « traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétique » thèse de doctorat (2004).
- [19] **Fatima Zahra SAIDI** « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », Thèse magister, université Abou Bakr Belkaid Telemcen (2013).
- [20] **Lamri Naidji** « élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », thèse Magister (2010).
- [21] **Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J.**, «Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes», *Chemosphere* 52 967–973 (2003).
- [22] **Lopez C, Valade A. G, CombourieuB., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M**, «Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by exsitu ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem*» 335 135-149 (2004).
- [23] **Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D**, «Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides», *Water Sci, Technol.* 36 173-180 (1997).

- [24] **Ramakrishna K.R, Viraraghavan T., Dye** «removal using low cost adsorbents», Water Sci, Technol.36 189-196 (1997).
- [25] **McKay G., Ramprasad G., Mowli P.**, «desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials». Water Res. 21 375-377, (1987).
- [26] **Taylor J.S., Jacobs E.P.** «Water treatment membrane processes», New York, McGraw-Hill, pp. 9.1-9.70, 1996.
- [27] **Papic S, Koprivanac N, Bozic A. L. C.** «Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant», Color Technol. 116 352-358? (2000).
- [28] **Zaviska et al** « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », article Volume22, Issue4 (2009).
- [29] **Nidheesh**, « Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review » RSC Adv ,5, 40552–40577(2015).
- [30] **X. Zhang, Y. Chen, N. Zhao, H. Liuac and Y. Wei**, RSC Adv, 4, 21575–21583, (2014).
- [31] **Poza-Nogueiras et al**, « Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A » review [Volume 201](#),june (2018).
- [32] **W. Huang, M. Brigante, F. Wu, K. Hanna and G. Mailhot**, Environ. Sci. Pollut. Res, 20, 39–50, (2013).
- [33] **Gerd Binnig, H.R.** «The scanning tunneling microscope», Scientific American, 253(2): p. 50—56, (1985)
- [34] **Matthias** (2010).
- [35] **Mélissa MORCRETTE**, « Micro et nanoparticules pour des applications biotechnologiques : fabrication de nanoparticules par copolymère dibloc pour l'imagerie médicale; destruction de cellules cancéreuses par vibrations magnéto mécaniques de microparticules magnétiques », thèse de doctorat, Univ Grenoble Alps (2015).

- [36] **Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.** « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, volume 22 (4), 535–564 (2009).
- [37] **J. Cenens, R. A. Schoonheydt** «Visible spectroscopy of méthylène blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension» *Clays and Clay Minerals* 36, 214–224(1988).
- [38] **P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, and M.P. Evstigneev**« Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution» *Spectrochimica Acta part A* 64, p: 693–697(2006)
- [39]**T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D**« Storeyb, The crystalline state of méthylène blue» a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*14, p: 8074–8082 (2012)
- [40] **R. Beer, M. Baumann, and A. Kielbassa**« Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue» Thieme (2006).
- [41] **Wei LI** «Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées» Application à la magnétite avril (2011).
- [42] **Massart R**« Preparation of magnetic liquids in alkaline and acidic media» *IEEE trans. Magn*, 17(2), 1247 (1981).
- [43] **Zhang et al, J. Hazard. Mater** «Super paramagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds», *167*, 560–566, (2009).
- [44] **SERNA, Jean LAGNEAU** «la diffraction des rayons X et catalyse Frédéric», N°116 octobre (2014).
- [45] **Wang et al**, « Pt/Pd bimetallic nanotubes with petal-like surfaces for enhanced catalytic activity and stability towards ethanol electro oxidation » article (2010).
- [46] **J.C Dalphin** « les composés organiques volatils (COVs) : définition, classification et propriétés » volume 24 Issue 2 (2008).
- [47] **F. Le Curieux et al** « utilisation de trios tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eau (non concentrés) en cours de traitement de potabilisation » volume 9 number 1 (1996)
- [48] **Charles A. Staples et al** «A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A »volume 36 Issue 10 (1998).

Résumé :

Ce travail a pour objectif de tester la dégradation de bleu de méthylène par la réaction Fenton en phase hétérogène en utilisant les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4). Donc le travail a commencé par la synthèse de Fe_3O_4 par Co-précipitation de $FeSO_4$ et $FeCl_3$ avec une base forte. Le catalyseur obtenu révèle des caractéristiques spectral en infrarouge et DRX confirment l'existence de structure cubique de la magnétite.

L'oxydation Fenton de BM a été effectuée sans ultrason premièrement, dans le système (Fe_3O_4 - H_2O_2). Les résultats ont montré qu'environ 96% de BM à 40 mg / L étaient éliminé en 150mn sous pH 3 et 20 mM de H_2O_2 et 30 mg de Fe_3O_4 . Le deuxième système avec ultrason (Fe_3O_4 - H_2O_2 -US) a montré que 10 mg de Fe_3O_4 seulement est suffisante pour éliminer plus de 75% de bleu de méthylène en 30 minutes d'US.

Mots clés : Fe_3O_4 , Fenton, bleu de méthylène, oxydation avancée, Ultrason.

Abstract:

This work aims to test the degradation of methylene blue by the Fenton reaction in heterogeneous phase using magnetite nanoparticles (Fe_3O_4). So the work started with the synthesis of Fe_3O_4 by co-precipitation of $FeSO_4$ et $FeCl_3$ with strong base. The catalyst obtained reveals spectral characteristics in infrared and XRD confirm the existence of cubic structure of magnetite.

The Fenton oxidation of BM was first performed without ultrasound, in the system (Fe_3O_4 - H_2O_2). The results showed that more than 96% of 40 mg / L of MB was eliminated in 150 min at pH 3 and 20 mM of H_2O_2 and 30 mg of Fe_3O_4 . The second system with ultrasound (Fe_3O_4 - H_2O_2 -US) has shown that only 10 mg of Fe_3O_4 is sufficient to remove more than 75% of methylene blue in 30 minutes of US.

Keywords: Fe_3O_4 , Fenton, methylene blue, advanced oxidation, Ultrasound

المخلص:

يهدف هذا العمل إلى اختبار تحلل الميثيلين الأزرق بواسطة تفاعل فنتون غير المتجانس باستخدام جسيمات النانو من Fe_3O_4 . لذلك بدأ العمل بصناعة Fe_3O_4 عن طريق الهطول المشترك $FeSO_4$ و $FeCl_3$. يكشف المحفز الذي تم الحصول عليه عن الخصائص الطيفية في الأشعة تحت الحمراء، ويؤكد DRX وجود بنية مكعبة من المغنتيت.

تم إجراء أكسدة فنتون الميثيلين الأزرق دون الموجات فوق الصوتية أولاً، في النظام (Fe_3O_4 - H_2O_2). أظهرت النتائج أنه تم التخلص من حوالي 96% من الميثيلين الأزرق عند 40 مغ / ل في 150 دقيقة عند درجة الحموضة 3 و 20 مل مول H_2O_2 و 30 ملغ من Fe_3O_4 . في حين أظهر نظام الموجات فوق الصوتية الثاني (Fe_3O_4 - H_2O_2 -US) أن 10 ملغ فقط من Fe_3O_4 كافية لإزالة أكثر من 75% من الميثيلين الأزرق في 30 دقيقة من الموجات فوق الصوتية.

الكلمات المفتاحية: Fe_3O_4 , فانتون, الميثيلين الأزرق, أكسدة, الموجات فوق الصوتية