



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 :

DJEBLI Achwak Abla et KADDI Fatiha

THÈME

**Elimination des colorants organiques par une réaction d'oxydation
avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4)**

Soutenue publiquement le : 30 / 09 / 2020

Devant le Jury composé de :

Rakrak Kadour	MCB	Président	Université de Tiaret
Maizi Yasmina	MAA	Examinatrice	Université de Tiaret
Laoud Aicha	MAB	Examinatrice	Université de Tiaret
Tandjaoui Nassima	MCB	Encadreur	Université de Tiaret

PROMOTION 2019 / 2020

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein de laboratoire de chimie de l'Université Ibn khaldoun de Tiaret.

*Nous remercions en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné la patience et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nous tenons à adresser nos sincères 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, nous lui exprimons notre sincère gratitude pour le temps et l'intérêt qu'elle a apportée à ce mémoire, notamment, ses critiques constructives et ses précieux conseils, qu'elle n'a pas hésiter à nous fournir et surtout son aide précieuses.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Monsieur **Rakrak Kadour**, Madame Maizi Yasmina et Madame Laoud Aicha pour avoir accepté d'examiner notre travail et de faire partie du jury.*

*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.*

Nous remercions également tous les enseignants qui ont contribué efficacement à notre formation.

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

Enfin nous remercions vivement tous ceux qui de près ou loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.

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 désir*

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents *lakhdar* et *zakia* qui ont tout sacrifié pour moi,
Grâce à eux que je suis là, et Grâce à eux que je serais loin.*

*A mes *frères* et mes *sœurs*.*

*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.*

Achwak Abla

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 désir.*

*Je dédie cette thèse à mes chers parents qui tiennent une place
immense dans mon cœur.*

A mes frères et mes sœurs

A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs

A tous mes collègues

*M'encadreur Nassima Tandjaoui qui m'a aidé pendant la
réalisation de ce travail.*

*A une personne unique au monde, ma sœur Fatima mon amour
pour toi est sans limite. C'est grâce à vous que je suis ce que je
suis maintenant.*

Fatima

Sommaire

La liste des figures.	
La liste des tableaux.	
La liste des abréviations.	
La liste des équations	
introduction general.....	1

CHAPITRE I : COLORANTS ORGANIQUES : POLLUTION ET METHODES DE TRAITEMENT

I.1 LES COLORANTS (CARACTÉRISTIQUES ET CLASSIFICATION)	3
I.1.1 Historique.....	3
I.1.2 Définition	3
I.1.3 Sources des colorants.....	3
I.1.3.1 Colorants naturels.....	3
a) Les colorants à mordant.....	3
b) Les colorants de cuve	4
I.1.3.2 Colorants synthétiques.....	4
I.1.4 Classification.....	4
I.2 LES COLORANTS ORGANIQUES ET LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT	6
I.2.1 Impact sur la santé humaine	6
I.2.2 Impact sur l'animal	6
I.3 NORMES ET RÉGLEMENTATION	7
I.4 DIFFÉRENTES METHODES DE TRAITEMENT	8
I.4.1 Méthodes Physiques	8
I.4.1.1 Adsorption	8
I.4.1.2 Filtration sur membrane.....	9
I.4.1.3 Coagulation–floculation	9
I.4.2 Méthode Biologique	10
I.4.2.1 Voie microbiologique.....	10
I.4.2.2 Voie enzymatique.....	10
I.4.3 Traitement chimique.....	10
I.4.3.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique.....	10
CONCLUSION	12

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES POAs ET LES PROCÉDES FENTON

INTRODUCTION	14
II.1 LES PROCÈDES D'OXYDATION AVANCÉE	15
II.1.1 Généralités	15
II.1.2 Les Radicaux hydroxyles	15
II.1.3 Réactivité des radicaux hydroxyles.....	16
II.1.4 Les différents procédés d'oxydation avancée (POAs)	17
II.1.4.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2 / O_3).....	17
a) L'ozonation simple (O_3).....	17
b) La peroxonation (H_2O_2 / O_3).....	18
II.1.4.2 Procédés photo catalytiques en phase homogène Ou hétérogène (H_2O_2/UV , O_3 /UV , et $Ti O_2/UV$).....	18
a) Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2 /UV).....	18
a) Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV).....	19
b) Photocatalyse hétérogène avec TiO_2 /UV	19
II.1.4.3 Procédés d'oxydation sonochimique	19
II.1.4.4 Procédés électrochimiques	20
II.1.4.5 Procédé Fenton	20
II.1.4.6 Procédé Fenton en phase homogène	21
II.1.4.7 Procédé Fenton en phase hétérogène	22
II.2 APPLICATION DES NANOPARTICULES DE FER COMME CATALYSEUR FENTON EN PHASE HÉTÉROGÈNE.....	22
II.2.1 Généralité sur les nanoparticules	22
II.2.2 La magnétite	23
II.2.2.1 Les techniques de préparation de la nanoparticule magnétique	24
a) La décomposition thermique.....	25
b) La Co-précipitation.....	25
c) Microémulsion	26
II.2.2.2 Les propriétés de la magnétite	28
II.2.2.2.1 Propriétés structurales	28
II.2.2.2.2 Propriétés physiques.....	28
II.2.2.3 Applications des nanoparticules magnétiques.....	29
II.3 COUPLAGE DE PROCÉDÉ FENTON AVEC D'AUTRES PROCÉDÉS	30

II.3.1 Procédé électro-fenton	30
II.3.2 Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photocatalyse homogène)	31
II.3.3 Sono-Fenton ($\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	31
CONCLUSION.....	32

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION.....	33
III.1 PRODUITS ET MATÉRIELS UTILISÉS	34
III.1.1 Le substrat	34
III.1.2 Produits.....	35
III.1.3 Matériels utilisés.....	35
a) Appareillage électrique	35
b) Verrerie	36
c) Autres accessoires.....	36
III.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	36
III.2.1 Préparation des nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4)	36
III.2.2 Caractérisations des nanoparticules	40
III.2.2.1 Analyse de Fe_3O_4 par Spectroscopie Infrarouge	40
III.2.2.2 Analyse de Fe_3O_4 par DRX :	41
III.2.3 Préparation et Étalonnage de Jaune Solide	42
III.2.4 Etude de l'élimination de jaune solide par procédé Fenton en phase hétérogène	45
III.2.4.1 système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$	45
a) Effet de pH :	47
b) Cinétique de L'élimination de Jaune Solide (effet de temps) :	47
CONCLUSION.....	48

CHAPITRE IV: RESULTAT ET DISCUSSION

INTRODUCTION.....	49
IV.1 PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTITE (Fe_3O_4).....	50
IV.1.1 Analyse de Fe_3O_4 par IR.....	50
IV.1.2 La solubilité de la magnétite	52
IV.1.3 Le magnétisme de Fe_3O_4	52
IV.1.4 Analyse de Fe_3O_4 par DRX.....	53

IV.2	ELIMINATION DE JAUNE SOLIDE DANS UN SYSTÈME $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$	54
IV.2.1	Effet de pH	54
IV.2.2	Etalonnage du jaune solide.....	55
IV.2.3	Cinétique de dégradation de jaune solide.....	56
	CONCLUSION.....	58
	Perspectives.....	59

Annexe

Bibliographie

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I-1: Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.....	6
Figure I-2: Procédés de traitement des colorants.....	8
Figure I-3: Grain de charbon actif.....	9

CHAPITRE II :

Figure II-1 : Différents procédés d'oxydation avancée.....	17
Figure II-2 : Mécanisme simplifié de dégradation photocatalytique par UV/TiO ₂	19
Figure II-3 : Structure cristalline de la magnétite.....	24
Figure II-4 : Procédés de préparation de nanoparticule de magnétite.....	24
Figure II-5: Formation de nanocristaux de Fe ₃ O ₄ par décomposition thermique.....	25
Figure II-6: Formation de nanocristaux de Fe ₃ O ₄ par la méthode de coprécipitation.....	26
Figure II-7 : Formation de nanocristaux de Fe ₃ O ₄ par microémulsification.....	27
Figure II-8 : Effet du rayon sur la pression de Laplace.....	28
Figure II-9 : Augmentation de la surface spécifique avec diminution de la taille des particules.....	29
Figure II-9 : Organigramme montrant les applications des nanoparticules magnétiques.....	29

CHAPITRE III :

Figure III-1: Aspect physique de la poudre de jaune solide: (a) en poudre, (b) en solution aqueuse.....	34
Figure III-2 : Magnétite synthétisée.....	37
Figure III-3 : Magnétite dans la nature.....	37
Figure III-4 : Préparation des nanoparticules de Fe ₃ O ₄	39
Figure III-5: Préparation de pastille de KBr avec échantillon.....	40
Figure III-6 : Appareil infrarouge.....	41
Figure III-7 : La diffraction des rayons X avec la configuration $\Theta/2\Theta$ utilisée.....	41
Figure III-8 : Appareil de DRX.....	42

Figure III-9 : Préparation de la solution mère du Jaune solide.....	43
Figure III-10 : la série des solutions a différentes concentration [5~50] mg/L.....	43
Figure III-11 : Spectrophotomètre UV-visible utilisé.....	44
Figure III-12 : Spectre UV-visible de jaune solide.....	44
Figure III-13 : Mode opératoire de la réaction.....	46
Figure III-14 :Mélanges réactionnels pour l'étude cinétique.....	47

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Les échantillons de la magnétite synthétisés.....	50
Figure IV-2 : Spectre infrarouge de Fe ₃ O ₄ séchée pendant 2 jours à 30°C	51
Figure IV-3 : Spectre infrarouge de Fe ₃ O ₄ séchée pendant une journée à 60°C.....	51
Figure IV-4 : Spectre infrarouge de Fe ₃ O ₄ séchée pendant une journée à 200°C	51
Figure IV-5 : La solubilité de la magnétite.....	52
Figure IV-6 : L'attraction des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ par un aimant magnétique.....	53
Figure IV-7 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de la magnétite.....	53
Figure IV-8 : Effet du pH sur la dégradation de jaune solide.....	54
Figure IV-9 : Courbe d'étalonnage de jaune solide à pH 2	56
Figure IV-10 : Cinétique de dégradation de jaune solide en fonction du temps.....	57

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I-2: Classification chimiques des colorants.....	5
Tableau I-3: Effet de quelques colorants sur la santé humaine.....	6
Tableau I-4: Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	7

CHAPITRE II :

Tableau II-1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.....	16
Tableau II-2: Tableau récapitulatif des différentes techniques de préparation de La nanoparticule de magnétique.....	27

CHAPITRE III :

Tableau III-1 : Propriétés physicochimiques de jaune solide.....	34
Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	35
Tableau III-3 : propriétés physiques et magnétiques de la magnétite.....	37

CHAPITRE IV:

Tableau IV.1 : Absorbances des solutions de jaune solide en fonction de leurs concentrations à PH 2	55
---	----

Liste Des Abréviations

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène pour une période de 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

pH : Potentiel hydrogène

T : Température

NaOCl : Hypochlorite de sodium

Na₂S₂O₄ : Dithionite de sodium

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

POAs : procédés d'oxydation avancée

HO°: Radicaux hydroxyles

HO₂° : Hydroperoxyle

Ads : Adsorption

Fe₂O₃ : Oxyde de fer (III) l'hématite

Fe₃O₄ : Tétroxyde de trifer (Magnétite)

Mt : Magnétite

ODE : Solvant hydrocarboné

P₁ : Pression interne

P₂ : Pression externe

r : Rayon

ΔP : Différence de pression

US : Ultrason

UV : Ultraviolet

Vis : Visible

LISTE DES ABREVIATIONS

SF : Sono Fenton

))) : Ultrason

λ : Longueur d'onde (nm)

DRX : Diffraction des rayons X

IR: Infrarouge

KBr : bromure de potassium

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

DO (initial): Densité optique initial

DO (final) : Densité optique finale

R : Rendement(%)

t : Temps (heure, minute)

C : Concentrions

C₀ : Concentration initiale

tpm : Toure par minute

rpm : Rond par minute

Liste des équations

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

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau, source de vie, cette dernière ne se développe pas sans l'eau. Elle représente dans notre planète la matière première essentielle.

De nombreuses industries (textile, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces derniers génèrent une pollution très importante du milieu aqueux, qui affecte la santé humaine, car les colorants sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants des rejets est obligatoire par l'ensemble des règlements environnementaux de la majorité des pays.

Dans ce contexte, plusieurs méthodes de traitements opérationnels sont utilisées, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, coagulation, floculation) et biologiques (Voie microbiologique et enzymatique). Dans l'ensemble ces techniques présentent plusieurs limites et ne sont pas efficaces pour dégrader la totalité des polluants organiques.

Récemment, le domaine de traitement des effluents a été bouleversé par de nouveaux procédés de traitement qui sont connus par l'abréviation de POAs ou les procédés d'oxydation avancée. Ces derniers sont basés essentiellement, sur la génération des espèces radicalaires très oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles (HO°). Sur le plan pratique ces procédés ont montré leur capacité à éliminer efficacement les polluants organiques récalcitrants et les transformer en substances biodégradables. Parmi les POAs, le procédé Fenton en phase hétérogène catalysé par des nanoparticules se distingue par sa facilité de mise au point et son efficacité.

Dans ce travail de fin d'étude, nous nous intéressons à mettre en œuvre une technique de Fenton en phase hétérogène pour étudier l'élimination un colorant organique « jaune solide » par des nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4) synthétisés au niveau du laboratoire.

Les nanoparticules magnétiques sont beaucoup étudiées en raison de leurs propriétés et leurs nombreuses applications.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

L'étude bibliographique est regroupée en deux chapitres, **le premier chapitre** donne un aperçu sur les colorants, leurs classifications, leur toxicité, l'impact environnemental et les différentes méthodes de traitements. **Le deuxième chapitre** est réservé aux processus d'oxydation avancée (POAs) qui apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une élimination totale du polluant, en particulier le système Fenton hétérogène. Ce chapitre fait le point aussi sur les propriétés, les différentes méthodes de synthèse et l'application des nanoparticules de la magnétite.

Le troisième chapitre rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette recherche.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse et l'interprétation des principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

COLORANTS ORGANIQUES : POLLUTION ET METHODES DE TRAITEMENT

I.1 LES COLORANTS (CARACTÉRISTIQUES ET CLASSIFICATION)

I.1.1 Historique

Les êtres humains ont depuis toujours utilisé les colorants qui ont été appliqués dans pratiquement toutes les activités de la vie quotidienne telles que la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo[1]. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1859 [2]

Aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants[3]. Ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification. Un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and coloristes » (UK) et par « American Association of textile chemists and coloristes » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation[4].

I.1.2 Définition

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, ...etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs qui facilitent son utilisation. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Leur coloration est principalement due à la présence des groupements organiques insaturés appelés chromophores [5].

I.1.3 Sources des colorants

Il existe deux types de colorants :

I.1.3.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels :

a) Les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Les colorants à mordants contiennent généralement un

ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile[6].

b) Les colorants de cuve

Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim[6].

I.1.3.2 Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers[7].

I.1.4 Classification

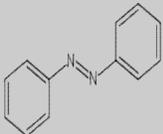
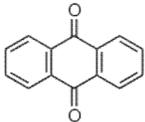
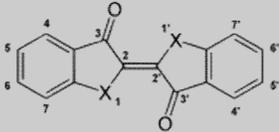
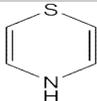
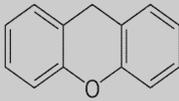
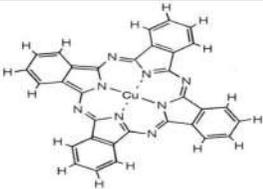
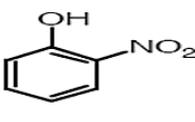
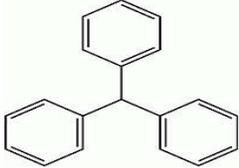
Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), et de groupes auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées[1]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le (tableau I-1) [8]

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxylé (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur domaine d'application (voir Annexe 1) ou selon leur constitution chimique. La classification chimique s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore qui constitue le squelette principal de la molécule. Les principales familles de cette classification sont résumées dans le tableau suivant (tableau I.2)

Tableau I-2 : Classification chimique des colorants

Colorants	Structures
<p>Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) [9] unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [10].</p>	
<p>Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ [11].</p>	
<p>Indigoïdes : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent ainsi les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [12]</p>	
<p>Thiazines: Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.</p>	
<p>Xanthènes : Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile [10]</p>	
<p>Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [6].</p>	
<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [8].</p>	
<p>Triphénylméthane :</p> <p>Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [11].</p>	

I.2 LES COLORANTS ORGANIQUES ET LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT

L'industrie textile est parmi les industries anciennes et technologiquement complexes dans le monde, cette industrie produit un grand volume en eau chargé en matières colorantes.

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique, représentant ainsi une source de pollution esthétique et de phénomène d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique. Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés sur la (Figure I-1) [13]

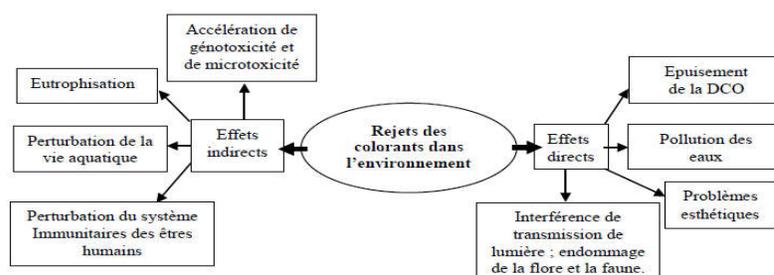


Figure I-1 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [13]

I.2.1 Impact sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Le tableau suivant résume l'effet de quelques colorants :

Tableau1-3 : Effet de quelques colorants sur la santé humaine

Colorant	Effet
Les colorants azoïques	Effet cancérigènes pour l'homme et l'animal [14].
Colorants aminés	Irritation de la peau et une dermatite [15]
Les colorants triphénylméthanes	Eczéma Ulcérations [14]
Les colorants anthraquinoniques Les groupes naphthalènes	Allergique, Asthme, Des dermites eczémateux
Les colorants de synthèse à base d'amines	Risques cancérigènes ; Tumeurs urinaires ; Tumeurs bénignes ; malignes de la vessie.
La tartrazine	l'apparition d' Hépatomes
Colorants à base d'arsenic (vert de Scheele)	provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [16]

I.2.2 Impact sur l'animal

Les rejets des effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant

dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. [17] 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[17] [18].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.[17].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement[17].
- 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.[19] [18].
- 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 [19].
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%[19] [18].

I.3 NORMES ET RÉGLEMENTATION

Vu le grand danger imposé par l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans de nombreuses activités industrielles, l'Algérie et comme tous les pays européens a mis au point une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-4)

Tableau I-4: Les Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles[20].

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
PH	6,5 - 8,5
DBO ₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantable (mg/l)	0.4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

La mise en œuvre de normes plus en plus strictes pour le rejet des effluents dans l'environnement a nécessité le développement de procédés alternatives pour le traitement de ces effluents.

I.4 DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT

Les méthodes de traitements existantes (figure I-2) incluent des procédés physiques (adsorption, filtration membranaire, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone, ... oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement microbiologique et enzymatique).

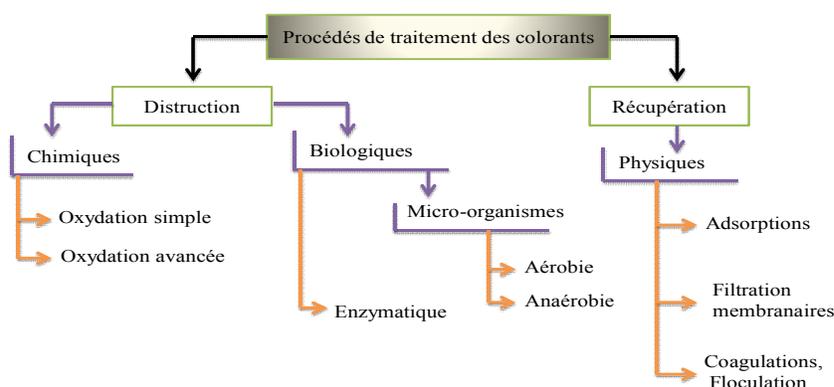


Figure I-2 : procédés de traitement des colorants

I.4.1 Méthodes Physiques

I.4.1.1 Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide[21].

Les adsorbants de production industrielle les plus utilisés sont :

- Les matériaux carbonés (charbons actifs en grains, en poudre, ou fibreux)
- Les zéolithes
- Les gels de silice

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction des certains micropolluants comme les colorants. Cette technique est particulièrement intéressante du

fait de son efficacité sur les colorants, dans une certaine gamme de type donné de charbons, de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un rélargie dans l'effluent.[22] Cependant, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que le déplacement de 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 [23].



Figure I-3 : Grain de charbon actif

I.4.1.2 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. Ces procédés sont limités dans leurs applications, car ils nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [24].

I.4.1.3 Coagulation–floculation

Cette opération facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. La coagulation est la destabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La floculation est l'agglomération de particules destabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation des flocons. Les coagulants inorganiques tels que l'Alumine donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [7]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau comme le cas du bleu de méthylène [25].

I.4.2 Méthode Biologique

L'avancée technologique a permis la conception des systèmes de traitement biologique perfectionnés en se basant sur l'épuration naturelle des eaux. Ces procédés biologiques se font selon deux modes.

I.4.2.1 Voie microbiologique

Elle concerne l'utilisation des micro-organismes en mode aérobie et anaérobie[26]. Ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents textiles industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînent la destruction des microorganismes ou des boues biologiques à traiter[27].

I.4.2.2 Voie enzymatique

Une autre approche est l'utilisation des méthodes basées sur des enzymes, qui ont un impact minimal sur les écosystèmes.

Les enzymes oxydoréductase : peroxydases, laccases et les oxydases de polyphénol ont montré leur potentiel dans la décoloration et la transformation de quelques polluants aromatiques tels que les phénols, les amines aromatiques, les diphényles, les diphénols et les colorants (anthraquinoniques, azoïques, nitro et nitroso) en composés insolubles moins toxiques, qui pourraient être facilement enlevé de la solution [28].

En revanche, aucune de ces deux méthodes de traitement biologique n'a été largement utilisée en raison de leurs limites intrinsèques. Les effluents sont également mal décolorés et les molécules peuvent être toxique pour les micro-organismes, ou inhibiteur pour l'activité enzymatique.

I.4.3 Traitement chimique

Quand les procédés physiques sont inopérants on passe aux techniques d'oxydation Chimique. Ces techniques sont le plus souvent appliquées pour des eaux non biodégradables, toxiques et de fortes concentrations [29]. Ces procédés d'oxydation se sont révélés être très efficaces On distingue :

I.4.3.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique

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 [1].

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 nouveaux processus sont appelés les procédés d'oxydation avancés.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants, et leur impact sur l'homme et l'environnement ainsi que leurs méthodes de traitement.

En conclusion, nous pouvons déduire que les meilleures techniques de traitement des solutions colorées doivent, avant tout, minéraliser complètement les molécules récalcitrantes de colorants afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES POAs ET LES PROCEDES FENTON

INTRODUCTION

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des procédés alternatifs de traitement des effluents qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Les effluents des industries textiles sont des liquides fortement chargés en matière organique polluante. La structure complexe des molécules y compris celle des groupements chromophores, rend ces derniers non dégradables ou partiellement dégradables par les méthodes classiques chimiques et biologiques en générant des composés intermédiaires plus toxiques. Cependant, les POAs ont montré leur efficacité dans la dégradation de nombreuses molécules persistantes. Les données bibliographiques ont ainsi montré que certains POAs sont capables de décomposer partiellement voire éliminer des groupements chromophores et les structures aromatiques des colorants.

Dans ce chapitre nous exposons l'application des procédés d'oxydation avancée (POAs) dans le traitement des effluents et les mécanismes réactionnels de production des radicaux hydroxyles. Ce chapitre fait aussi le point sur les nanoparticules de magnétite et leur utilisation comme catalyseur dans les procédés fentons hétérogènes.

II.1 LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

II.1.1 Généralités

Les Techniques d'oxydation Avancée (POAs) sont particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables [30]. Le principe des réactions d'oxydation avancée est basé sur la génération en milieu aqueux des radicaux libres très réactifs, en particulier HO_2° et OH° . Les radicaux hydroxyles OH° (comme oxydant primaire) est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluor ($E^\circ = 2.8\text{V/ENH}$). Les radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement avec les composés organiques en conduisant en une minéralisation complète ou partielle des polluants organiques en CO_2 , H_2O et autres produits inorganiques ; ou en produits intermédiaires biodégradables [32].

II.1.2 Les Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH°) 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 [31]. 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 par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Tableau II-1). Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [32].

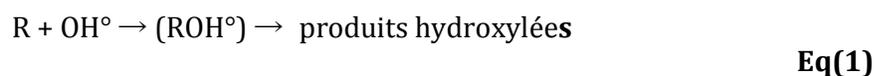
Tableau II-1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [31]

Couple redox	Réactions	Potentiel, (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

II.1.3 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 :

- 1^{er} cas : addition du radical OH[°] 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). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO₂[°], O₂[°], O[°], etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [31].

II.1.4 Les différents procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les POAs peuvent être subdivisés en quatre groupes (Figure II-1) :

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$),
- Les procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV)
- Les procédés d'oxydation sonochimiques
- Les procédés d'oxydation électrochimique.

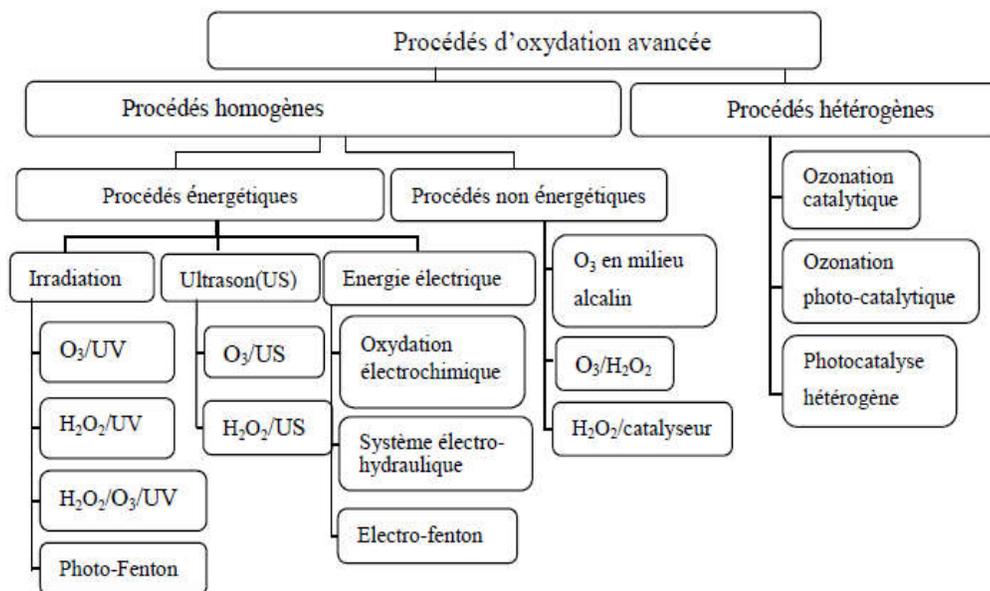


Figure II-1: Différents procédés d'oxydation avancée [33]

Dans ce qui suit, nous citons les principes de quelques POAs, et comme notre travail est consacré à l'utilisation du procédé Fenton, il serait utile de traiter les différentes techniques basées sur ce dernier.

II.1.4.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

a) L'ozonation simple (O_3)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :



Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [34].

b) La peroxydation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit [35]:



Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité de O_3 et la forte consommation énergétique [36].

II.1.4.2 Procédés photo catalytiques en phase homogène Ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , et TiO_2/UV)

a) Couplage peroxyde/ultraviolet ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

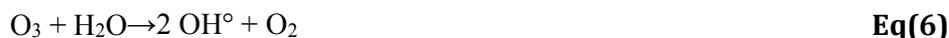
La photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) se base sur la radiation par UV de peroxyde d'hydrogène et provoque la rupture de la liaison O-O pour former deux radicaux hydroxyles. Ces derniers par la suite interviennent dans d'autres réactions secondaires par décomposition du peroxyde d'hydrogène selon l'équation [37] :



Ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm pour être efficace, la longueur d'onde maximale étant 260 nm. L'inconvénient le plus important de ce procédé et la très faible valeur du coefficient d'absorption de H_2O_2 comparé à celle de l'ozone. Mais le coût du processus (traitement) peut être multiplié si les eaux contiennent une turbidité importante. En effet, des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter l'irradiation des rayons UV [38].

a) Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

Le traitement avec l'ozone (O₃) peut être amélioré au moyen du rayonnement ultraviolet pour produire davantage de radicaux hydroxyles. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques.



Le procédé UV/O₃ est plus efficace que UV/H₂O₂ pour la génération des radicaux hydroxyles. Ce couplage (O₃/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que : pesticides, perturbateurs endocriniens, composés pharmaceutiques, surfactants, colorants nitrobenzène antibiotiques [39].

b) Photocatalyse hétérogène avec TiO₂ /UV

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO₂) à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV [40]. Ces techniques sont peu onéreuses car ils doivent être réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique. On peut de manière succincte schématiser le processus comme suivant :

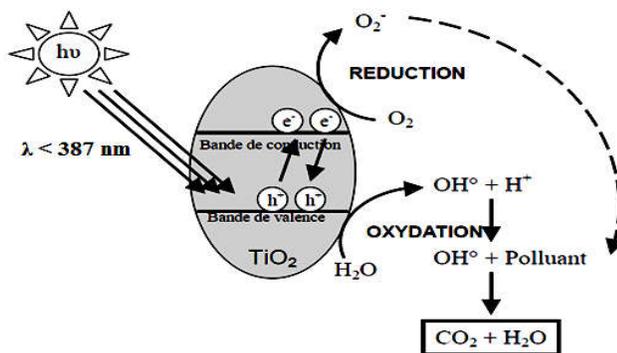
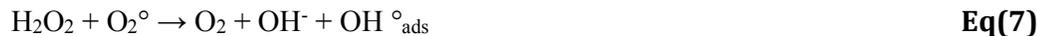


Figure II-2: Mécanisme simplifié de dégradation photocatalytique par UV/TiO₂[40]

II.1.4.3 Procédés d'oxydation sonochimique

La chimie sous ultrasons (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications des ondes ultrasonores. C'est un procédé d'oxydation avancé qui génère des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel responsables d'une partie de l'oxydation des composés. Elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires dans la bulle de cavitation responsables de l'oxydation des composés [41].

De nombreuses études ont montré la formation des radicaux HO° et H° lors de la rupture homolytique de l'eau dans la bulle de cavitation à haute température [41]:



II.1.4.4 Procédés électrochimiques

L'oxydation électrochimique, souvent appelée oxydation anodique, est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH°) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [42]:



Où M désigne le matériau de l'anode et M (OH°) le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène M (OH°) est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale (incinération à froid) [43]. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution cependant. Ce procédé présente quelques inconvénients :

- Prix des électrodes [44]
- Les risques d'électrocutions.
- Le passage à l'échelle industrielle est délicats et fait appel à tout un staff du génie chimique [12].
- Coût énergétique élevé.

II.1.4.5 Procédé Fenton

L'oxydation par la réaction Fenton est l'un des POAs étudiés par plusieurs chercheurs dans le traitement des effluents industriels contenant une grande variété de substrats organiques notamment les alcools, les éthers, les colorants, les phénols, les pesticides et les composés aromatiques polycycliques.

Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe²⁺ à une solution contenant de H₂O₂, le mélange résultant, principalement les radicaux HO° produits, pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps. L'ensemble Fe²⁺ et H₂O₂ à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton [27].

La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s'il n'y a pas toujours d'accord sur le rapport [H₂O₂] /Fe (II) qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est reconnu que

l'excès de H₂O₂ ou Fe (II) est préjudiciable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux HO° responsable de l'oxydation directe du composé cible. Le procédé Fenton présente quelques caractéristiques fondamentales qui le rendent parmi les techniques de traitements des polluants les plus attractives. Citant à titre d'exemple [45] :

- ✓ La non toxicité des réactifs Fenton pour l'environnement
- ✓ La simplicité de la manipulation
- ✓ Procédé non coûteux
- ✓ Absence de limitation de transfert de masse (en catalyse homogène)
- ✓ Amélioration de la biodégradabilité voir dégradation des composés toxiques ou inhibiteurs avant un traitement biologique
- ✓ Minéralisation des polluants organiques dans les effluents à forte teneur en DCO.
- ✓ Aucun apport d'énergie n'est requis pour activer l'H₂O₂

II.1.4.6 Procédé Fenton en phase homogène

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(11)** détruisent les polluants organiques en réactions redox **Eq (12)**, suivie par une réaction de déshydrogénation (captation d'hydrogène) **Eq (13)**, et addition électrophile à π systèmes (hydroxylation) **Eq (14)**. 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 [46]:



Les ions ferreux consommés lors de la réaction de Fenton sont régénéré par réaction ultérieure d'ions ferriques avec le peroxyde l'hydrogène, selon les réactions montrées dans **(15)** et **(16)**.



Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton :

- Le pH
- La concentration de Fe^{2+} et de H_2O_2
- La concentration initiale des polluants

II.1.4.7 Procédé Fenton en phase hétérogène

Le processus hétérogène de type Fenton a été étudié par de nombreux chercheurs en raison des avantages par rapport aux réactions homogènes. La recherche dans les processus hétérogènes de Fenton a été développée afin d'augmenter l'activité catalytique des ressources solides de fer sans lessivage du fer à l'environnement aqueux. Des efforts ont été établis pour caractériser les catalyseurs en terme de taille des particules de densité et de porosité afin d'obtenir une meilleure efficacité catalytique de réactions hétérogènes de type Fenton [47].

Un certain nombre des matériaux ont été appliqués comme catalyseurs pour effectuer des réactions de Fenton hétérogènes. Parmi ces matériaux on peut citer : la magnétite (Fe_3O_4) l'hématite (Fe_2O_3), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), les pyrites ...etc

L'un des principaux avantages de réactions hétérogènes de Fenton est sa faisabilité sur une large gamme de pH de 5 à 9 .Ce procédé présente aussi les avantages suivants :

- Une simple installation [48]
- Dégradation efficace des composés organique en peu du temps
- Séparation facile de catalyseur à la fin de la réaction
- Recyclage du catalyseur [49]

II.2 APPLICATION DES NANOPARTICULES DE FER COMME CATALYSEUR FENTON EN PHASE HÉTÉROGÈNE

II.2.1 Généralité sur les nanoparticules

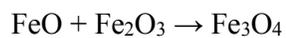
La nanotechnologie est une science naît à la fin du 20^{ème} siècle. Sa signification de base est dans la gamme de taille nanométrique liée à l'étude de la manipulation de matière à l'échelle atomique et moléculaire. Une nanoparticule est le composant le plus fondamental dans la fabrication d'une nanostructure [50]. Au cours des dix dernières années, il y a eu beaucoup d'études, qui montrent, que la taille d'une nanoparticule s'étend entre 1 et 100 nm. La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent donner une possibilité de produire des nanoparticules métalliques ont des

propriétés chimique, physique, électronique, mécanique, biotechnologique. Propriétés qui pourraient être intéressantes dans diverses applications industrielles [51].

II.2.2 La magnétite

La magnétite est un oxyde de fer à valence mixte et un membre du groupe des spinelles ayant des propriétés redox uniques. 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 [46]. Contenant les deux espèces ferreuses : ion ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} , la magnétite est souvent décrite comme l'oxyde de fer (II, III).

La réaction en dessous (Eq17) démontre d'une manière simplifiée la synthèse de la magnétite à partir des deux oxydes de fer : l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique



Eq (17)

La magnétite (Mt) est un minéral courant dans la lithosphère, la pédosphère et la biosphère. C'est un cristal dense de couleur noire, non poreux, basé sur un empilement cubique compact des anions O^{2-} formant une maille cubique à face centrée de paramètre $a = 0,836$ nm. Sa structure spinelle inverse (Figure II-3) lui confère un moment magnétique permanent en dessous de la température de Curie qui correspond à la mise en ordre des sous-réseaux magnétiques octaédriques et tétraédriques de sa structure [52].

Son point de charge nulle correspondant au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle est de l'ordre de 7. Les ions $Fe(II)$ occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en mauve et les ions $Fe(III)$ sont dans les sites octaédriques en mauve et tétraédriques en rouge [53].

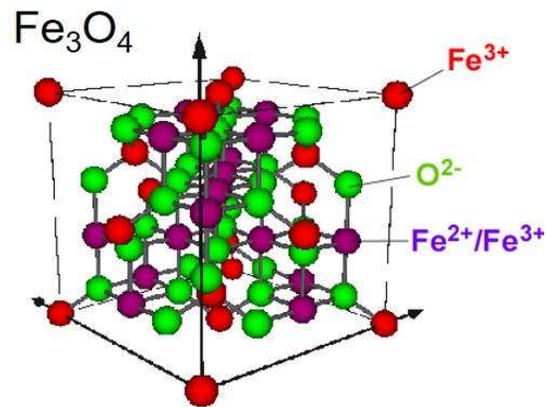


Figure II-3: Structure cristalline de la magnétite [54]

II.2.2.1 Les techniques de préparation de la nanoparticule magnétique

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches essentiellement par la méthode ascendante ou la méthode descendante. Par l'approche ascendante (bottom-up), les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Dans l'approche descendante (topdown), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [55].

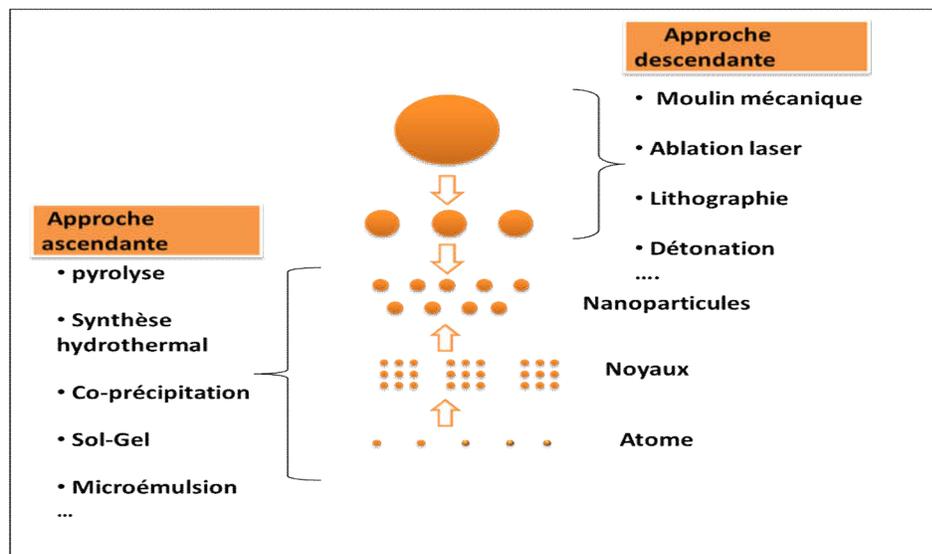
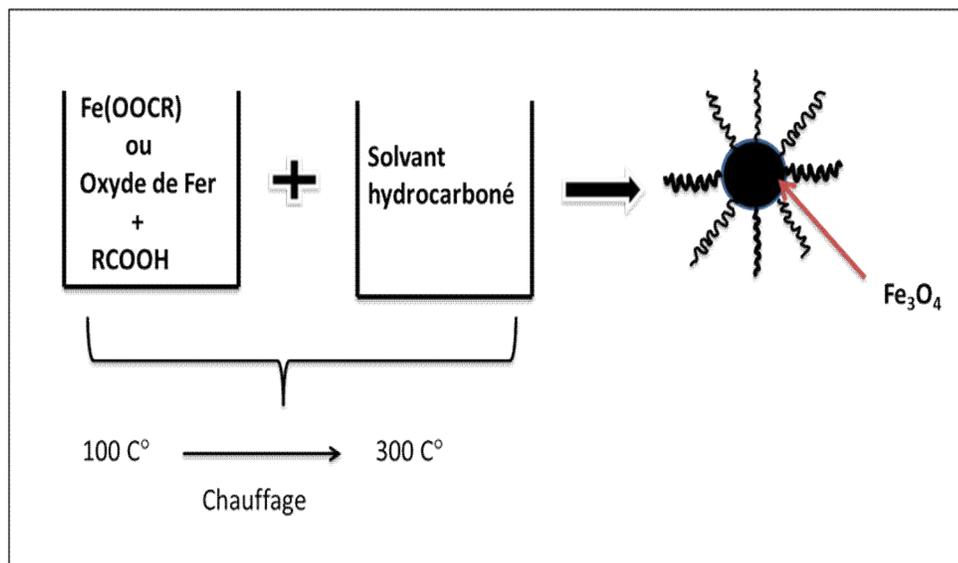


Figure II-4 : Les procédés de préparation de nanoparticule de la magnétite [56]

Les voies intéressantes de synthèse des nanoparticules de magnétite sont normalement les voies chimiques ou physico-chimiques, c'est-à-dire par la voie ascendante « bottom up ». De nombreuses approches ont été développées dans cette voie :

a) La décomposition thermique

C'est une technique très étudiée aux laboratoires pour synthétiser des nanoparticules qui peuvent donner des nano-cristaux de taille contrôlée et qui est souvent utilisée pour fabriquer un semi-conducteur de haute qualité [50]. Plusieurs travaux de recherche ont été publiés sur la méthode de décomposition thermique pour synthétiser les nanoparticules de la magnétite (FigureII-5). Dans le système, il y a des sels métalliques d'acides gras, un solvant hydrocarboné (ODE) qui catalyse la réaction conduisant à une diminution des températures de décomposition et par conséquent à mesure que la concentration en tensioactif augmente de plus petites particules se forment. Le temps de la réaction est généralement très long et le post-traitement est compliqué. Enfin, il est difficile de mettre en œuvre ce procédé à l'échelle industrielle [57].



FigureII-5: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par décomposition thermique [58]

b) La Co-précipitation

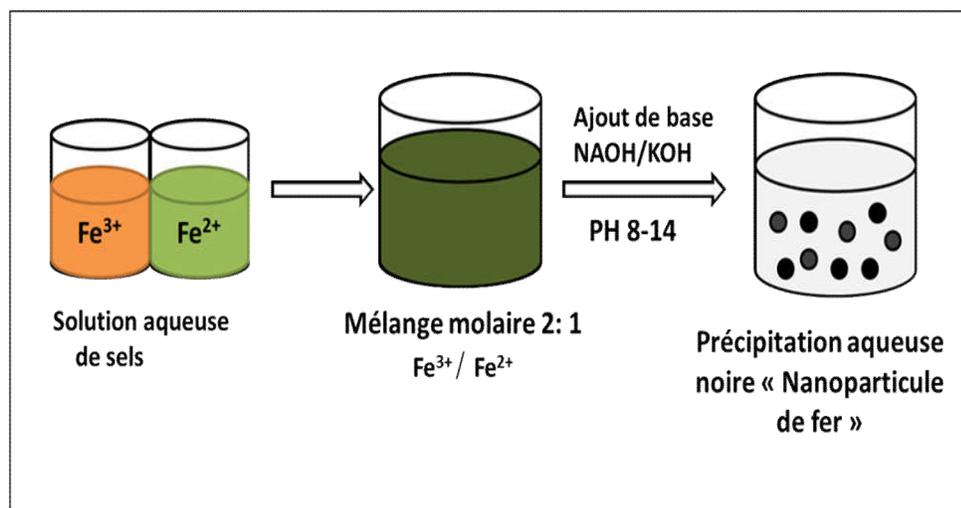
Cette méthode de préparation des nanoparticules s'identifie à une réaction de co-précipitation d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} bien connue sous le nom de « méthode de Massart». La nanostructure obtenue est de couleur noire. Dans ce processus, il y a un dépôt en phase aqueuse d'un mélange équivalent de Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une base forte (dans un environnement non oxydant, maintien d'un pH de 8 à 14) selon la réaction suivante [59]:



Ensuite, les dépôts d'oxyde de fer sont isolés magnétiquement ou centrifugés. La taille et la composition des nanoparticules sont déterminées par des critères tels que :

- La nature du solvant
- La concentration et la nature de sels dans le milieu aqueux
- Le pH et la température de la réaction.

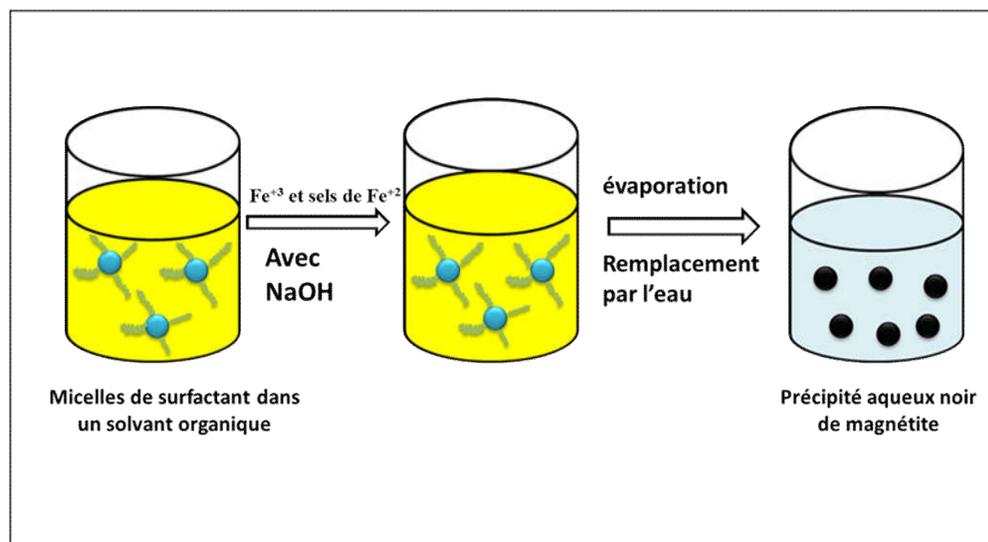
Cependant, il est difficile de contrôler la dispersion de la taille des particules produite par cette méthode, car il est difficile de contrôler le taux de croissance du noyau et des grains. Les valeurs dans la littérature varient entre 15% et 20% [60].



FigureII-6: Formation des nanocristaux de Fe_3O_4 par la méthode de coprécipitation [61]

c) Microémulsion

Les microémulsions sont des milieux liquides thermodynamiquement stables, transparents et isotropes. Dans ce processus les fines gouttelettes minuscules de phase aqueuse sont piégées par des molécules de surfactant d'huile. Cette méthode est facile, polyvalente et adéquate pour la formation de particules nanométriques de taille moyenne de 4 à 12 nm [62] en utilisant la méthode ci-dessous :



FigureII-7: Formation des nanocristaux de Fe_3O_4 par microémulsification [61].

Le tableau en dessous (Tableau II-2) est un récapitulatif des différentes techniques de préparation de la nanoparticule magnétique

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des différentes techniques de préparation de La nanoparticule magnétique [63].

Techniques	Co-précipitation [64] [59]	Décomposition thermique [65][63]	Microémulsion [66]
Avantages	Méthode conventionnelle Simple Rapide	Très bon contrôle de la taille et de la morphologie	Bonne cristallinité des particules
Inconvénients	Oxydation facile des ions Fe^{2+} Influence du PH, du ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et de la température	Mise en œuvre compliquée -Synthèse longue	Conditions de synthèse difficiles
Taille	20nm	3 à 20 nm	50nm (10-20 nm en moyenne)
Morphologie	Polyédrique, sphérique	Sphérique	Sphérique
Durée de synthèse	Minutes	Heures à quelques jours	Quelques minutes à quelques heures
Température	20-90°C	100-300°C	Calcination à haute température
Agents (exemples)	Sels de fer (nitrates, chlorures, sulfates) Acide carboxylique	Composés organométalliques Agents stabilisants tensio-actifs	Deux phases non miscibles (eau/huile) - Sels de fer

II.2.2.2 Les propriétés de la magnétite

II.2.2.2.1 Propriétés structurelles

Les analyses de microscopie électronique à balayage indiquent que lorsque la taille des particules de magnétite diminue à l'échelle nanométrique, le paramètre de la maille correspondante augmente, donc le volume cellulaire unitaire augmente aussi.

La figure 8, illustre une particule de magnétite avec rayon, r , pression interne, P_1 et pression externe, P_2 [67] :

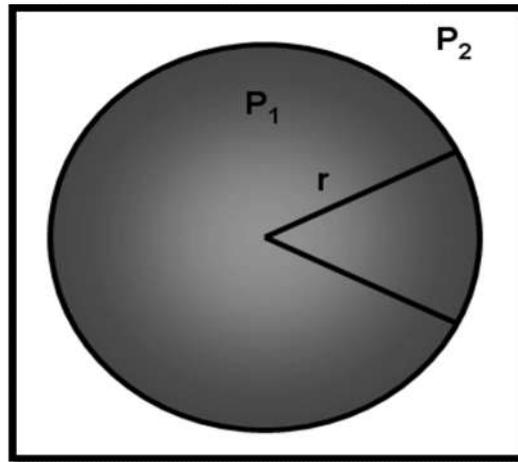


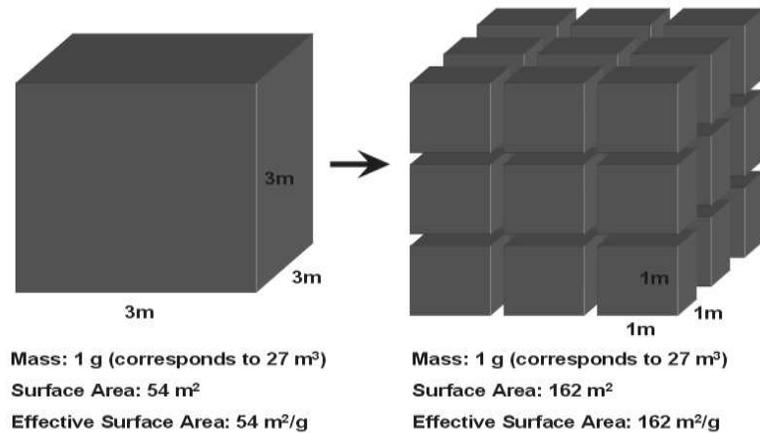
Figure II-8 : Effet du rayon sur la pression de Laplace [67]

Laplace a déterminé que les variables de pression sont inversement liés au rayon des particules et directement lié à la tension de surface, comme décrit ci-dessous :

$$P_1 - P_2 = \Delta P_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma}{r}$$

II.2.2.2.2 Propriétés physiques

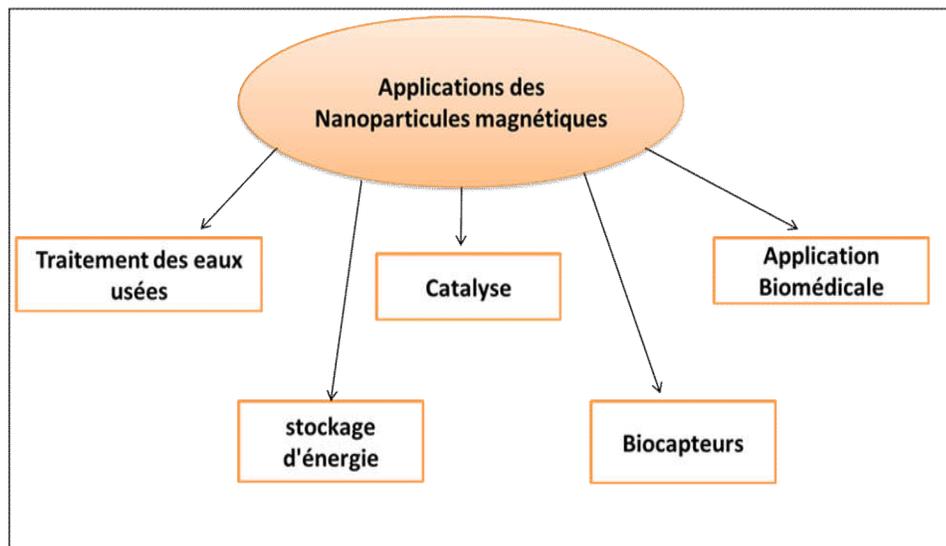
En accord avec de nombreuses discussions et exemples, la surface spécifique de la nanomagnétite devrait augmenter avec la diminution de la taille des particules. La figure 9 montre la théorie de cette supposition [67].



FigureII-9 : Augmentation de la surface spécifique avec diminution de la taille des particules [67].

II.2.2.3 Applications des nanoparticules magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications : enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluides...etc. Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [68]. Les grands domaines des applications des nanoparticules sont présentés dans la figure suivante (FigureII-10) :



FigureII-10 : Organigramme montrant les applications des nanoparticules magnétiques [62]

Ces applications nécessitent l'élaboration des nanomatériaux spécifiques au niveau de la taille, de la forme, des caractéristiques de la surface et des propriétés magnétiques.

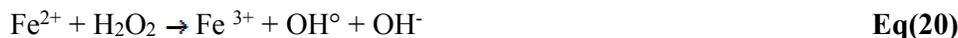
II.3 COUPLAGE DE PROCÉDÉ FENTON AVEC D'AUTRES PROCÉDÉS

II.3.1 Procédé électro-fenton

Ce procédé est basé sur l'électro génération continue de H_2O_2 dans une solution acide par réduction à deux électrons de l'oxygène moléculaire [69]



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H_2O_2 est nettement amélioré en ajoutant le Fe^{2+} , car le système H_2O_2/Fe^{2+} conduit à la formation des OH° suivant la réaction de Fenton:



Les réactifs de Fenton peuvent être produits électro-chimiquement dans la solution, avec la génération simultanée du peroxyde d'hydrogène par la réduction cathodique de l'oxygène moléculaire dissous et la régénération des ions ferreux consommés par la réaction de Fenton.



Afin de pouvoir appliquer le procédé d'électro-fenton, l'optimisation de l'électrogénération du peroxyde d'hydrogène dans un milieu acide est nécessaire. Cependant l'électro génération du H_2O_2 dans un milieu acide a été très peu étudiée et les rares travaux effectués ne font pas l'unanimité, car la génération in situ du peroxyde d'hydrogène est souvent limité par la réaction de réduction d'oxygène [46].

La réduction de l'oxygène dépend des matériaux d'électrode, qui gouverne en réalité le potentiel de réduction. Les matériaux recherchés doivent avoir des surtensions de dégagement d'hydrogène importantes, car celui-ci empêche la réaction de production du peroxyde d'hydrogène de se dérouler en milieu aqueux et affecte par conséquent le rendement du procédé d'électro-fenton [69].

A l'anode, l'oxydation de H_2O dégage de l'oxygène dissous, ainsi que des protons :



II.3.2 Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (photocatalyse homogène)

Le Photo-Fenton est un POAs hybride il y a environ deux décennies, il a été constaté que l'irradiation des systèmes de réaction de Fenton avec la lumière UV / visible a fortement accéléré la vitesse de dégradation d'une variété de polluants. Ce comportement lors de l'irradiation est dû principalement à la réduction photochimique de Fe (III) en Fe (II), pour laquelle la réaction nette peut s'écrire [70]:



Ceci permet à la dégradation de l'eau oxygénée par photolyse et de former un radical hydroxyle (voir Système H_2O / UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer [32].

II.3.3 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 [71].



CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée qui représentent un puissant moyen pour la réduction des polluants réfractaires toxiques.

Le système de la réaction Fenton est parmi les POAs les plus faciles à mettre en œuvre et au même temps les plus efficaces. La réaction en phase hétérogènes a été développée en appliquant des catalyseurs (par exemple, oxyde de fer) et la photolyse pour améliorer l'élimination des contaminants et la récupération des catalyseurs.

Ce chapitre nous a permis aussi de connaître les propriétés et les applications des nanoparticules plus particulièrement les méthodes de synthèse des nanoparticules de la magnétite.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION

Dans ce travail on s'est intéressé à l'élimination d'un colorant organique synthétique notamment le jaune solide par une réaction d'oxydation avancée en solution aqueuse basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4). Dans ce chapitre, les différents réactifs et appareils utilisés sont présentés ainsi que le protocole de synthèse des nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 . Ce chapitre illustre aussi les étapes expérimentales suivies pour l'élimination de jaune solide et l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de dégradation tels que :

- Le pH.
- Le temps de contact.
- La concentration du jaune solide.
- La concentration de H_2O_2 .
- La masse de Fe_3O_4 .

III.1 PRODUITS ET MATÉRIELS UTILISÉS

III.1.1 Le substrat

Le colorant modèle que nous avons choisi pour réaliser l'objectif de cette étude est le jaune solide w 1000. Ce colorant appartient à la catégorie des colorants azoïques, il est très soluble dans l'eau (figure III.1). Sur le plan industriel, il reçoit de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire et cosmétique.



Figure III-1 : Aspect physique de jaune solide : (a) en poudre, (b) en solution aqueuse

L'ensemble des propriétés physicochimiques de jaune solide sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III. 1)

Tableau III-1 : Propriétés physicochimiques de jaune solide

Nom de composé	Jaune solide w 1000
Famille	Colorant azoïque
Structure chimique	
Colleur Index	19140
Aspect	Poudre
Formule brute	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₆ S ₂
Masse molaire (g/mol)	357,36
max (nm)	428
Analyse	Spectrophotométrie UV-Vis
Solubilité	Bonne à 20 °C

III.1.2 Produits

Au cours de ce travail, un certain nombre de produits chimiques ont été utilisés. Les propriétés analytiques de chaque produit sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Composés	Formule	Provenance	Utilisation	Masse molaire (g/mol)
Sulfate de Fer(II)	FeSO ₄ .7H ₂ O	Sigma-Aldrich	Préparation de Fe ₃ O ₄	278.01
Chlorure de Fer(III)	FeCl ₃ .6H ₂ O	Panreac	Préparation de Fe ₃ O ₄	270.30
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	-Préparation de Fe ₃ O ₄ -Ajustement de PH	39.99
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Panreac	Préparation de Fe ₃ O ₄	84.99
Ethanol absolu	C ₂ H ₆ O	Reidel-de Haën	Préparation de Fe ₃ O ₄	46.07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂ (35%)	-VWR prolabo CHEMICALS -Physiopharm -Sialchim	Réactif de Fenton	34.01
Acide chlorhydrique	HCl (37%)	Sigma-Aldrich	Ajustement de pH	36.46
Eau	H ₂ O	GEL	Préparation des solutions	18.01

III.1.3 Matériels utilisés

a) Appareillage électrique

- Agitateur magnétique « Stuart stir /SB161/ »
- pH-mètre « HANNA instruments »
- Etuve
- Spectrophotomètre UV visible « JENWAY 7305 »
- Mortier
- Distillateur «GFL 2004»
- DRX « Mini Flex 600 »
- Centrifugeuse « HETTICH universal 2S »

- Infrarouge « IR FTIR-8400 SHIMADZU »
- Les micropipettes (50µl et 1000µl)

b) Verrerie

- Bêchers
- Erlenmeyers
- Fioles jaugés avec des volumes variables
- Cristallisoirs
- Vials de 22mL
- Pipettes graduées
- Tubes de centrifugation

c) Autres accessoires

- | | |
|------------------------------|--------------------|
| ▪ Cuves de spectrophotomètre | Spatule |
| ▪ Barreaux magnétiques | Entonnoir à solide |
| ▪ Pissette | |

III.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

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

III.2.1 Préparation des nanoparticules de la magnétite (Fe₃O₄)

Les nanoparticules de la magnétite ont été choisies comme catalyseur pour réaliser une réaction d'oxydation avancée de type Fenton en phase hétérogène. La magnétite (Fe₃O₄) est un matériau magnétique très intéressant qui a attiré les chercheurs ces dernières années en raison de ses applications potentielles dans divers domaines. Elle est caractérisée par [72]:

- Un bon potentiel d'adsorption
- La non toxicité pour l'homme
- Sa biocompatibilité
- Des propriétés magnétiques uniques.
- Sa disponibilité dans la nature (figure III-2 , figure III-3)

**Figure III-2** : Magnétite synthétisé**Figure III-3** : Magnétite dans la nature

Certaines propriétés physiques et magnétiques de la magnétite sont résumées dans le Tableau III-3

Tableau III-3 : propriétés physiques et magnétiques de la magnétite.

Propriété	Magnétite
Formule moléculaire	Fe_3O_4
Densité (g / cm ³)	5.18
Point de fusion (°C)	1583-1597
Dureté	5,5
Magnétisme	Ferrimagnétique
Magnétisme (nanoparticules)	Super paramagnétique
Cristallographique structure	Cubique
Couleur	Noir de Fer, Noir brunâtre

A l'échelle du laboratoire, nous avons adopté la méthode de Co-précipitation en solution aqueuse pour la préparation des nanoparticules de la magnétite. Cette technique a été choisie parce que c'est une méthode facile et pratique, au même temps elle nécessite un nombre minimum des réactifs. D'un autre côté ce processus de co-précipitation présente un avantage majeur qui est la grande quantité des nanoparticules qui peut être synthétisées [73]. Cette méthode est maintenant connue et citée comme « Méthode de Massart » [50].

Synthèse

- La préparation de la magnétite est en détail sur la (Figure III-4). En 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 1M et 0.5M respectivement sont préparées. Les deux solutions sont mises sous agitation uniforme jusqu'à la dissolution complète des particules. D'un autre côté, on prépare un mélange composé de 8g de NaOH plus 2g de NaNO_3 dans 200ml d'eau distillée et on le met dans une burette
- Les deux solutions de sulfate de fer et chlorure de fer sont ainsi mélangées et une fois le mélange devient homogène, on commence la précipitation par la solution de NaOH goutte à goutte toujours sous agitation.
- A ce moment, on remarque que la solution commence à noircir, juste après l'ajout des premières gouttes de la base. Cela signifie la formation des Fe_3O_4 .

Séparation et purification

- Une fois la solution de la base est terminée le mélange est centrifugé pendant 15 min sous une vitesse de 30 milles rpm pour séparer les nanoparticules de la magnétite du reste du mélange. Le surnageant est décanté et les particules sont récupérées.
 - Pour enlever les traces de la base sur les nanoparticules on procède au lavage de ces derniers, deux fois à l'eau distillée et une fois à l'éthanol.
 - A la fin, la masse des particules récupérée est séchée dans l'étuve sous 30°C pendant 48heures .La poudre de Fe_3O_4 est conservée pour qu'elle soit utilisée dans les essais de dégradation.
-



Figure III-4 : Préparation des nanoparticules de Fe₃O₄

III.2.2 Caractérisations des nanoparticules

Après la préparation des nanoparticules de la magnétite, ces derniers ont été analysées par la spectroscopie infrarouge et par la diffraction aux rayons X. Les analyses ont été effectuées sur l'échantillon de Fe_3O_4 produits dans trois conditions différentes de séchage :

- Un séchage de 48 heures à 30 °C
- Un séchage de 24 heures à 200 °C
- Un séchage de 24 heures à 60 °C

III.2.2.1 Analyse de Fe_3O_4 par Spectroscopie Infrarouge

C'est une technique d'analyse utilisée pour la détermination, l'identification ou la confirmation de structure de produits connus ou non. Un spectre IR permet en effet de mettre facilement en évidence la présence de certains groupements fonctionnels, et peut servir de "carte d'identité spectroscopique" pour une molécule ou un matériau. La technique de pastille KBr est utilisée pour préparer les échantillons. C'est l'une des techniques les plus utilisées et souvent très pratique et rapide à mettre en œuvre pour de très nombreux produits [50].

Elle consiste à faire :

- Un mélange homogène de 0.02g de KBr et 0.002g de l'échantillon de Fe_3O_4 .
- Presser le mélange obtenu pour obtenir une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur, les pastilles sont traitées par une pression de 20 tonnes pendant 05 minutes.

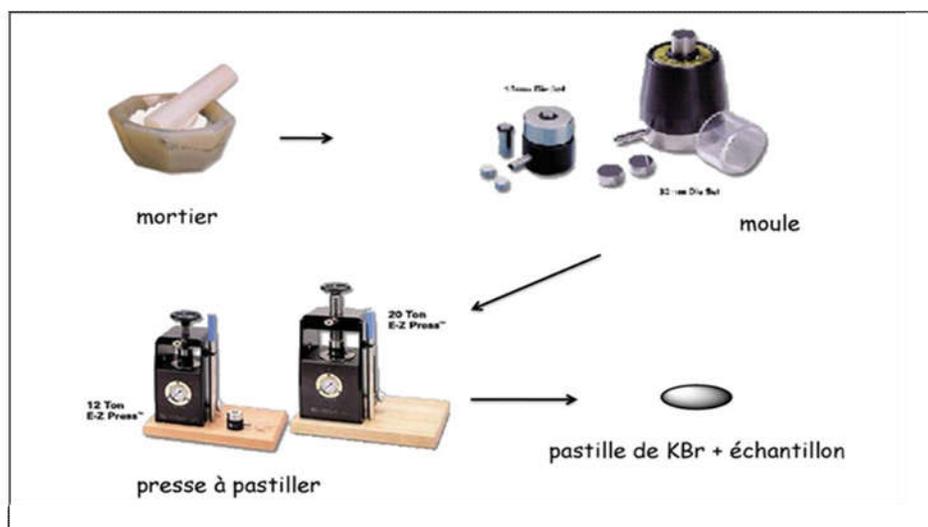


Figure III-5: préparation de pastille de KBr avec échantillon



Figure III-6 : Appareil infrarouge

III.2.2.2 Analyse de Fe_3O_4 par DRX :

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. En effet, l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions. Lorsque la distribution des atomes est périodique, les ondes diffusées peuvent conduire à des interférences si elles sont en phase. La configuration d'analyse est schématisée sur la figure. Elle correspond à la configuration $\theta/2\theta$ qui permet de détecter les plans (hkl) parallèles à la surface. Cette configuration est très bien adaptée pour l'analyse des poudres, massifs, matériaux monocristallins [68].

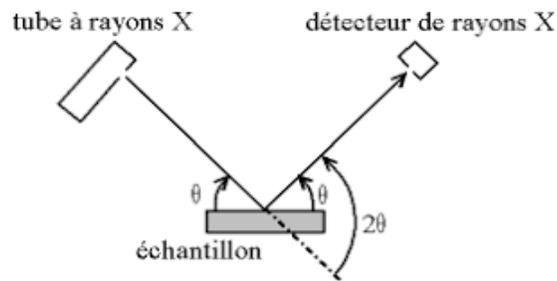


Figure III-7 : la diffraction des rayons avec la configuration $\theta/2\theta$ utilisée [68].



Figure III-8 : Appareil de DRX

III.2.3 Préparation et Étalonage de Jaune Solide

Le dosage par étalonage repose sur l'utilisation des solutions (appelées solutions étalon) qui contiennent l'espèce chimique à doser à différentes concentrations connues. Elles sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de concentration connue.

A partir de poudre de jaune solide, une masse est pesée (0.2 g) pour préparer 200 ml de solution mère de 1 g /L (Figure III-9). Cette solution est agitée dans un agitateur magnétique pour rassurer la dissolution complète des particules de jaune solide.

Une fois la solution est homogénéisée, elle est conservée dans un flacon couvert de papier aluminium.

Pour l'étalonage de jaune solide, des solutions avec différentes concentrations sont préparées (5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l, 50 mg/l) (Figure III-10), on utilise la solution mère (concentrée) et on se réfère à la loi de dilution pour calculer le volume à prélever de cette dernière. Ces solutions sont d'un pH optimal.

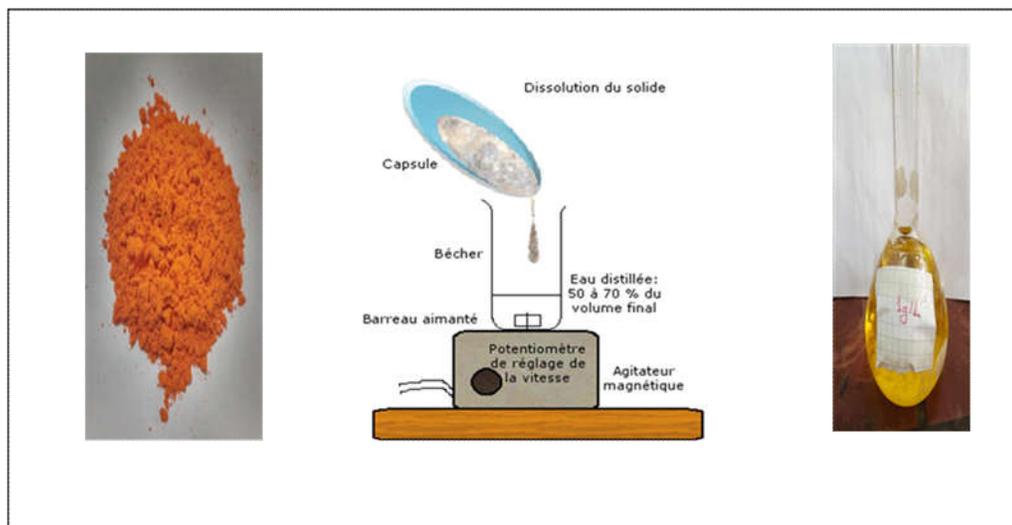


Figure III-9 : Préparation de la solution mère du Jaune solide



Figure III-10 : La série des solutions à différentes concentrations [5~ 50] mg/ L

Le dosage des différentes solutions de jaune solide est réalisé par spectrophotomètre UV visible « JENWAY 7305 » (Figure III-11)



Figure III-11 : Spectrophotomètre UV-visible utilisé

La longueur d'onde maximale de jaune solide est $\lambda = 428$ (Figure III-12), elle est obtenue par l'étude de son spectre d'absorption dans la gamme de visible (300nm-700nm) représenté ci-dessous :

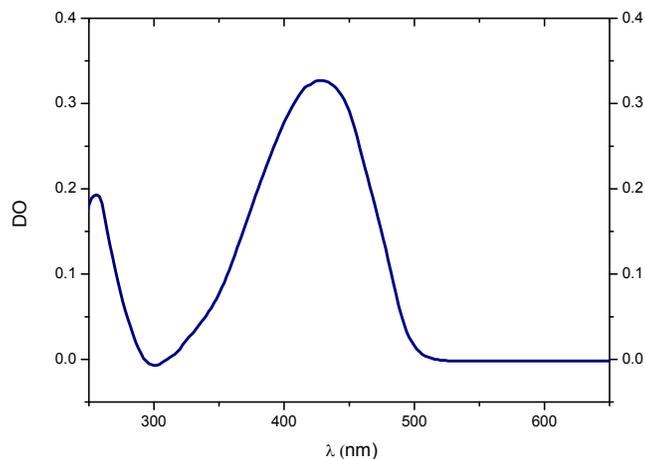
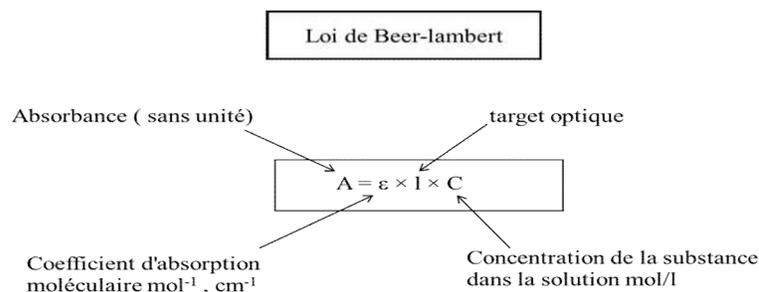


Figure III-12 : Spectre UV-visible de jaune solide

L'absorbance d'une espèce colorée en solution est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur l de la solution traversée par le faisceau lumineux : $A = \epsilon \times l \times C$. Le coefficient ϵ appelée coefficient d'extinction molaire dépend de la longueur d'onde λ et de l'espèce colorée.



III.2.4 Etude de l'élimination de jaune solide par procédé Fenton en phase hétérogène

III.2.4.1 système Fe₃O₄-H₂O₂

Cette partie décrit l'élimination de jaune solide par une réaction d'oxydation avancée catalysée par les nanoparticules de la magnétite synthétisées précédemment.

Le protocole suivi est basé sur une optimisation mono-factorielle des paramètres opératoires influençant la réaction tels que :

- Le pH
- Le temps de contact
- La concentration de H₂O₂
- La concentration de jaune solide
- La masse de Fe₃O₄.

Tous les essais d'élimination sont effectués dans des viales de 22 ml agités par des barreaux magnétiques. Le mélange réactionnel est composé de :

- 5 ml de colorant (jaune solide) de concentration et de pH désiré
- 0.03 g de catalyseur (Fe₃O₄)
- 200 μL de H₂O₂ (0.1M)
- La réaction est effectuée selon les étapes suivantes (Figure III-13) :
 - 1) Le mélange de jaune solide et de Fe₃O₄ préparé est mis à température ambiante sous une agitation uniforme pendant 15 min avant de lancer la réaction pour favoriser l'équilibre adsorption-désorption sur la surface de catalyseur.
 - 2) La réaction est lancée par l'ajout de 50 μL de H₂O₂, à l'aide d'une micropipette et toujours les vials sont gardés sous une agitation magnétique uniforme de 300 tpm.
 - 3) Le même volume de H₂O₂ est injecté trois fois chaque 30 min afin de garantir une concentration totale de H₂O₂ bien déterminée à l'intérieur de mélange réactionnel.

- 4) Lorsque la durée totale de la réaction est terminée, la réaction est arrêtée par centrifugation de mélange réactionnel pendant 10 min (30 milles tpm) pour séparer le catalyseur de reste de mélange.
- 5) La solution de surnageant est récupérée et dosée dans le spectrophotomètre à 428 nm.
- 6) Pour évaluer l'efficacité de traitement, le rendement de dégradation est calculé selon la relation suivante :

$$\left(\frac{DO (initial) - DO (final)}{DO (initial)} \right) \times 100$$

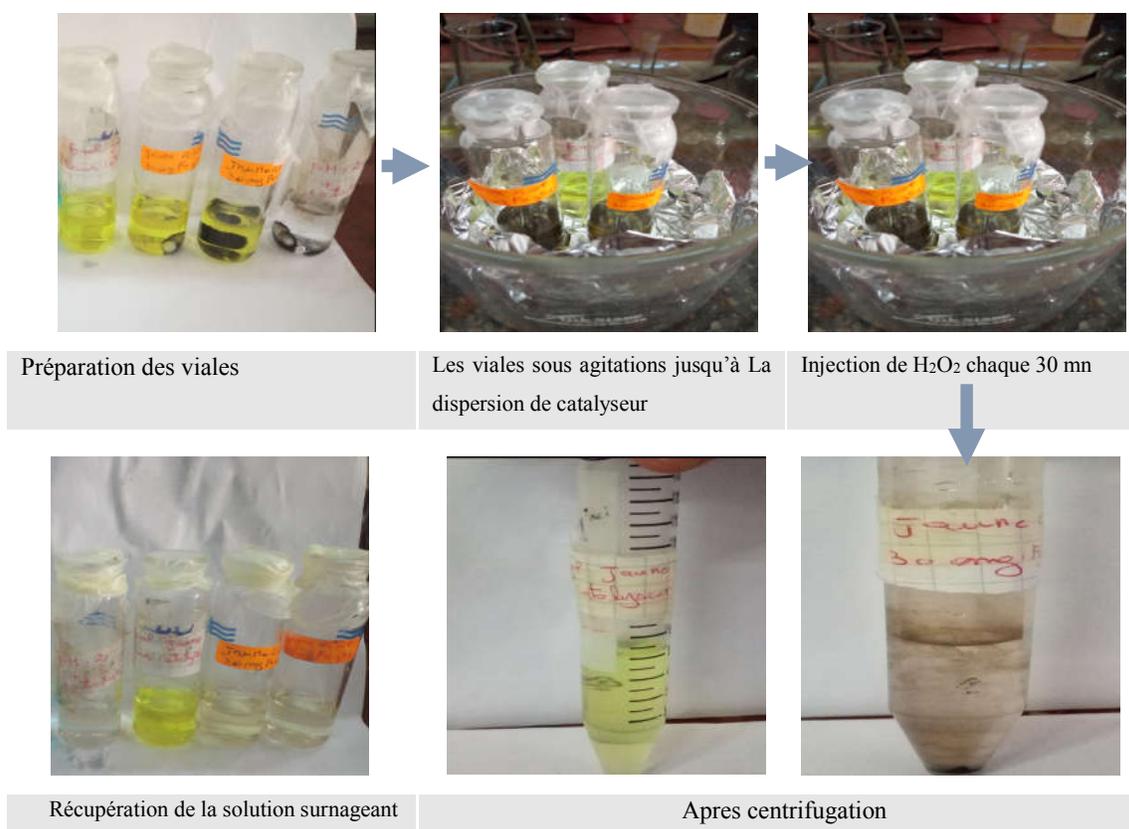


Figure III-13 : Mode opératoire de la réaction

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 Fe₃O₄, et le deuxième sans peroxyde d'hydrogène pour se rassurer que l'élimination ne s'effectue pas si l'un des composants n'est pas présent.

a) Effet de pH :

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton. Car la disponibilité des ions Fe^{2+} dépend du pH du milieu. A ce sujet, nous avons essayé de déterminer le pH optimal de la dégradation du colorant par les nanoparticules pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Pour cela le pH de mélange réactionnel était varié de 2 à 8 selon les étapes suivantes :

- 1) Le pH de la solution de jaune solide a été ajusté au pH désiré à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}(1\text{M})$ et une solution d'acide chlorhydrique $\text{HCl}(1\text{M})$ tout en assurant une concentration finale de 40mg/L de jaune solide.
- 2) Dans les vials, 5ml de chaque solution de jaune solide à différents pH sont versés. puis 30mg de catalyseur sont rajoutés et la réaction est lancée par le H_2O_2 et procédée selon les étapes décrites précédemment

b) Cinétique de L'élimination de Jaune Solide (effet de temps) :

L'élimination a été étudiée à différents intervalles de temps, le temps optimal est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des colorants. L'essai est effectué avec le pH optimal déjà fixé, selon le mode opératoire suivant :

- Une série de 09 vials est préparée (Figure III-14), chaque vial contient 5ml de jaune solide avec pH optimal et 30 mg de Fe_3O_4 . Le H_2O_2 est injecté 4 fois ($4 \times 50\mu\text{L}$) à partir d'une solution initiale de 0.1 M .
- L'ensemble a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique. Chaque 30 min un vial est prélevé et centrifugé pour arrêter la réaction et doser la concentration de jaune solide résiduelle.

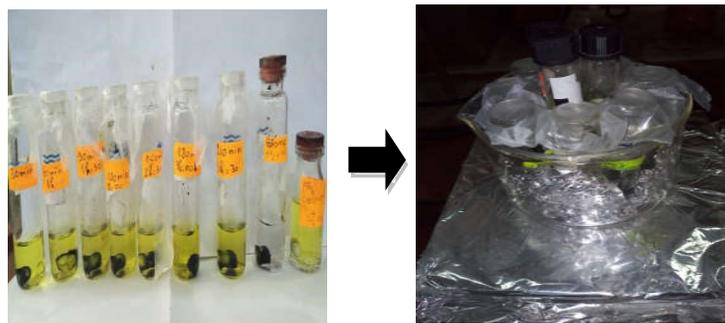


Figure III-14 : Mélanges réactionnels pour l'étude cinétique

CONCLUSION

Cette étude expérimentale a démontré d'une part, que le procédé Fenton en phase hétérogène est intéressant pour la dégradation des colorants organiques synthétiques (jaune solide) vu la simplicité de la synthèse des Fe_3O_4 et de la mise au point du procédé. D'autre part, les performances du système Fenton pourraient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux, les principaux qu'on a pu réaliser étant le pH et le temps de la réaction.

CHAPITRE IV

RESULTAT ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présenterons en détail les caractéristiques des nanoparticules de Fe_3O_4 synthétisés par la méthode de Co-précipitation. Dans un autre contexte, le chapitre expose avec discussion les résultats obtenus lors de l'application des nanoparticules en procédés Fenton pour la dégradation de Jaune solide (W1000).

IV.1 PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTITE (Fe_3O_4)

La magnétite synthétisée au cours de ce travail est montrée sur la figure en dessous (figure IV.1). Les trois échantillons montrés sur la figure reflète l'effet de la température et la durée de séchage sur les particules.

L'échantillon (a) représente des magnétites séchées à 30°C pendant 48 heures tandis que l'échantillon (b) représente des magnétites séchées à 60°C pendant 24 heures , et le (c) représente l'effet d'un séchage de 200°C .

L'aspect physique des trois échantillons révèle que après le lavage à l'alcool , un séchage à faible température est envisagé pour ne pas provoquer une oxydation des nanoparticules comme il a été constaté avec l'échantillon (C) ou la température exissive de 200°C a provoqué un changement de l'aspect physique des nanoparticules.

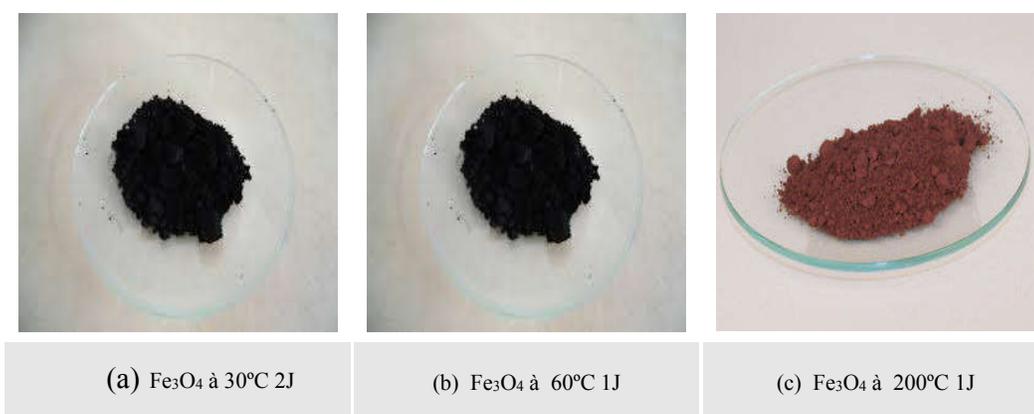


Figure IV-1 : Les échantillons de la magnétite synthésés

IV.1.1 Analyse de Fe_3O_4 par IR

Afin de détecter l'effet de la température sur la structure des nanoparticules, ces dernières ont été analysées par spectroscopie infrarouge. En générale pour les spectres infrarouges de la magnétite, nous intéressons à la gamme de nombre d'onde de $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ car cette zone représente l'absorbance de la liaison Fe-O [74]. Les spectres trouvés sont illustrée sur les figures IV.2. , IV.3 et IV.4 :

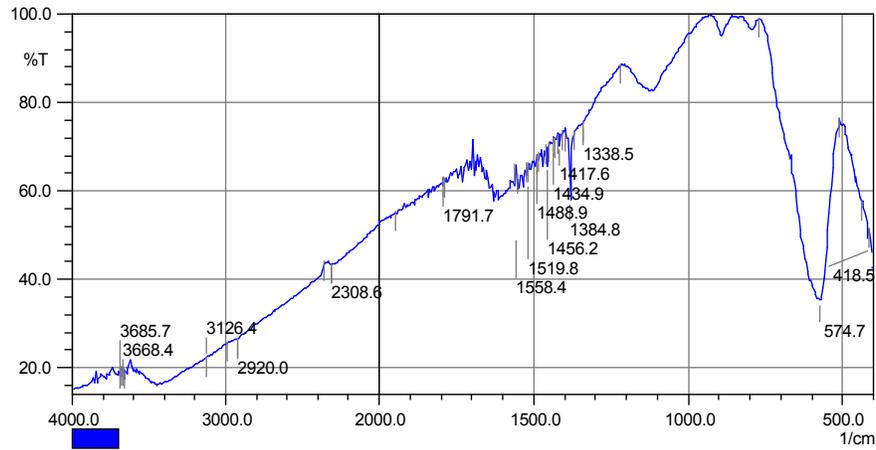


Figure IV-2 : Spectre infrarouge de Fe₃O₄ séchée pendant 2 jours à 30°C

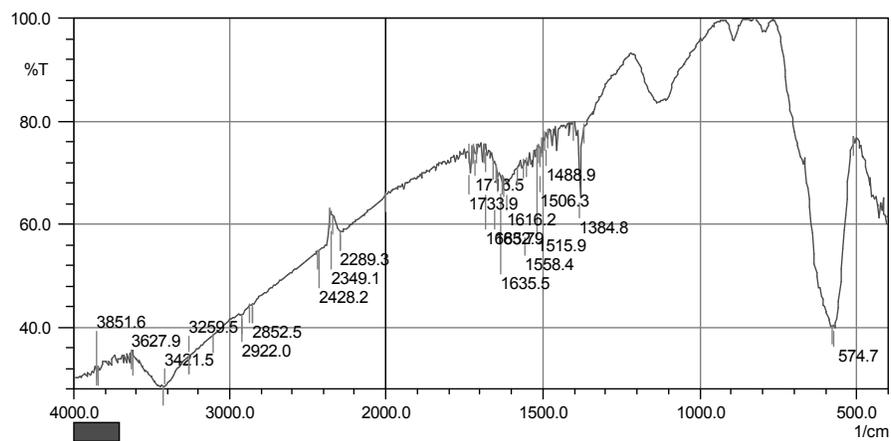


Figure IV-3 : Spectre infrarouge de Fe₃O₄ séchée pendant une journée à 60°C

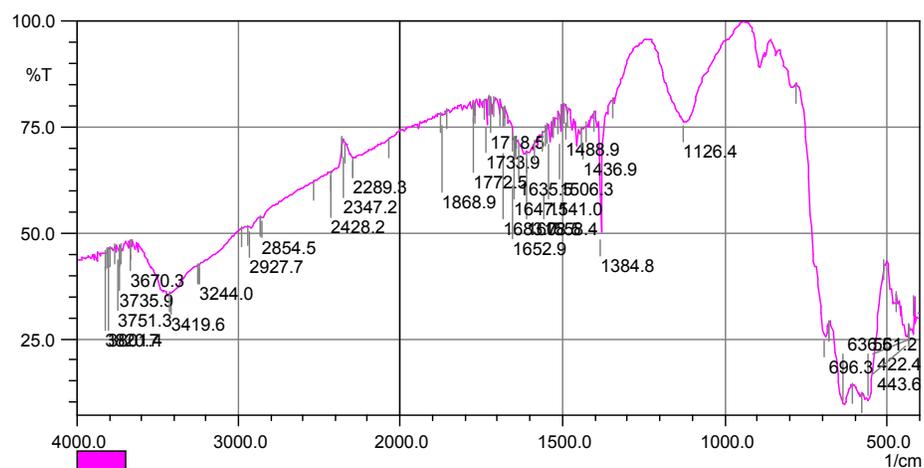


Figure IV-4 : Spectre infrarouge de Fe₃O₄ séchée pendant une journée à 200°C

Les résultats des trois spectres révèlent la présence des nanoparticules de fer, cela est dû à l'existence d'un large pic typique caractéristique de la liaison Fe-O dans la gamme de 400 à 800 cm^{-1} .

Pour les deux premiers spectres le pic est situé à 574 cm^{-1} ce qui démontre l'existence de la structure Fe_3O_4 [75] tandis que pour le troisième échantillon il est situé à 636 cm^{-1} ce qui démontre une autre structure d'oxyde de fer.

Les pics dans la région 3126.4 cm^{-1} à 3851.6 cm^{-1} peuvent être attribués aux molécules H_2O ou O-H existant dans la magnétite.

IV.1.2 La solubilité de la magnétite

Les microcristaux de la magnétite naturelle et synthétisé présentent un éclat métallique et une couleur noire de jais opaque, ils se caractérisent par leur capacité à se dissoudre rapidement par rapport les autres oxydes ferriques purs comme illustré sur la figure. IV.5 :

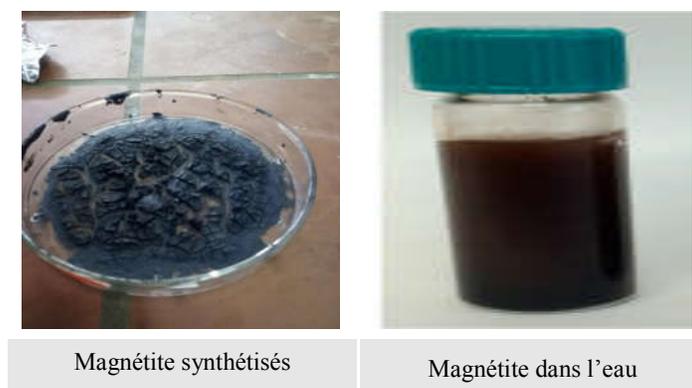


Figure IV-5 : La solubilité de la magnétite

IV.1.3 Le magnétisme de Fe_3O_4

La magnétite a plusieurs propriétés physicochimiques et parmi celles-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 était vérifiée en utilisant un aimant magnétique. La figure. IV.6 montre l'attraction des nanoparticules de Fe_3O_4 à température ambiante après les avoir dispersées dans une phase aqueuse.



Figure IV-6 : L'attraction des nanoparticules de Fe₃O₄ par un aimant magnétique

L'explication de ce phénomène est due à la présence des moments magnétiques sur les sites tétraédriques occupés par des espèces ferriques Fe³⁺ alignés Ferro-magnétiquement tandis que les moments magnétiques sur les sites octaédriques occupés par des espèces ferreuses Fe⁺² et ferriques Fe³⁺ sont antiferromagnétiques et s'annulent mutuellement [67] ce comportement fournit une aimantation durable aux Fe₃O₄.

De point de vue pratique, ces propriétés ont une grande importance pour la réalisation de l'objectif de ce travail afin de faciliter la dispersion et la récupération des nanoparticules après leur utilisation

IV.1.4 Analyse de Fe₃O₄ par DRX

L'analyse par diffraction aux rayons X a été réalisée pour confirmer la nature cristalline des nanoparticules de la magnétite. La figure IV.7 montre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) de la magnétite

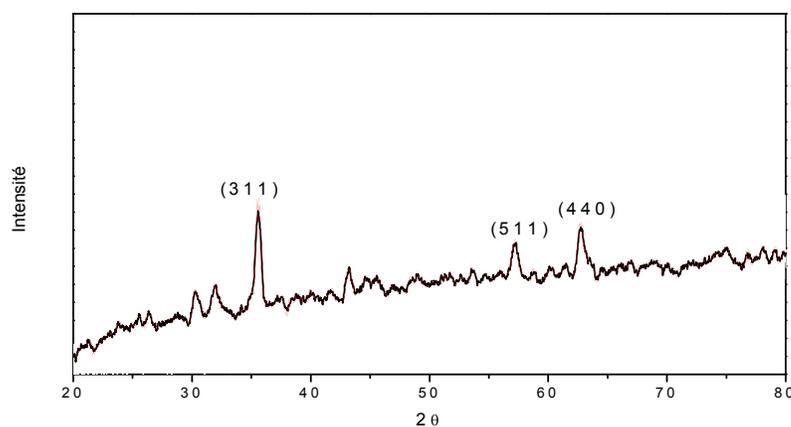


Figure IV-7 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de la magnétite

Le modèle DRX a montré un nombre de réflexions de Bragg qui peuvent être indexées sur la base de la structure cubique de la magnétite. D'après les spectres on peut déduire que les nanoparticules sont bien cristallines, et la position et l'intensité relative des pics de diffraction correspondent bien aux données DRX standard pour la magnétite. Les pics 2θ à 35.5° , 57.3° , 62.9° sont attribués aux plans cristallins de la magnétite à (311), (511), et (440), respectivement. Les résultats de la diffraction des rayons X montrent clairement que les nanoparticules de magnétite formées par notre méthode de Co-précipitation sont de nature cristalline.

En outre les spectres confirment l'absence de formation d'autre structure au cours de synthèse. A travers ces résultats, on a décidé de réaliser l'élimination de jaune solide par le Fe_3O_4 produit à 30°C 2J de séchage parce qu'il contient les propriétés de catalyseur efficace.

IV.2 ELIMINATION DE JAUNE SOLIDE DANS UN SYSTÈME $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

Les trois principaux paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du système Fenton sont la concentration initiale en Fer (catalyseur), la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et en colorant et le pH de la solution. Ici nous exposons l'effet de la variation de ces paramètres sur l'élimination de jaune solide par la magnétite (Fe_3O_4) qu'on a préparé.

IV.2.1 Effet de pH

L'expérience de dégradation du jaune solide par procédé fenton a été réalisée à différents pH (2 à 8) pour une concentration de colorant de 40 mg.L^{-1} . Les résultats trouvés apparaissent sur la figure IV.8

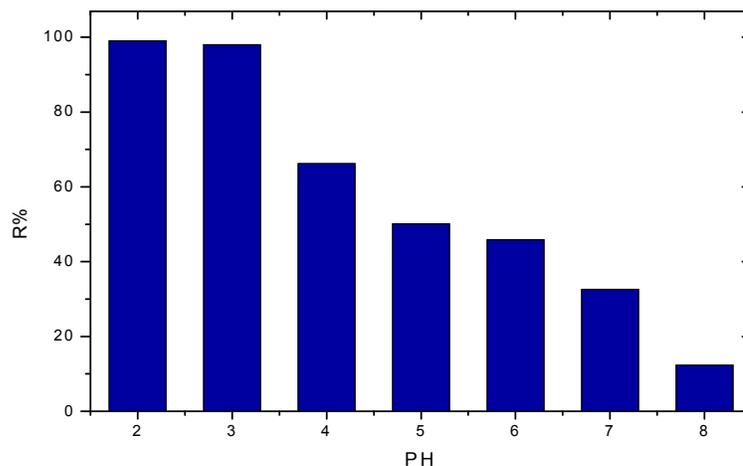


Figure IV-8 : Effet du pH sur la dégradation de jaune solide (Conditions opératoire : [jaune solide] $_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; 30 mg de Fe_3O_4 ; 200 μl de H_2O_2 [0.1M]; $t = 3 \text{ h}$, T ambiante)

Les résultats obtenus montrent que le rendement de dégradation est maximal à pH acide (99% à pH 2 et 98% à pH 3) mais il diminue progressivement à pH plus élevé tandis qu'au milieu basique il chute considérablement et atteint un pourcentage de 12.27%. On peut expliquer cette baisse par la faible dégradation au milieu basique et par la forte dégradation au milieu acide.

Ces résultats confirment que le procédé fenton présente un fonctionnement optimal pour les valeurs de pH très acide [1], pour le pH basique la faible dégradation enregistrée est expliquée par la mauvaise réactivité de H₂O₂ avec le fer (II), ce qui empêche la production des radicaux hydroxyles [76] parce que le H₂O₂ n'est pas stable en milieu alcalin et il se décompose immédiatement pour produire l'H₂O et l'O₂ selon la réaction [77] :



par contre en milieu acide et neutre il n'y a aucun doute sur le fait que la réduction du peroxyde d'hydrogène par les ions Fe²⁺ génère des radicaux hydroxyles qui détruisent les polluants organiques en réactions redox [76], au même temps, la surface protonée de l'oxyde de fer est favorable pour la formation de complexe jaune solide-catalyseur ce qui favorise la réaction [77].

IV.2.2 Etalonnage du jaune solide

En solution aqueuse, le jaune solide absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$) et d'après l'effet de pH déjà étudié, on déduit que le pH optimal de la réaction de dégradation de jaune solide par les nanoparticules de la magnétite est 2. Dans ce cas l'étalonnage de jaune solide était réalisé à ce pH.

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du jaune solide à des concentrations connues (5; 10 ; 20 ;30 ; 40 et50 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.9

Tableau IV.1 : Absorbances des solutions de jaune solide en fonction de leurs concentrations à PH 2

Concentration de jaune solide (mg.L-1)	Absorbance
5	0,082
10	0,163
20	0,310
30	0,470
40	0,627
50	0,780

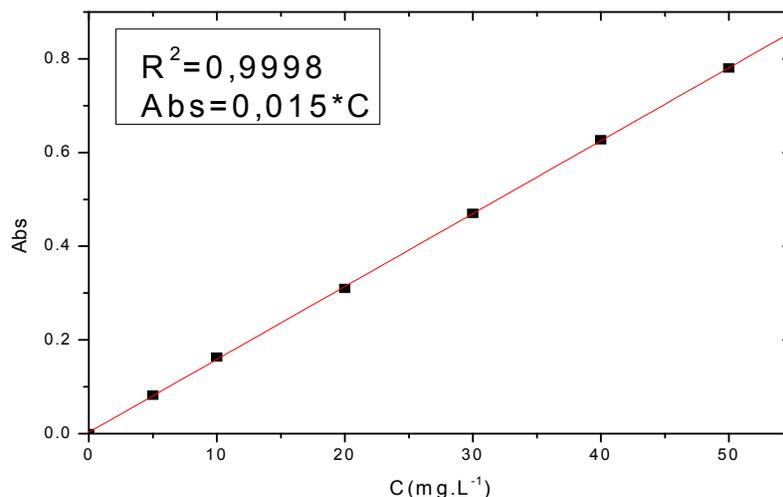


Figure IV-9 : Courbe d'étalonnage de jaune solide à pH 2

La courbe ci-dessus (figure IV.9) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration

$$A = \varepsilon.l.C$$

ε : coefficient d'extinction molaire (= 0.015 L.mg⁻¹ .cm⁻¹)

l : largeur de la cuvette (1cm)

C = concentration (mg.L⁻¹)

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

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

En faisant le rapport (a)/(b) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0$$

C/C_0 : représente la fraction du jaune solide non-dégradé

IV.2.3 Cinétique de dégradation de jaune solide

Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier la dégradation de jaune solide en fonction du temps dans le but de déterminer le temps optimal de la réaction. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.10

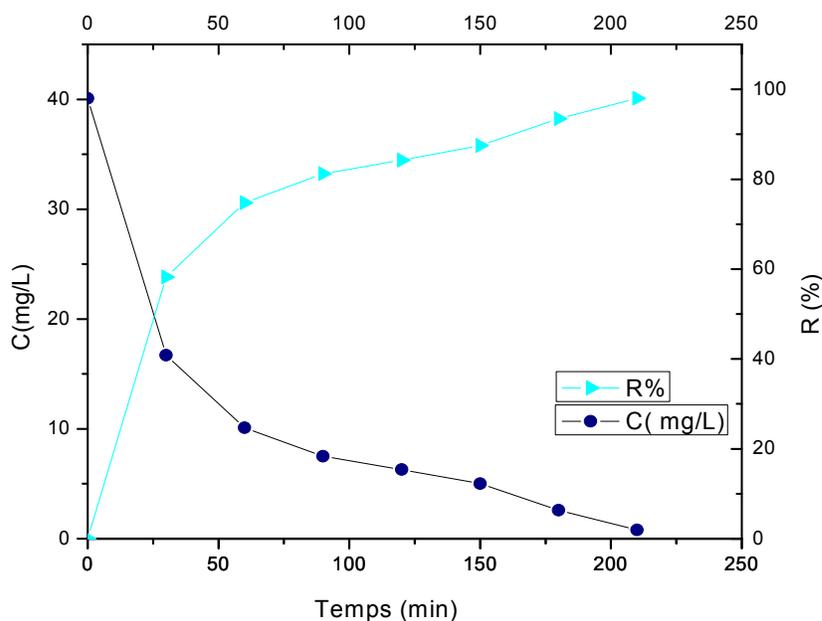


Figure IV-10 : Cinétique de dégradation de jaune solide en fonction du temps

(Conditions opératoire : $[\text{jaune solide}]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; 30 mg de Fe_3O_4 ; $\text{pH}=2$; 200 μl de H_2O_2 [0.1M]; T ambiante)

Les résultats représentés sur la figure précédente montrent que la concentration initiale de jaune solide diminue en fonction du temps. Cette diminution a été observée de façon significative dans les 30 premières minutes, où plus de 50% de colorant était éliminé ($C = 16.7$ à $t=30$ min), au-delà de ce temps la dégradation continue à s'évoluer mais d'une façon moins accélérée jusqu'à atteindre une valeur de concentration faible autour de 5 mg l^{-1} pour un temps de réaction supérieur ou égale à 150 min. Cette concentration résiduelle correspond à un rendement de 87% de dégradation. Ceci indique donc clairement que le jaune solide est éliminé majoritairement dans les 30 premières minutes. D'après cette étude, on peut conclure que la dégradation de jaune solide est influencée par le temps (plus la durée de la réaction augmente, plus la dégradation augmente).

CONCLUSION

Nos résultats montrent que le système Fenton réalisé avait des résultats très satisfaisant, les nanoparticules de Fe_3O_4 synthétisé ont montré une très bonne activité catalytique pour l'élimination du jaune solide.

D'après les essais réalisés, on peut ainsi conclure que le pH et le temps de la réaction influent directement sur le pourcentage d'élimination du colorant.

Conclusion générale

Cette étude, s'est inscrite dans le cadre du traitement des effluents aqueux par les procédés d'oxydation avancée. L'efficacité des POAs vis-à-vis de la dégradation des polluants résulte de la génération in situ d'espèces radicalaires très réactives, principalement les radicaux hydroxyles. Le procédé Fenton est parmi les POAs qui ont montré des résultats très satisfaisant sur une variété des polluants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur grande réactivité et de leur non sélectivité.

Ce travail de fin d'étude avait pour objectif la mise en œuvre d'un procédé Fenton en phase hétérogène par Les nanoparticules de Fe_3O_4 pour l'élimination d'un colorant organique notamment le jaune solide.

Dans notre travail expérimental réalisé, les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4) étaient préparées par la Co-précipitation de sulfate de fer FeSO_4 et de chlorure de fer FeCl_3 avec un rapport molaire de (2 :1) avec une base forte NaOH. Les nanoparticules formées étaient caractérisés au moyen d'une spectroscopie IR et DRX. Ces derniers ont montré que la nature cristalline des nanoparticules de la magnétite, la position et l'intensité relative des pics de la diffraction, ressemble aux données bibliographiques disponibles de la magnétite. Les nanoparticules ont ainsi montré les propriétés magnétiques et une séparation facile à l'aide d'un simple aimant.

Sur un autre stade, l'introduction des nanoparticules dans un système Fenton pour la dégradation du jaune solide dans une phase aqueuse a montré que les nanoparticules préparées ont une grande capacité catalytique.

Cette étude était portée sur des solutions aqueuses du jaune solide, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité de procédé tel que : le pH, le temps la de réaction. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité maximale du processus d'élimination de jaune solide a été constatée en milieu acide (pH =2) avec un rendement de 99% de dégradation avec seulement 30mg de catalyseur. Par ailleurs l'étude cinétique de la dégradation a montré que plus la durée augmente plus la dégradation aussi augmente ou le temps optimal pour atteindre l'équilibre au de-là de 150 min.

Perspectives

Comme perspectives de ce travail, nous pouvons citer que :

- L'ajout de H_2O_2 est nécessaire, la croissance de la concentration de H_2O_2 provoque une augmentation de la production des radicaux hydroxyles (OH°) ce qui favorise la réaction d'oxydation.
- L'étude de l'effet de la masse du catalyseur est nécessaire, car elle peut déterminer la masse optimale qui donne la meilleure élimination. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'excès de catalyseur provoque des réactions produisant des radicaux hydroxyles (OH°).
- L'impact de l'augmentation de la concentration initiale du colorant doit être ainsi étudié afin de voir la variation de la cinétique de la réaction de dégradation.
- L'objectif lointain de ce travail est d'améliorer la synthèse de Fe_3O_4 par le couplage avec d'autres matériaux comme le cuivre pour une meilleure activité.
- D'autres matériaux (oxydes minéraux) peuvent être ajoutés dans le mélange réactionnel afin d'améliorer la dégradation.
- L'oxydation par les nanoparticules magnétiques peut être ainsi couplée avec d'autres techniques d'oxydation avancée telles que l'ozonation, l'UV ou l'ultrason ce qui peut donner une dégradation très rapide.

Classification des colorants selon le domaine d'application :

- **Les colorants basiques ou cationiques :** ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.[11]
- **Les colorants acides ou anioniques :** ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) [78]
- **Les colorants développés ou azoïques insolubles :** cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques. [8]
- **Les colorants réactifs :** contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. [79]
- **Les Colorants métallifères :** sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :
 - à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
 - ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides. [11]
- **Les colorants à mordant :** Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile la plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées [80].
- **Les colorants de cuve :** sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosique. [6]

- **Les colorants dispersés :** sont des colorants non ioniques pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont appliqués sur des fibres hydrophobes synthétiques sous forme d'une poudre dispersée dans le bain de teinture. Ces colorants ont été développés à l'origine pour la teinture de l'acétate de cellulose mais maintenant ils sont utilisés pour teindre le nylon, le triacétate de cellulose et les fibres acryliques. [3]
- **Les colorants au sulfureux :** Ces colorants sont appliqués aux fibres de cellulose de la même manière que les colorant de cuve, en milieu alcalin et en présence réducteurs . Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne. [3]

- [1] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat, université de Marne la Vallée, 2008.
- [2] A. Arzour et K. Belbacha, « Le risque toxicologique des colorants alimentaires », Mémoire de master, université des Frères Mentouri Constantine, 2014.
- [3] B. Zohra, « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif », Thèse de doctorat, université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem, 2018.
- [4] A. Choumane et W. Mahsar, « Etude de l'élimination de la rhodamine b par adsorption sur la bentonite brute et traitée », Mémoire de master, université Dr. Moulay Tahar-Saida-, 2014.
- [5] M. Benomar et S. Taibi, « Contribution à l'étude d'adsorption d'un colorant anionique « Indigo Carmine » », université de Saïda Dr Moulay Tahar, 2017.
- [6] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, « Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods », *Rev. Sci. Eau*, vol. 24, p. 209-238, janv. 2011.
- [7] B. Akila, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2011.
- [8] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, université Côte d'Azur (ComUE), 2016.
- [9] Ventura-Camargo B. de C. et Marin-Morales M. A., « Azo Dyes: Characterization and Toxicity-A Review », *Text. Light Ind. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 2, p. 85-103, avr. 2013.
- [10] S. Saaidia, « Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage », Thèse de doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [11] F. Z. Saidi, « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. », Thèse de magister, université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen -, 2014.
- [12] D. R. Merouani, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat, Lille 1, 2011.
- [13] N. BOUCHERIT, « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme », Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2016.
- [14] N. Lamri, « Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », Thèse de magister, université Mentouri De Constantine, 2010.
- [15] F. Larbi, « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles », Thèse de magister, université D'oran Es-Senia, 2007.

- [16] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat, université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [17] S. Aliouche, « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », Thèse de magister, université Mentouri – Constantine, 2007.
- [18] M. Amourache-Benazzouz, « Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. », Thèse de doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [19] N. Nait Merzoug, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques », Thèse de magister, université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [20] « Journal Officiel De La République Algérienne N° 26 », Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, du 20 Rabie El Aouel 1427, avr. 19, 2006.
- [21] C. Grégorio et B. Pierre-Marie, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ». Presses univ. Franche-Comté, 2007.
- [22] A. Narcisse, B. Soro, D. Moussa, D. Kouadio, N. Kossonou Roland, et T. Sory, « Adsorption of methyl orange on activatedcarbons in aqueous solutions : influence of activatingchemical agent concentration », vol. 14, p. 322 -331, nov. 2018.
- [23] G. McKay, G. Ramprasad, et P. Mowli, « Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials », *Water Res.*, vol. 21, n° 3, p. 375-377, mars 1987.
- [24] D. Salmi et K. Slimani, « Application de l'électroflottation électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS », Mémoire de master, université A.Mira-Bejaia, 2014.
- [25] M. Brigitte, « Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procède fenton en utilisant la laterite », Mémoire de master, Institut International D'ingénierie - Burkina Faso, 2013.
- [26] Y. M. Slokar et A. Majcen Le Marechal, « Methods of decoloration of textile wastewaters », *Dyes Pigments*, vol. 37, n° 4, p. 335-356, mai 1998.
- [27] S. Dalhatou, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2014.
- [28] E. Torres, I. Bustos-Jaimes, et S. Le Borgne, « Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, n° 1, p. 1-15, oct. 2003.

- [29] W. Ouari, « Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée », Mémoire de master, université de Tlemcen, 2017.
- [30] C. Manole Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique », Thèse de doctorat, Toulouse, INPT, 2007.
- [31] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.*, vol. 22, n° 4, p. 535-564, 2009.
- [32] F. Zaviska, « Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. », Thèse de doctorat, université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, 2011.
- [33] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, G. Madzivire, et L. F. Petrik, « A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 225, n° 9, p. 2102, août 2014.
- [34] S. Trabelsi, « Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" », Thèse de doctorat, université Paris-Est, 2011.
- [35] I. Hamida, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu) », Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2014.
- [36] M. A. Oturan et J.-J. Aaron, « Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 23, p. 2577-2641, déc. 2014.
- [37] F. Wang, D. W. Smith, et M. G. El-Din, « Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review », *J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 2, n° 6, p. 413-427, nov. 2003.
- [38] H. Zazou, « Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat, université Paris-Est ; Université Ibn Zohr (Agadir), 2015.
- [39] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) », Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [40] J. C. Simon, B. Dauby, et S. Nonet, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », *Rev. Sci. Isilf*, n° 22, p. 25, 2008.
- [41] S. FASSI, « Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et

- sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, université Constantine 1, 2014.
- [42] B. Boye, M. MorièmeDieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 557, P. 135-146, Oct. 2003.
- [43] « Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: Mineralization pathway and toxicity evolution », *Chemosphere*, vol. 117, p. 644-651, déc. 2014.
- [44] E. Weiss-Hortala, « Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore : Application à la dépollution d'effluents aqueux. », Thèse de doctorat, université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006.
- [45] G. López-Cueto, M. Ostra, C. Ubide, et J. Zuriarrain, « Fenton's reagent for kinetic determinations », *Anal. Chim. Acta*, vol. 515, no 1, p. 109-116, juill. 2004.
- [46] P. V. Nidheesh, « Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 51, p. 40552-40577, mai 2015.
- [47] B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, et V. K. Sharma, « Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, n° 3, p. 947-967, sept. 2018.
- [48] H. I. Hamoud, « Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton », Thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.
- [49] F. A. Velichkova, « Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques », Thèse de doctorat, université De Toulouse, 2014.
- [50] W. Li, « Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées : application à la magnétite », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [51] S. Horikoshi et N. Serpone, « Introduction to Nanoparticles », *Microwaves in Nanoparticle*, Éd: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 1-24.
- [52] S. Meillon, « Etude des nouvelles propriétés de la magnétite et de l'hématite après transformation par irradiation et par mecano-synthèse », Thèse de doctorat, Paris 11, 1996.
- [53] S. Ardo, « Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II) / O₂ », Thèse de doctorat, Paris 6, 2014.
- [54] « Resistance Is Useful: Magnetite Nanowires with Sharp Insulating Transition », *Resou.*, 2019. .
- [55] C. Ostiguy et Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, *Les nanoparticules de synthèse connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST: rapport*. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, 2010.

- [56] P. Khanna, A. Kaur, et D. Goyal, « Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications », *J. Microbiol. Methods*, vol. 163, p. 105656, août 2019.
- [57] A. G. Roca, M. P. Morales, et C. J. Serna, « Synthesis of Monodispersed Magnetite Particles From Different Organometallic Precursors », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, n° 10, p. 3025-3029, oct. 2006.
- [58] M. Campanini *et al.*, « Lorentz microscopy sheds light on the role of dipolar interactions in magnetic hyperthermia », *Nanoscale*, vol. 7, n° 17, p. 7717-7725, avr. 2015.
- [59] A. Sobczak-Kupiecet *al.*, « Magnetic nanomaterials and sensors for biological detection », *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.*, vol. 12, n° 8, p. 2459-2473, nov. 2016.
- [60] J. A. Lopez, F. González, F. A. Bonilla, G. Zambrano, et M. E. Gómez, « Synthesis and characterization of Fe₃O₄magnetic nanofluid », *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, p.60-66, juin 2010.
- [61] V. Chaudhary et R. Chaudhary, « Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications », *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnolog*, vol 28 p. 153–183. 2018.
- [62] S. Sharma, A. Verma, A. Nadda, et H. Kamyab, « Magnetic Nano-Composites and their Industrial Applications », *Nano Hybrids Compos.*, vol. 20, p. 149-172, avr. 2018.
- [63] G. Thomas, « Nanoparticules de magnétite fonctionnalisées pour l'imagerie bimodale IRM/TEP », Thèse de doctorat, université de Bourgogne, 2015.
- [64] P. L. Hariani, M. Faizal, R. Ridwan, M. Marsi, et D. Setiabudidaya, « Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye », *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 4, n° 3, Art. n° 3, juin 2013.
- [65] A.-H. Lu, E. L. Salabas, et F. Schüth, « Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, n° 8, p. 1222-1244, 2007.
- [66] H. Zhan, Y. Bian, Q. Yuan, B. Ren, A. Hursthouse, et G. Zhu, « Preparation and Potential Applications of Super Paramagnetic Nano-Fe₃O₄ », *Processes*, vol. 6, n° 4, Art. n° 4, avr. 2018.
- [67] L. Blaney, « Magnetite (Fe₃O₄) Properties, synthesis and applications », *Lehigh Rev.*, vol. 15, p. 33-81, janv. 2007.
- [68] C. J. Eid, « Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2010.
- [69] M. Azri et Z. Djillali, « Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène », *Rev. Energ. Renouvelables*, vol. 16, p. 11-22, janv. 2013.

- [70] T. Puzyn et A. Mostrag, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention: Environmental and Analytical Update*. BoD – Books on Demand, 2012.
- [71] E. Brillas, I. Sirés, et M. A. Oturan, « Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 109, n° 12, p. 6570-6631, déc. 2009.
- [72] L. C. Overah, C. M. Iwegbue, J. O. Babalola, et B. S. Martincigh, « Fabrication and characterisation of a Fe₃O₄/Raphia farinifera nanocomposite for application in heavy metal adsorption », *Environ. Technol. Innov.*, vol. 13, p. 11-29, févr. 2019.
- [73] W. M. Daoush, « Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications », vol.5, n°3 *J. Nanomedicine Res.*, avr. 2017.
- [74] A. Yusoff, M. N. Salimi, et M. Jamlos, « Synthesis of Superparamagnetic Hydroxyapatite Core-Shell Nanostructure by a Rapid Sol-Gel Route », *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 15, p. 121-126, nov. 2017.
- [75] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, et X. Deng, « Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and their Magnetic Properties », *Procedia Eng.*, vol. 27, p. 632-637, janv. 2012.
- [76] V. Flotron, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduares », Thèse de doctorat, INAPG (AgroParisTech), 2004.
- [77] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, et G. Jiang, « Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds », *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, n° 1, p. 560-566, août 2009.
- [78] R. S. Zakaria, « Elimination d'un polluant organique par photo dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène », Mémoire de magister, université mentouri de constantine, 2010.
- [79] H. Chenini, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «OrangeG» en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine, 2013.
- [80] S. Guergour, « Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton », université Ferhat Abbas-Setif-1, 2014.

Résumé

Le présent travail porte sur la dégradation d'un colorant azoïque « Jaune Solide » par la réaction Fenton en phase hétérogène en utilisant (Fe_3O_4). La préparation des nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4) a été réalisée par Co-précipitation en solution aqueuse en utilisant 1M de $FeSO_4$ et 0.5M de $FeCl_3$ avec l'agent de précipitation (NaOH). La caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X (DRX) montrent que notre catalyseur est identique à la structure cubique de la magnétite.

L'élimination du colorant jaune solide dans le système ($Fe_3O_4 - H_2O_2$) est plus efficace, par l'optimisation des différents paramètres expérimentaux. Les résultats ont montré qu'environ 99% de jaune solide à 40 mg /L était éliminé en 150 min sous pH 2, avec seulement 30mg de Fe_3O_4 et 0.1M de H_2O_2 .

Mots-clés : Procédé d'oxydation avancée (POAs);Fenton ;colorant ; jaune solide ; Fe_3O_4

Abstract

This work focuses on the degradation of "Solid Yellow" azo dye by the Fenton reaction in heterogeneous phase using (Fe_3O_4). The preparation of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) was carried out by co-precipitation in aqueous solution using 1M of $FeSO_4$ and 0.5M of $FeCl_3$ with the precipitating agent (NaOH). The characterization by infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD) showed that our catalyst is identical to the cubic structure of magnetite.

The elimination of solid yellow dye in the system ($Fe_3O_4 - H_2O_2$) is more efficient, by the optimization of the different experimental parameters. Results have shown that approximately 99% of solid yellow at 40 mg /L were removed in 150 min at pH 2. Using 30mg of Fe_3O_4 and 0.1M of H_2O_2 .

Keywords: Advanced oxidation process (POAs); Fenton; dye; solid yellow; Fe_3O_4

المخلص

يركز هذا العمل على تحلل صبغة الأزو "الصفراء الصلبة" بواسطة تفاعل فنتون في الطور الغير المتجانس باستخدام (Fe_3O_4). تم تحضير جزيئات المغنتيت النانوية (Fe_3O_4) بواسطة الترسيب المشترك في المحلول المائي 1مول باستخدام $FeSO_4$ و0.5 مول $FeCl_3$ مع عامل الترسيب (NaOH). يوضح التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) و الأشعة السينية (DRX) أن المحفز الخاص بنا مطابق للهيكل المكعب للمغنتيت .

يعتبر التخلص من الصبغة الصفراء الصلبة في النظام ($Fe_3O_4 - H_2O_2$) أكثر كفاءة من خلال تغيير المعلمات التجريبية . أظهرت النتائج أن 99 ٪ من اللون الأصفر الصلب عند 40مغ / ل تمت إزالته في 150 دقيقة عند درجة 2. مع 30مغ من الحموضة Fe_3O_4 و 0.1 مول من H_2O_2 .

الكلمات المفتاحية : عمليات الأكسدة (POAs) ، فنتون ، الصبغة ، الأصفر الصلب ، Fe_3O_4