

# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

## Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales  
& de Génie des Procédés (BIOGEP)

Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER)



### PROJET DE FIN D'ETUDES POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME :

**Traitement d'effluent issu de l'industrie du textile  
par photocatalyse homogène**

**Réalisé par : KHALFA Mohammed Sofiane**

Soutenance le : 27/06/2012 devant le jury composé de :

<b>Mme N.ABDI</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>	<b>Présidente</b>
<b>Mr H.Grib</b>	<b>Maître de conférences à l'ENP</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr N.Mameri</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>	<b>Promoteur</b>
<b>Mme S.Chergui</b>	<b>Maître de recherche au CDER</b>	<b>Co-promotrice</b>

**PROMOTION 2012**

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du Centre de Développement des Energies Renouvelables d'Alger (CDER) en accord avec le Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et de Génie des Procédés (BIOGEP), à l'Ecole Nationale Polytechnique, je tiens donc à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la naissance de ce mémoire.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Mameri, mon promoteur, que je considère aussi comme quelqu'un de très humaniste et chaleureux, et dont les qualités scientifiques et pédagogiques sont indiscutables.

Je remercie aussi Madame Chergui-Bouafia, ma co-promotrice, qui a accepté de m'encadrer et m'aider à mener ce projet à terme malgré son emploi du temps très chargé.

Un remerciement tout particulier doit être adressé à Madame Djouder qui m'a minutieusement suivi dans chaque étape de mon travail et dont le soutien tant sur le plan moral que scientifique a été très utile.

Je tiens aussi à témoigner ma profonde reconnaissance à Mme Abdi pour avoir accepté de présider mon jury et Mr Grib pour avoir accepté d'examiner mon travail, mais aussi pour leur gentillesse incomparable ainsi que l'excellent enseignement qu'ils m'ont dispensé.

Je remercie ma famille, sans qui je n'aurais jamais été là et spécialement ma mère qui a toujours été présente, et n'a jamais hésité une seule fois à se sacrifier pour moi.

Enfin, je remercie mes amis et mes proches, qui ont toujours été là au moment opportun, et mention spéciale à 'La loose' et ses membres dont la découverte fut pour moi, un des meilleurs événements de l'année.

# SOMMAIRE

Introduction .....	1
I.1 Les effluents textiles .....	3
I.2 Généralités sur les colorants .....	5
I.2.1 Introduction .....	5
I.2.2 Classification des colorants .....	7
I.2.2.1 Classification chimique .....	7
I.2.2.2 Classification tinctoriale .....	10
I.2.3 Impacts environnementaux et toxicité.....	11
I.2.3.1 Toxicité.....	11
I.2.3.2 Impacts et dangers environnementaux.....	12
I.2.4 Législation environnementale .....	13
I.2.5 Élimination des colorants .....	14
I.2.5.1 Procédés classiques.....	14
I.2.5.2 Procédés photochimiques .....	15
I.3 Procédés d'oxydation avancée .....	16
I.3.1 Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles .....	17
I.3.1.1 Arrachement d'un atome d'hydrogène .....	17
I.3.1.2 Addition sur une double liaison.....	18
I.3.1.3 Transfert d'électrons.....	18
I.3.2 Production des radicaux HO· « Procédés d'oxydation avancée » .....	19
I.3.3 Réactif de Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ).....	20
I.3.4 Procédé Photo-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /hν) .....	21
I.3.5 Autres POA .....	23
I.3.5.1 Photocatalyse hétérogène à semi conducteurs (TiO <sub>2</sub> ).....	23
I.3.5.2 Electrochimie directe .....	24
I.3.5.3 Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton .....	25
I.4 Technologies solaires pour le traitement de l'eau.....	25

I.4.1 Collecteurs à concentration .....	26
I.4.2 Collecteurs à non-concentration.....	27
I.4.3 Compound parabolic collectors.....	28
II.1 Produits chimiques utilisés .....	31
II.2 Réacteur pilote CPC .....	32
II.3 Techniques d'analyse utilisées .....	34
III.1 Étude préliminaire : Photolyse directe du colorant BB41 .....	37
III.2 Étude de l'oxydation du colorant BB41 par le procédé photo-Fenton.....	38
III.2.1. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur les performances du procédé .....	38
III.2.2 Effet de la concentration de Fe <sup>3+</sup> .....	42
III.2.3 Effet de la concentration initiale du BB41 .....	45
III.2.4 Effet des rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>3+</sup> ] et [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[BB41] .....	48
III.3 Étude de la minéralisation du BB41 : Estimation de la demande chimique en oxygène. 50	
III.4 Étude comparative entre le procédé photo-Fenton à l'échelle laboratoire et le procédé helio-photo-Fenton (Technologie solaire).....	51
Cependant, comme les surfaces d'exposition au rayonnements sont différentes pour les deux réacteurs ainsi que les conditions opératoire, cette comparaison n'est pas très pertinente.....	53
III.5 Suivi de la température.....	54
Conclusion et perspectives .....	55
Bibliographie.....	57
Annexe : .....	60

# Liste des Tableaux

Tableau 1: Activités de l'industrie textile et leurs effluents générés. ....	4
Tableau 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	7
Tableau 3: Valeurs limites des rejets textiles en Algérie .....	13
Tableau 4 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles. ....	14
Tableau 6 : Produits chimiques utilisés.....	31
Tableau 7 : Caractéristiques du BB41.....	32
Tableau 8 : Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la cinétique de décoloration du colorant de concentration initiale 0,2mM et $[Fe^{3+}] = 0,2mM$ .....	41
Tableau 11 : Influence des rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et $R' = [H_2O_2]/[BB41]$ sur la cinétique de décoloration du colorant. ....	49

# Table des Figures

Figure 1: Colorant azoïque Acide rouge 27 .....	8
Figure 2: Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine.....	8
Figure 3: Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre .....	9
Figure 4: Classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et leurs domaines d'application.....	17
Figure 5: Présentation des principaux procédés d'oxydation avancée [Sarria, 2003]. .....	19
Figure 6: Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton.....	22
Figure 7: Schéma de principe des réactions prenant place à la surface d'une particule de semi-conducteur (TiO <sub>2</sub> ) irradiée [Sarria, 2003] .....	24
Figure 8: PTC doté d'un système de suivi du soleil à deux axes. ....	27
Figure 9: Collecteur à non-concentration de type cascade.....	28
Figure 10: Schéma des réflecteurs du CP suivant différents angles d'incidences du rayonnement. ....	29
Figure 11: Modèle de Compound parabolic collector.....	29
Figure 12: Réacteur CPC pilote utilisé lors des manipulations au CDER. ....	33
Figure 13: Schématisation d'un CPC. ....	33
Figure 14: Composants électriques du CPC.....	34
Figure 15: Photolyse directe du colorant BB41 ([BB41] <sub>0</sub> =0,1mM). ....	37
Figure 16 : Evolution du rapport de concentration [BB41]/[BB41] <sub>0</sub> pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation ([BB41] <sub>0</sub> =0,2mM, [Fe <sup>3+</sup> ]=0,2mM).....	38
Figure 17 : Approche cinétique pour le paramètre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	40
Figure 18 : Évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration du BB41 en fonction de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène .....	42
Figure 19 : Evolution du rapport de concentration [BB41]/[BB41] <sub>0</sub> lors de la décoloration photo-Fenton avec [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8mM.....	43

Figure 20 : Approche cinétique pour la variation de la concentration du fer ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{mM}$ et $[\text{BB41}]=0,2\text{mM}$ ).....	43
Figure 21 : Évolution de la constante cinétique apparente en fonction de la concentration du fer initiale. ....	45
Figure 22 : Évolution du rapport $[\text{BB41}]/[\text{BB41}]_0$ durant l'étude paramétrique de la concentration initiale du colorant ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ ).....	46
Figure 23 : Approche cinétique pour l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ ).....	46
Figure 24 : Évolution de la constante apparente lors de l'étude du paramètre $[\text{BB41}]$ . ....	48
Figure 25 : Évolution du rapport des concentrations $[\text{BB41}]/[\text{BB41}]_0$ pour des valeurs de $R=10$ et $R'=40$ en fonction du temps d'irradiation. ....	50
Figure 26 : Évolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation. ....	51
Figure 27 : Cinétique de décoloration du BB41 par les procédés photo-Fenton et héliophoto-Fenton (solaire) ( $[\text{BB41}]=0,2\text{mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=2\text{mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ , $\text{pH}=3$ ) .....	52
Figure 28 : Approche cinétique des deux essais comparatifs, photo-Fenton et héliophoto-Fenton ( $[\text{BB41}]=0,2\text{mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=2\text{mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ , $\text{pH}=3$ ).....	52
Figure 29 : Evolution de la température du BB41 au cours du traitement sur unité pilote CPC ( $[\text{BB41}]=0,2\text{mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=2\text{mM}$ , $\text{pH}=3$ ).....	54

# Liste des abréviations

BB41 : Basic Blue 41.

CB : Bande de conductance.

C.I : Colour index.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MES : Matières en suspension.

MO : Matière organique.

pH : Potentiel hydrogène.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

UV : Ultraviolet.

VB : Bande de valence.



# INTRODUCTION

# Introduction

---

L'eau est l'élément essentiel à la survie de tout être vivant, cependant l'homme avec ses innombrables activités-essentiellement industrielles- en consomme sans limites, ce qui a mené à la détérioration de la moitié des réserves d'eau douce planétaire. Il en résulte alors un besoin impérieux de sauvegarder cette richesse à la valeur inestimable.

Parmi ces activités industrielles à l'influence plus ou moins néfaste sur l'eau, on cite celle du textile qui en épuise une quantité assez colossale, spécialement le domaine de la tannerie qui regroupe les secteurs de teinture, finissage et impression du textile. Ces activités donc génèrent des effluents pollués très fortement chargés en colorants.

Ces colorants constituent une des plus grandes parties des polluants organiques à effet négatif sur l'environnement, ainsi pas moins de 700.000 tonnes sont produites annuellement et il existe 100.000 types de colorants sur le marché mondial. Les colorants azoïques très utilisés dans le domaine du textile représentent la moitié de cette quantité. Environ 1 à 20% de la production mondiale est rejetée dans les effluents ce qui équivaut à une masse colossale qui se chiffre en tonnes. Ces colorants sont dotés de plusieurs paramètres dont une forte coloration, de très grandes variations de pH et une demande chimique en oxygène (DCO) assez élevée, et donc leur rejet à l'état brut dans la nature engendrerait des risques provoquant le phénomène d'eutrophisation, la perturbation de l'équilibre des écosystèmes aquatiques ainsi que les transformations biochimique et chimique de ces mêmes colorants.

Comme les standards internationaux de protection de l'environnement deviennent de plus en plus stricts, la décoloration des effluents colorés a reçu ces dernières années une attention croissante et différentes voies de traitement ont vu le jour. Les méthodes biologiques très démocratisées et efficaces contre les effluents urbains à haute biodégradabilité, sont ici peu efficaces compte tenu du fait que les effluents colorés sont hautement bio-récalcitrants cependant une dégradation en anaérobiose peut avoir un petit effet même si la minéralisation complète n'est pas assurée, et dans ce cas si le colorant est azoïque, il y a formation d'amines qui peuvent être traitées ultérieurement en aérobiose.

En plus de cela, il existe des méthodes exclusivement chimiques qui reposent sur la réaction d'oxydation telles que la chloration et l'ozonation qui sont assez efficaces sur certains

## Introduction

colorants, cependant elles sont peu utilisées à cause de la génération de dérivés chlorés cancérogènes pour la chloration ainsi que les coûts élevés d'équipement et de fonctionnement assez rebutants.

Et donc, il a été impératif de développer de nouvelles techniques d'avant-garde plus efficaces et moins contraignantes que celles citées antérieurement, et c'est dans cette optique que les chercheurs spécialistes dans le domaine de l'oxydation élaborèrent les « Procédés d'oxydation avancée » communément appelés POA, ces derniers ont donné des résultats assez concluants concernant la décoloration des effluents. Le principe des POA repose sur l'association d'une source de lumière UV et/ou un catalyseur comme le  $\text{Fe}^{2+}$  à un oxydant fort qui est souvent l' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le but de produire des radicaux à très fort potentiel d'oxydation qui dans notre cas, sont les  $\text{HO}\cdot$ , en effet ces derniers ont le pouvoir d'oxyder une large gamme de produits organiques assez rapidement et bénéficient aussi d'une non-sélectivité très intéressante. Ainsi quelle que soit la variante du POA (catalyse homogène par les procédés Fenton ou photo-Fenton, catalyse hétérogène, tel que  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), l'aptitude à dégrader une large gamme de composés organiques est toujours présente. En plus de cela, la pollution est totalement détruite et non pas transférée vers une autre phase comme avec les autres types de procédés.

Notre étude se focalisera sur une variante des POA qui est le procédé de photocatalyse homogène autrement appelé photo-Fenton. Ainsi durant la première partie de ce travail, seront détaillées quelques notions théoriques de base relatives aux colorants et aux POA, suivront après l'aspect pratique, et cela par la présentation du matériel et produits utilisés ainsi que les techniques d'analyse et ensuite une optimisation des différents paramètres régissant le procédé photo-Fenton et enfin une conclusion synthétisant tout le contenu de ce projet ainsi que les résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## PARTIE

## THÉORIQUE

## I.1 Les effluents textiles

Avec les besoins économiques et l'explosion de l'industrie dans pratiquement tous les domaines, la consommation en ressources naturelles et énergétique a atteint des proportions dépassant l'entendement, et parmi ces innombrables ressources, l'eau est sans doute celle qui est la plus abondante et par conséquent la plus utilisée et spécialement dans l'industrie du textile qui en consomme une quantité non négligeable ayant comme conséquence la production de milliers de tonnes d'effluents générant une pollution importante en eaux résiduaires.

Selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des industries de textile, on consommerait en Algérie pas moins de 4012 tonnes de pigments et colorants annuellement et la consommation de produits chimiques auxiliaires avoisinerait les 16356 tonnes par an. L'alimentation en eau des unités de textile se fait à partir des réseaux de distribution publics avec un total de 480700 m<sup>3</sup>/an et à partir de puits de forage avec un total de 763000 m<sup>3</sup> /an [CAR/PP 2002].

Les principaux paramètres régissant ces effluents et pouvant causer un problème de pollution sont : Des concentrations élevées en DBO, DCO et MES et des toxicités et conductivités importantes. Ces quantités varient largement d'un effluent à un autre à cause du large spectre de colorants de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

Il existe plusieurs activités relatives à l'industrie textile, on en cite ce qui suit :

- La préparation de la laine qui suit les étapes de délainage, lavage, séchage, cadrage et enfin peignage avant de procéder à la filature.
- La filature du coton, du lin, de la laine et des fibres synthétiques.
- Le tissage autrement appelé tricotage ou bien technique des non-tissés.
- L'ennoblissement qui est l'opération finale qui comprend le blanchissement, la teinture et l'impression et bien d'autres. ;La dernière étape (ennoblissement) est celle qui consomme le plus d'eau et dont le rejet est le plus important, notamment en ce qui concerne les colorants, solvants, apprêts et produits de fabrication des fibres.

Le tableau qui suit résume succinctement les différentes activités d'une industrie textile ainsi que l'effluent généré.

*Tableau 1: Activités de l'industrie textile et leurs effluents générés.*

ACTIVITE	REJETS ASSOCIES
Préparation de la laine	Rejets liquides fortement chargés en MES & MO
Filature	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine).</li> <li>• Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières.</li> </ul>
Tissage/ Tricotage	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de poussière.</li> <li>• Présence d'argents d'encollage.</li> </ul> <p>mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante.</p>
<p>Ennoblement :</p> <p>* Prétraitement (désencollage, débouillissage, mercerisage)</p> <p>* Le blanchissement</p> <p>* Teinture</p>	<p>* Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires.</p> <p>Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement. 7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.</p> <p>* Eaux de blanchissement (présence d'organochlorés)</p> <p>69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.</p> <p>* Essentiellement constitués d'eau, de</p>

* Impression	colorants non fixés. 12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.
* Apprêts chimiques	* Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentration plus importante), lissant, adjuvant (fixation des colorants), épaisissant (pour éviter le coulage de la couleur). 10% du volume des effluents lié à l'ennoblissement.  *Eaux de vidange et de nettoyage des machines. 2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Rejets gazeux.

## I.2 Généralités sur les colorants

### I.2.1 Introduction

L'industrie du colorant a connu ses prémices à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle avec la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et la « fuchsine » par Verguin en 1858, suivra alors l'élaboration de nombreux autres colorants qui sont actuellement approximativement au nombre de 10.000. Ce nombre astronomique a engendré un besoin impératif de classer ces colorants selon un système de classification défini, ce dernier porte le nom d'index de couleur noté C.I (color index en anglais). Dans ce système, chaque colorant disponible dans le commerce est classé selon son nom de l'index de couleur (C.I.), en plus de cela ses principales caractéristiques y sont citées, ces dernières sont : sa formule chimique, sa couleur et nuance, sa résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et aux différents agents chimiques et enfin ses principaux domaines d'utilisation.

Ces matières colorantes absorbent les rayonnements lumineux dans le spectre du visible (380 à 750nm). L'absorption sélective de l'énergie par certains groupes d'atomes nommés chromophores mène à la transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, la molécule colorante est appelée chromogène et est formée par l'arrangement complet d'atomes donnant naissance à la couleur observée, plus l'aptitude d'un chromophore à donner un électron est grande, plus l'intensité de la couleur sera prononcée (Les groupes chromophores sont classés dans le tableau 2).

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  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  $\pi$ . La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [Zhenwang *et al.* 2000].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau suivant :



**Tableau 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

## 1.2.2 Classification des colorants

Il existe différents paramètres permettant de classer les colorants, cela va de leurs structures chimiques à leurs domaines d'application vis-à-vis des substrats (textile, papier, cuir, etc...).

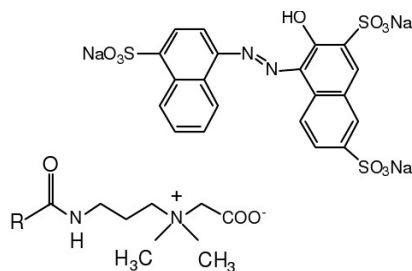
### 1.2.2.1 Classification chimique

La classification chimique dépend essentiellement du groupe chromophore (cité dans le tableau 2).

#### a) Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N qui a été découvert par Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Ces réactions offrent un grand nombre de possibilités de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte

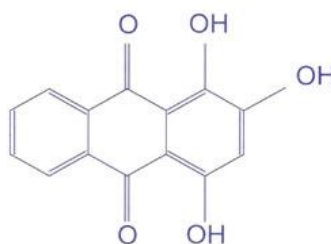
plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants [Bauer *et al.* 2001].



**Figure 1: Colorant azoïque Acide rouge 27**

*b) Colorants anthraquinoniques :*

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'anthraquinone qui présente le chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène.

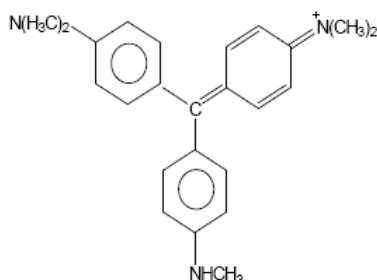


**Figure 2: Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine**

*c) Colorants de triphénylméthane :*

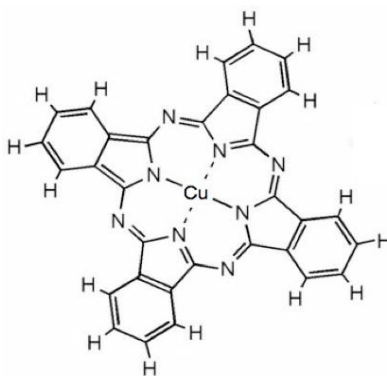
Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration

intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.



d) Colorants phtalocyanines :

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.



**Figure 3: Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre**

e) Colorants indigoïdes :

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

f) Colorants au soufre :

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium

peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée in situ par un courant d'air.

### 1.2.2.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale repose sur la deuxième partie du tableau ? et informe sur la nature du groupe auxochrome et donc détermine le type de liaison colorant-substrat.

#### *a) Colorants acides ou anioniques :*

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques.

#### *b) Colorants basiques ou cationiques :*

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

#### *c) Colorants de cuve :*

Sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

#### *d) Colorants à complexe métallique :*

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée,

avant la teinture, la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

*e) Colorants réactifs :*

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. 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.

*f) Colorants développés ou azoïques insolubles :*

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

### **I.2.3 Impacts environnementaux et toxicité**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Cependant, il s'est avéré qu'ils sont assez nocifs à l'environnement et peuvent présenter un certain danger qui n'est pas à négliger.

#### **I.2.3.1 Toxicité**

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [IARC, 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger, 1987]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé aminocancérigène [IARC, 1982 ; EPA, 1998].

Il a été ainsi établi qu'un métabolite issu de la dégradation du colorant « Bleu direct 14 », qui est un colorant azoïque, par une bactérie de la peau humaine était concérigène [Platzek *et*

*al.* 1999] et que 13 colorants dérivés du diazobenzène possèdent une activité antifongique [Oros *et al.*, 2001]. Une étude effectuée sur la DL50 de différentes classes de colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [Zollinger, 1987]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [EPA, 1998].

La toxicité des azoïques n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [Rehn, 1895]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993 ; Tsuda *et al.*, 2000 ; EPA, 1998]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

### **I.2.3.2 Impacts et dangers environnementaux**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau.

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. Willmott *et al.* (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5 mg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [Ahmed *et al.*, 1992].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents des industries textiles [Walsh *et al.*, 1980].
- la fuchsine inhibe l'activité vitale des algues pour une concentration de 1 mg/L et des petits crustacés pour une concentration 20 mg/L. Dans le cas du bleu de méthylène, ces concentrations sont 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [Meink *et al.*, 1977] .

### I.2.4 Législation environnementale

L'Algérie instaure petit à petit une réglementation de plus en plus stricte à l'égard des rejets résiduaux en général et des rejets textiles en particulier. L'Algérie opte pour la réglementation **06-141** en ce qui concerne les rejets d'effluents textiles. Le tableau 3 présente les limites à ne pas dépasser pour différents paramètres.

*Tableau 3: Valeurs limites des rejets textiles en Algérie*

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES POUR LES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/l	150	200
DCO	mg/l	250	300
Matière décantée	mg/l	0.4	0.5
Matière non dissoute	mg/l	30	40
Oxydabilité	mg/l	100	120
Permanganate	mg/l	20	25

## I.2.5 Élimination des colorants

Le traitement des colorants se fait à l'aide de deux types de procédés, les premiers étant les procédés classiques très utilisés dans différentes filières du traitement des eaux et assez démocratisés mais dont les limites d'efficacité s'avèrent être assez contraignantes dans le domaine des colorants et cela est dû à deux contraintes principales qui sont la grande sélectivité à l'égard des colorants et la non élimination totale de la pollution mais seulement son déplacement ailleurs. Le deuxième type de procédés est celui qui fait l'objet de ce projet, et ça concerne le traitement par photolyse directe dont on traitera ultérieurement.

### I.2.5.1 Procédés classiques

On se limitera dans cette partie, à un comparatif sous forme de tableau entre les différentes variantes des procédés classiques.

*Tableau 4 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles.*

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation/ Floculation</b>	-Alun -Chaux -FeCl <sub>3</sub>	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaire -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur
<b>Filtration sur Membranes</b>	-Osmose inverse -Nanofiltration -Microfiltration -Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur	-Investissement important sélectif -Encrassement rapide de membranes -Pré et post traitements nécessaires
<b>Adsorption</b>	-Charbon actif -Silice	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple	-Investissement et coûts de fonctionnement élevés



		-Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse -Sélectif -Formation de boue
<b>Réduction chimique</b>	-Chlorure d'étain -Hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
<b>Procédés biologiques</b>	-Aérobie  -Anaérobie	-Approprié aux colorants insolubles  -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site	-Spécificités et besoins énergétiques importants  -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés

### I.2.5.2 Procédés photochimiques

On distingue deux variantes de ces procédés qui sont les méthodes photocatalytiques et photolytiques, les deux sont basées sur une source de rayonnement UV. Le principe de la dernière consiste en l'addition d'énergie sous forme de rayonnement, lequel sera absorbé par la molécule, provoquant ainsi son excitation et sa décomposition. Seulement, dans certains cas, comme par exemple pour le phénol, l'énergie solaire est insuffisante pour casser l'anneau aromatique. Par conséquent, l'utilisation d'une source artificielle de rayonnement UV (ex : lampe à mercure de basse pression) est nécessaire, impliquant ainsi des coûts opérationnels élevés et un mode opératoire écologiquement non-durable.

Quant aux méthodes photocatalytiques, l'action du rayonnement s'accomplit au moyen d'un intermédiaire, plus précisément d'un catalyseur (en général un métal ou un semi-conducteur). L'irradiation de ce dernier va alors provoquer la production la production de radicaux hydroxyles, comme présenté aux chapitres suivants. L'utilisation du catalyseur permet aussi l'élargissement de la gamme des longueurs d'onde utilisables et en particulier pour le cas du procédé photo-fenton.

Ce corollaire rend alors possible l'utilisation de l'énergie solaire pour la minéralisation de presque tous types de polluants.

### I.3 Procédés d'oxydation avancée

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Durant ces deux dernières décennies, des réglementations plus strictes concernant les produits toxiques ont été introduites, suite à la prise de conscience sur l'augmentation des risques sur la santé humaine et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies, on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Les POA sont basés sur la génération in situ d'un oxydant radicalaire très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimiques, photochimiques ou électrochimiques [Andreozzi *et al.*, 1999].

Les radicaux hydroxyles jouissent d'un potentiel d'oxydation assez élevé avoisinant les 2.8 V, et donc peuvent agir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques relativement importantes, d'où leur efficacité dans les POA.

La figure suivante donne un aperçu précis sur les différentes réactions qui peuvent produire des radicaux hydroxyles :

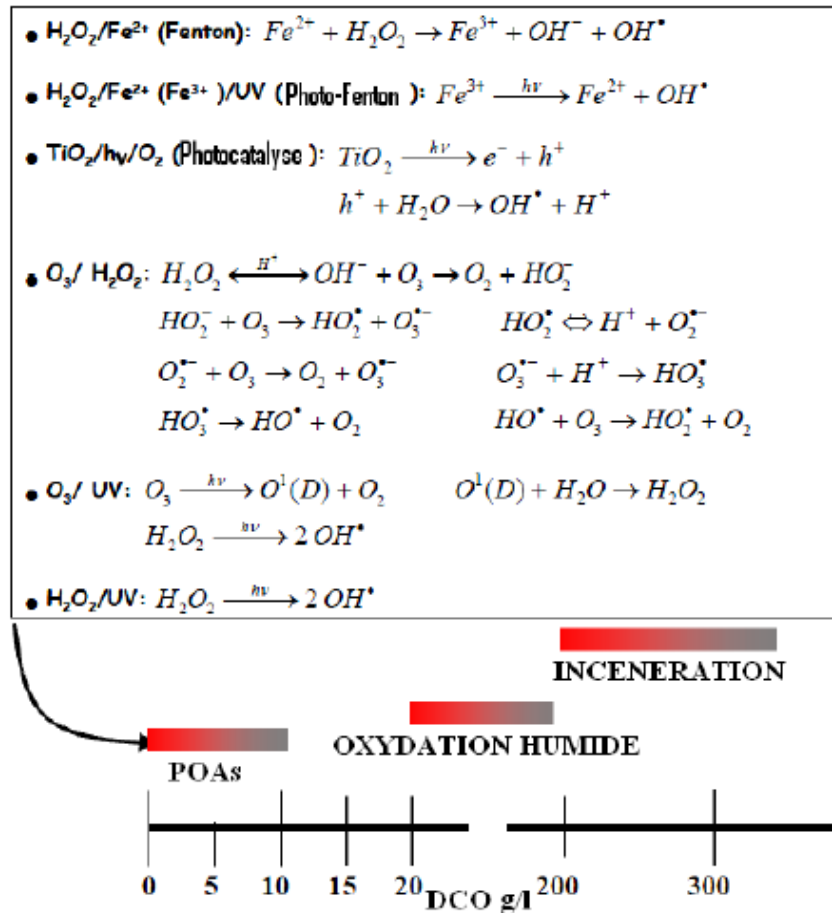


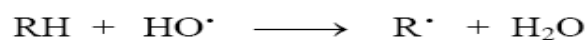
Figure 4: Classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et leurs domaines d'application.

### I.3.1 Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

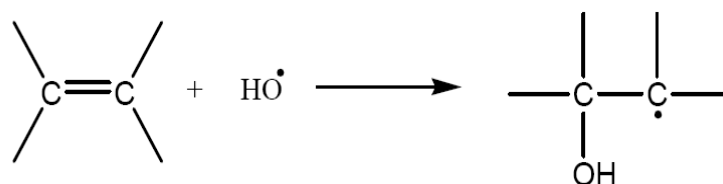
#### I.3.1.1 Arrachement d'un atome d'hydrogène

Ce type d'action mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H, et cela grâce à l'arrachement d'un atome d'hydrogène au niveau des chaînes hydrocarbonées saturées qui laissent place à des sites radicalaires attaqués par l'oxygène.



### I.3.1.2 Addition sur une double liaison

L'addition se fait sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation), lors de cette addition il y a formation de radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle dans le cas d'un noyau aromatique.



### I.3.1.3 Transfert d'électrons

Le mécanisme de transfert électronique n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

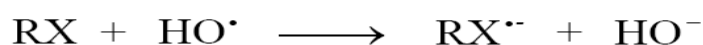


Tableau 5: Modes d'action du radical hydroxyle

Mode d'action des ( $\cdot\text{OH}$ )	Exemples
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$\text{RH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
Addition sur une double liaison	$\text{R} = \text{R}' + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{R}\cdot\text{OH} - \text{R}'$
Transfert électronique	$\text{R}\bar{\text{N}} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{R}\overset{+}{\text{N}} + \text{OH}^-$
	$\text{M}^{n+} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{OH}^-$

*M, métal :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  etc...*

### I.3.2 Production des radicaux $\text{HO}\cdot$ « Procédés d'oxydation avancée »

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables et doivent être produits de façon continue au moyen de réactions chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le schéma suivant :

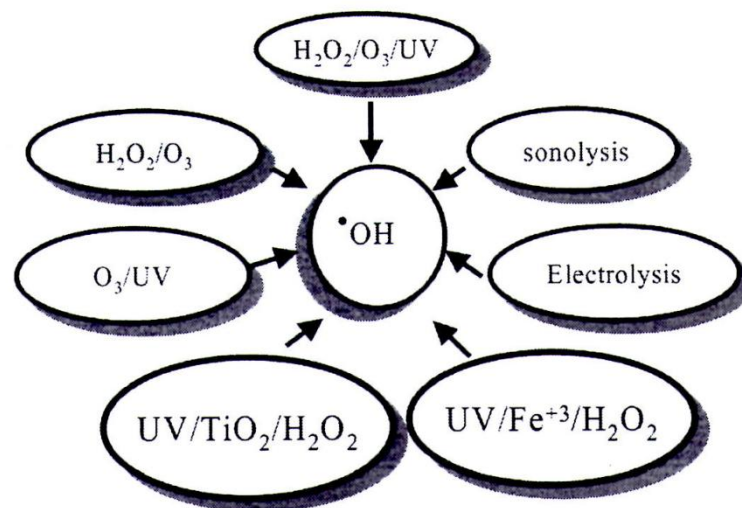
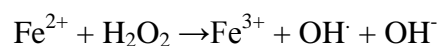


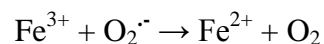
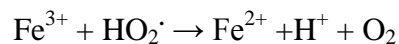
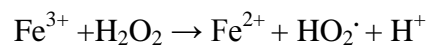
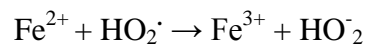
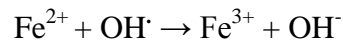
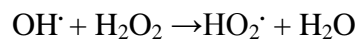
Figure 5: Présentation des principaux procédés d'oxydation avancée [Sarria, 2003].

### I.3.3 Réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)

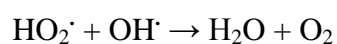
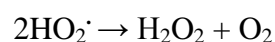
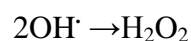
Le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> est connu sous le terme de Fenton et ce procédé consiste à mélanger dans une solution acide du peroxyde d'hydrogène avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur (FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O...). A pH égal à 3, il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux se déroule selon la réaction de Fenton. Cette dernière, menant à la génération de radicaux hydroxyles, est spontanée et peut se produire dans l'obscurité :



Les réactions suivantes illustrent le rôle du fer en tant que catalyseur. La réduction du Fe<sup>3+</sup> est généralement plus lente que l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> et par conséquent, si la concentration en fer est faible, la régénération du fer ferreux est donc l'étape limitante d'un tel système. En l'absence d'autres ions ou substances organiques, la régénération du catalyseur peut suivre diverses voies et les plus couramment admises sont les suivantes [Sychev et Isak, 1995] :



En outre, les réactions entre les radicaux formés doivent être prises en compte [Gernjak, 2006] :

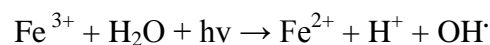


La méthode Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie :



### I.3.4 Procédé Photo-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/hν)

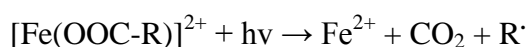
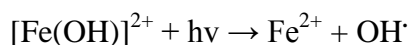
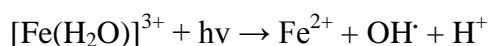
Dans le cas du réactif de Fenton, l'irradiation avec une lumière d'une longueur d'onde jusqu'à 580nm (UV et lumière visible) permet d'améliorer les vitesses d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire. Cette dernière conduit à la production de radicaux hydroxyles sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :



L'équation précédente simplifie les réactions ayant réellement lieu. En effet, le fer peut former une grande quantité de complexes avec divers ligands (OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, R-COO<sup>-</sup>, R-OH, R-NH<sub>2</sub>...) et ceux-ci vont être différents en fonction du pH de la solution[Gernjak, 2006] :



Selon le complexe formé, le produit de réaction peut être un radical hydroxyle ou un radical dérivé du ligand. L'oxydation directe d'un ligand organique est aussi possible pour le cas des acides carboxyliques comme le montre la dernière équation parmi celles ci-dessous :



D'une manière générale, la formation de ces complexes a pour conséquence d'élargir la fraction du spectre solaire absorbé. Cependant, les propriétés d'absorption du complexe de fer ferrique sont différentes selon le ligand et ainsi, la réaction de régénération du fer peut se dérouler avec différents rendements quantiques et également à différentes longueurs d'onde. Une attention particulière doit être portée aux acides carboxyliques, car ils sont des produits intermédiaires fréquents dans un traitement oxydant. Les complexes de fer ferrique-carboxylate qui en découlent peuvent avoir des rendements quantiques beaucoup plus grands que les complexes pentahydratés de fer, lesquels sont majoritairement à un pH de 2.8 en début de réaction. Subséquemment, il est donc possible d'observer fréquemment, durant un traitement photo-Fenton, une phase initiale de rendement épuratif inférieur. Celle-ci s'observe jusqu'à formation de produits intermédiaires ayant la capacité de régénérer plus efficacement le fer ferreux, accélérant ainsi le processus.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [Kiwi et al. 1994, Gernjak et al. 2003], les alcanes et alcènes halogénés [Buyuksonmez et al. 1999] et bien sûr les colorants [Bandara et al. 1996].

Le schéma suivant résume le phénomène :

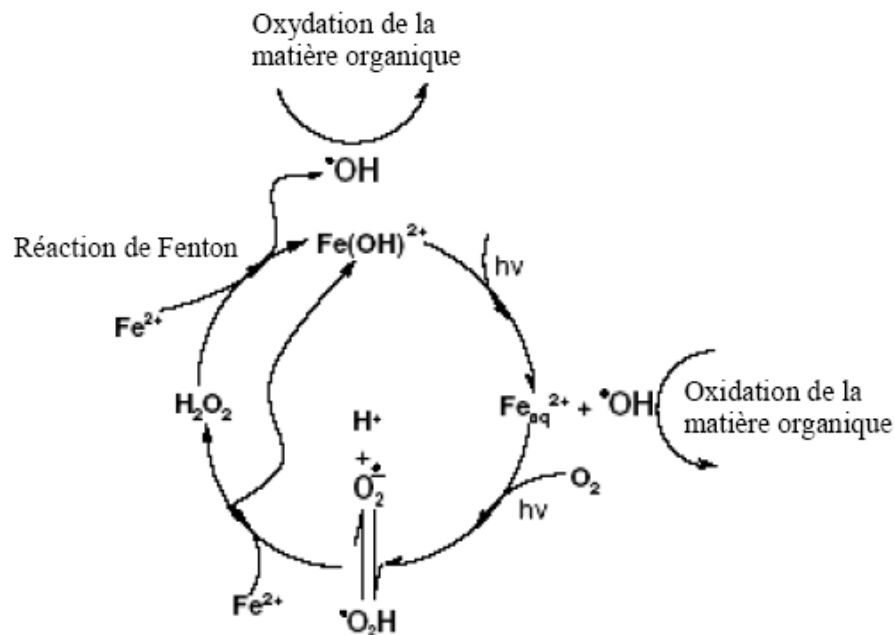


Figure 6: Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton.



Le procédé photo-Fenton est celui qui a été utilisé durant ce projet, cependant d'autres types de POA existent, et seront cités brièvement dans le paragraphe suivant.

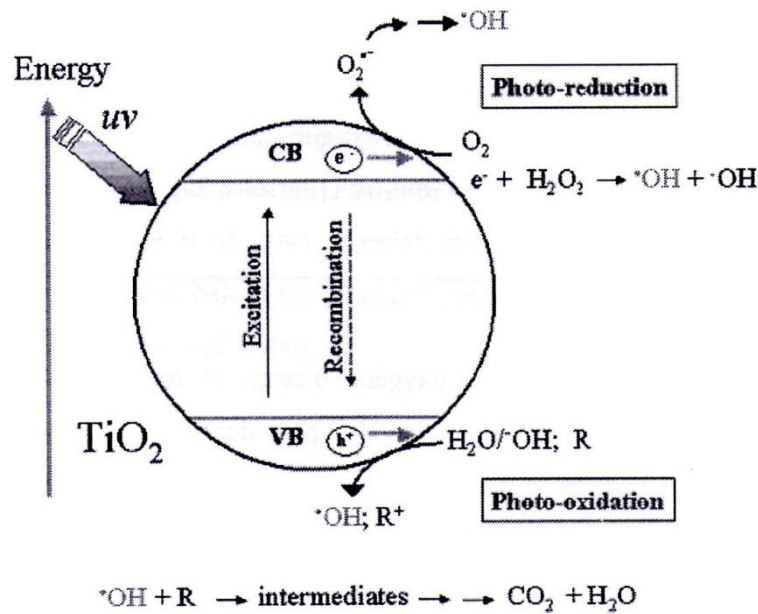
### I.3.5 Autres POA

#### I.3.5.1 Photocatalyse hétérogène à semi conducteurs ( $\text{TiO}_2$ )

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique de la plupart des matériaux semi-conducteurs comprend une zone fortement occupée par des électrons, dite la bande de conductance (CB) et une autre inoccupée, appelée bande de valence (VB). La différence d'énergie entre ces deux zones est appelée « the bandgap energy » ( $E_{bg}$ ). La photoexcitation du semi-conducteur génère alors des paires d'électrons-trou  $h^+e^-$ , qui peuvent ensuite réagir avec des molécules absorbées à sa surface. Si ces molécules absorbées sont des donneurs (D) ou des accepteurs (A) d'électrons, alors celles-ci s'oxydent ou se réduisent respectivement [Parsons, 2004].

L'oxyde de titanium ( $\text{TiO}_2$ ), semi-conducteur le plus utilisé et étudié, semble le mieux adapté pour des applications environnementales. Le dioxyde de titane est biologiquement et chimiquement inerte, peu coûteux et supporte la corrosion chimique et photochimique. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV (typiquement  $\lambda < 390\text{nm}$ ), ce qui ne représente qu'environ 6% du spectre solaire.

Le schéma suivant représente les différents phénomènes ayant lieu lors de la photocatalyse hétérogène :



*Figure 7: Schéma de principe des réactions prenant place à la surface d'une particule de semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) irradiée [Sarria, 2003]*

### 1.3.5.2 Electrochimie directe

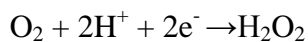
L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants. Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle s'absorbant à la surface de l'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène [Edelahi, 2004] :



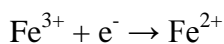
En utilisant des anodes comme le Pt, PbO<sub>2</sub> dopé, SnO<sub>2</sub> dopé et IrO<sub>2</sub>, la plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées, car il y a production d'acides carboxyliques et ces derniers sont alors difficilement oxydables. Cependant le 4-chlorophénol et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formiques et oxaliques sont rapidement et complètement minéralisés en utilisant une anode plus efficace constituée de minces de diamant dopé au bore [Comninellis et al, 2004].

### I.3.5.3 Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

Ces méthodes sont basées sur la production continue de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution par la réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, de carbone vitreux réticulé, à nappe de mercure ou encore sur une cathode à diffusion d'oxygène [Edelahi, 2004] :



En milieu acide, le pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est nettement amélioré en ajoutant du  $\text{Fe}^{2+}$  et la régénération du catalyseur se déroule comme présenté dans les équations du chapitre IV.4 relatif au réactif de Fenton. Toutefois, le fer, dans ce cas là peut se régénérer aussi de la manière suivante [Edelahi, 2004] :



## I.4 Technologies solaires pour le traitement de l'eau

Traditionnellement, les technologies concentrant les rayons solaires sont classées selon le degré de concentration qu'elles atteignent. Le coefficient de concentration (RC) est le rapport entre la surface de captage des radiations (ou l'ouverture du collecteur) et la surface du circuit de circulation de l'eau. Ce coefficient est directement relié à la température de fonctionnement, et en accore avec ces critères, il existe trois types de collecteur qui sont :

- à non-concentration ou à basse température (jusqu'à 150 °C),
- à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150 °C à 400 °C),
- à forte concentration ou à haute température (supérieure à 400 °C).

Cette classification traditionnelle n'est pas très importante dans le cas de la photocatalyse vu que la température est considérée comme étant un paramètre secondaire et peu influent, le facteur principal étant la quantité de radiations accumulées. En effet, une température trop

importante peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur notamment dans le cas de la photocatalyse hétérogène et compte tenu du fait que le processus en lui-même soit déjà spontanément exothermique. Sbséquentment, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux polluées se basent sur les deux premières catégories.

### **I.4.1 Collecteurs à concentration**

Les « parabolic-through concentrators » (PTCs), collecteurs à moyenne concentration (RC entre 5 et 50) ont été les premiers photoréacteurs solaires construits. Ceux-ci ont une surface réfléchissante de forme parabolique qui concentre la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de la parabole. Comme seule la radiation arrivant perpendiculairement à la surface réfléchissante peut être utilisée, ils nécessitent un système de suivi du soleil, ce dernier pouvant être à un axe vertical (mouvement azimutal) ou horizontal (mouvement en site) ou à deux axes (vertical et horizontal).

Ils possèdent deux avantages principaux et le premier est que l'écoulement s'effectue en régime turbulent, assurant ainsi un transfert de masse efficace et le maintien en suspension du catalyseur dans le cas de l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  par exemple. Quant au second, comme le photoréacteur travaille en circuit fermé, toute volatilisation possible des substances à traiter est ainsi évitée. Par contre, quant aux inconvénients, la radiation diffuse n'est pas utilisable en raison de leur géométrie, les rendant donc inefficaces en cas de temps nuageux. De plus, le système de suivi du soleil représente un investissement important et sa maintenance est coûteuse. Finalement, dans le cas de leur utilisation dans des installations de grande échelle dont le temps de résidence dans les collecteurs s'élève à plusieurs minutes, un échauffement éventuel de l'eau doit être pris en compte. Un système de refroidissement est alors nécessaire.



*Figure 8: PTC doté d'un système de suivi du soleil à deux axes.*

#### I.4.2 Collecteurs à non-concentration

Les collecteurs qui ne concentrent pas la radiation solaire ( $RC=1$ ) sont en principe meilleurs marché que les PTCs, car ils sont fixes et faits de composants simples. De plus, leur efficacité ne se voit pas réduite pour des facteurs associés à la réflexion, à la concentration et au système de suivi du soleil. Leur avantage majeur est qu'ils exploitent non seulement la radiation directe, mais aussi diffuse. Par conséquent, ils peuvent opérer par temps couvert, même si l'efficacité du système se voit réduite en comparaison avec des conditions ensoleillées. Toutefois, le problème commun est qu'ils fonctionnent en régime laminaire, ne pouvant alors assurer un bon transfert de masse. De plus, comme ils ne concentrent pas la radiation solaire, une plus vaste surface de collecteurs est donc nécessaire, impliquant alors de plus grandes chutes de pression dans le cas de l'utilisation de photoréacteurs tubulaires. Enfin, suivant le type de collecteur, une volatilisation des contaminants peut se produire.

Un exemple de collecteur à non-concentration de type cascades est montré dans la figure ci-dessous. Il se compose d'un escalier de 21 marches en acier inoxydable couvert par une vitre

en Pyrex (transparente aux UV) afin de limiter l'évaporation de l'eau. Le photoréacteur, d'une surface captante de 1 m<sup>2</sup>, est monté sur un support fixe incliné à la latitude du lieu de l'installation.



*Figure 9: Collecteur à non-concentration de type cascade.*

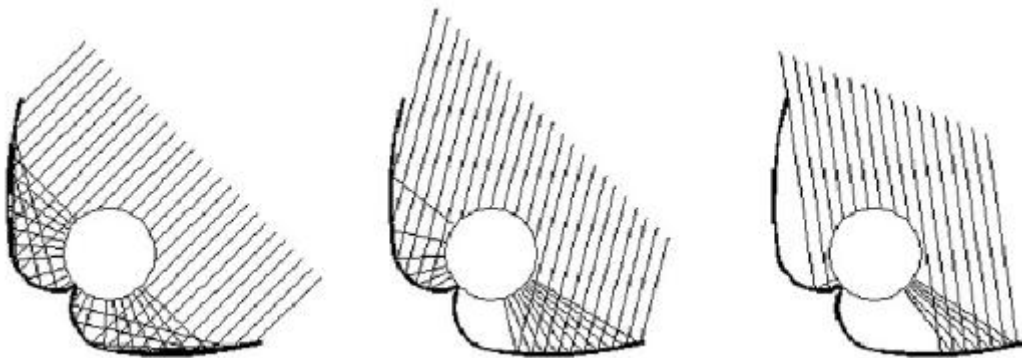
### I.4.3 Compound parabolic collectors

Les « compound parabolic collectors » (CPCs) sont un compromis intéressant entre les PTCs et les collecteurs à non-concentration sans leurs inconvénients respectifs. Ils sont statiques et leur surface réfléchissante est constituée de deux miroirs paraboliques concentrant la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de ces derniers.

Ce type de collecteur détient le système optique le plus efficace dans la catégorie de ceux à basse concentration. Grâce à la conception du réflecteur, presque tout le rayonnement incident (non seulement direct, mais également diffus) peut être disponible pour le processus photocatalytique. Comme le montre la figure 10, la lumière réfléchie par le CPC est distribuée

tout autour du récepteur tubulaire. Le coefficient de concentration est habituellement situé entre 1 et 1.5 selon le type d'application.

Comme dans les cas des PTCs, la circulation des eaux résiduaires dans les tubes récepteurs peut s'effectuer en régime turbulent. De plus, ils ne nécessitent pas de système de refroidissement de l'eau, conséquemment à leur faible coefficient de concentration. Tous ces facteurs contribuent à l'excellente performance des collecteurs CPCs dans les applications photochimiques et photocatalytiques. L'étude de la dégradation du polluant (colorant dans cette étude) a été effectuée avec ce type de collecteurs et un descriptif détaillé du réacteur avec illustrations se trouvent dans la partie suivante de cet écrit.



*Figure 10: Schéma des réflecteurs du CP suivant différents angles d'incidences du rayonnement.*



*Figure 11: Modèle de Compound parabolic collector.*

Il est évident que ce type de réacteurs est un plus non négligeable pour le traitement de différents effluents biorécalcitrants, et chaque pays doit tenir compte des atouts majeurs que cela peut avoir, et c'est dans cette optique qu'un réacteur CPC fut conçu à l'échelle pilote au niveau du CDER et ce dernier a été utilisé lors des manipulations relatives à ce projet.



# CHAPITRE II

## CONDITIONS

## EXPÉRIMENTALES

## ET MÉTHODES

## ANALYTIQUES

Dans cette partie, seront présentés les différents produits chimiques utilisés, les protocoles d'analyse ainsi que le matériel utilisé pour le procédé photo-Fenton.

## II.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés (tableau 6) sont de grade analytique. Ils n'ont pas subi de purification. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

### *Tableau 6 : Produits chimiques utilisés*

1-  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 30%, Scharlau.

2-  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 97%, Riedel-de Haën.

3-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 96% dans l'eau, Acros.

4-  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  : dans l'eau, Acros.

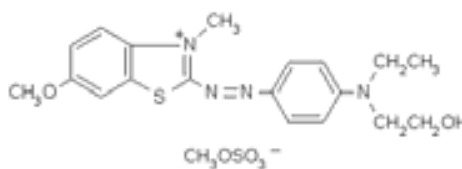
5-  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  : dans l'eau, Acros.

6-  $\text{HgSO}_4$ .

7-  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ .

Le colorant utilisé est le Basic Blue 41, ses solutions ont été préparées dans avec de l'eau de robinet, les détails sur le BB41 sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Caractéristiques du BB41.

Nom commercial	CI	Type	$\lambda_{\text{ma}}$ nm	M g.mol <sup>-1</sup>	Structure chimique
Sandocryl brillant blue B-RLE 300%	Basic Blue 41	cationique	610	483	

## II.2 Réacteur pilote CPC

Les essais photo-Fenton ont été faits à l'aide d'un réacteur CPC pilote.

Le réacteur se trouve au niveau du centre de développement des énergies renouvelables (CDER) à Bouzareah, spécifiquement dans la façade nord de l'Algérie à 36.8° de latitude nord ; 3.09° de longitude est et à 345m d'altitude.

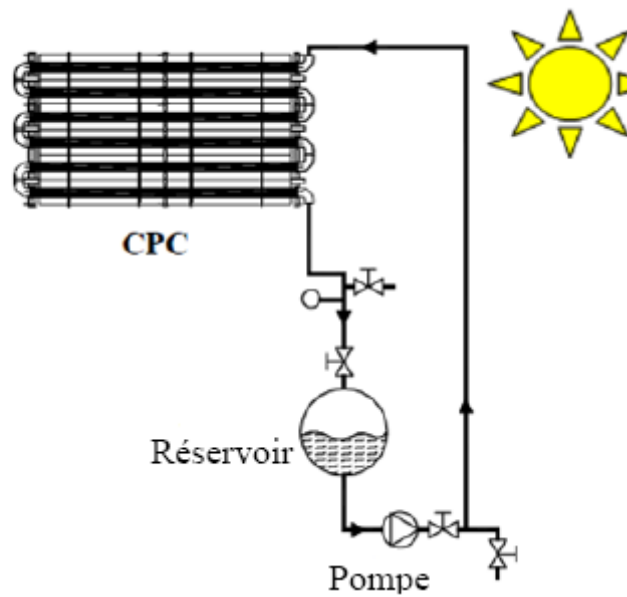
Le réacteur solaire se compose d'un collecteur parabolique dit CPC (compound parabolic collector) soutenu par une armature d'aluminium couvrant une surface irradiée totale de 1m<sup>2</sup> (figure 12). La plateforme est inclinée de 36.8° par rapport à l'horizontale (latitude locale) et est orientée vers le sud. Le collecteur est constitué de 6 tubes en verre montés en série et le volume total de la solution à traiter est de 20 litres.

Ce réacteur solaire est considéré comme étant 100% « ecofriendly » vu qu'il fonctionne à l'aide d'un panneau photovoltaïque qui capte l'énergie solaire et la transforme en énergie électrique, cette énergie sous forme de courant alternatif est convertie en courant continu à l'aide d'un onduleur et enfin le courant continu alimente la batterie qui fait tourner la pompe (figure 14). Un régulateur est aussi utilisé afin de veiller à la stabilité de l'installation.

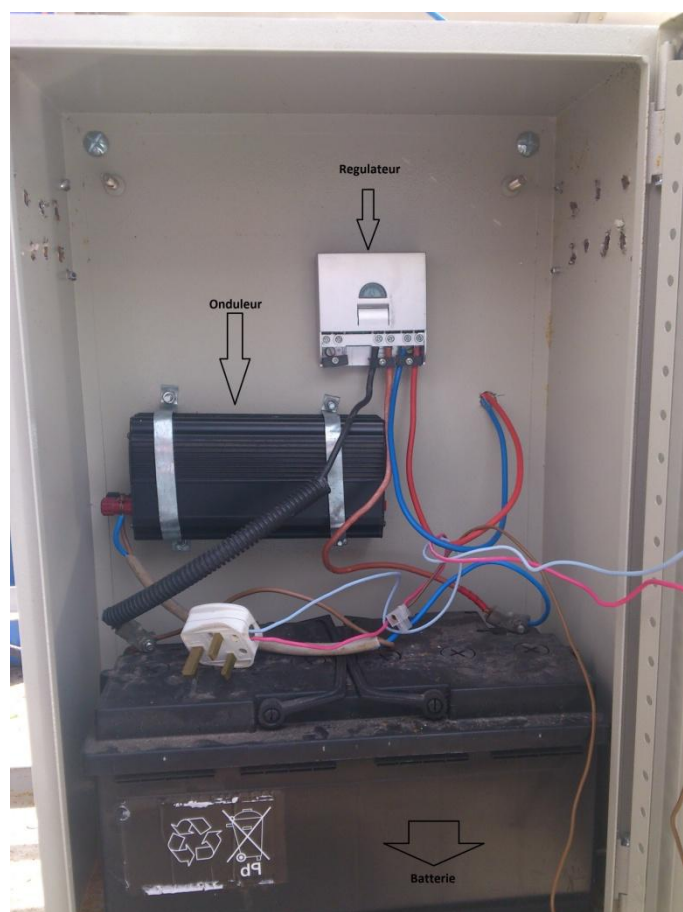


*Figure 12: Réacteur CPC pilote utilisé lors des manipulations au CDER.*

La schématisation du CPC est illustrée ci-dessous :



*Figure 13: Schématisation d'un CPC.*



*Figure 14: Composants électriques du CPC*

### II.3 Techniques d'analyse utilisées

- *Analyse par spectroscopie UV-visible :*

Les échantillons du basic blue 41 ont été analysés par un spectrophotomètre à une longueur d'onde égale à 610nm qui correspond au maximum d'absorbance du colorant. L'absorbance notée  $A$  est un paramètre relié à la concentration  $[C]$  de la substance absorbante ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), à la longueur du trajet optique  $l$  (cm) et au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ ) qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon.l.[C]$$

Différents échantillons de solutions du colorant de concentrations connues ont été analysés à l'aide du spectrophotomètre, donnant une courbe d'étalonnage qui sera détaillée dans la partie annexe de ce travail.

- *La demande chimique en oxygène :*

La demande chimique en oxygène (DCO) permet de quantifier la matière organique présente dans le milieu et donc de mesurer le taux de minéralisation suivant le principe :

« La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée. La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène. » [CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, 2006]

La norme canadienne MA. 315 – DCO 1.0 a été utilisée, et cela suivant son protocole détaillé en annexe.

Le pourcentage d'abattement de la DCO étant calculé à partir de la DCO initiale de l'effluent  $DCO_0$  et de la DCO finale à la sortie du réacteur  $DCO_f$  comme suit :

$$\text{Pourcentage d'abattement} = \left[ \frac{DCO_0 - DCO_f}{DCO_0} \right] \times 100$$

Ceci permet de déterminer l'efficacité du procédé d'un point de vue épuratoire, puisqu'il permet de connaître, la variation de la quantité de matière oxydable éliminée, en rapportant le résultat à la quantité de matière oxydable initialement présente dans le milieu.

La courbe d'étalonnage permettant la lecture de la valeur de la DCO a été faite et sera détaillée en annexe.

- *Mesure du pH :*

En photocatalyse homogène, la valeur optimale du pH avoisine généralement les 3, et donc au début de chaque manipulation nous avons ajusté la valeur du pH de la solution initiale de colorant à 3. Cela a été fait à l'aide d'un pH mètre (HANNA Instruments, pH 211) régulièrement étalonné à l'aide d'une solution tampon de pH 7 et d'une autre de pH 4.

# CHAPITRE III

## RESULTATS

## ET DISCUSSION



### III.1 Étude préliminaire : Photolyse directe du colorant BB41

La dégradation du colorant BB41 par photolyse directe a été réalisée comme étude préliminaire. Les résultats obtenus, présentés sur la figure 15, nous permettent d'affirmer que le colorant ne subit qu'une faible dégradation, de l'ordre de 20% sous irradiation directe en absence du réactif de Fenton, et cela après 6h d'exposition.

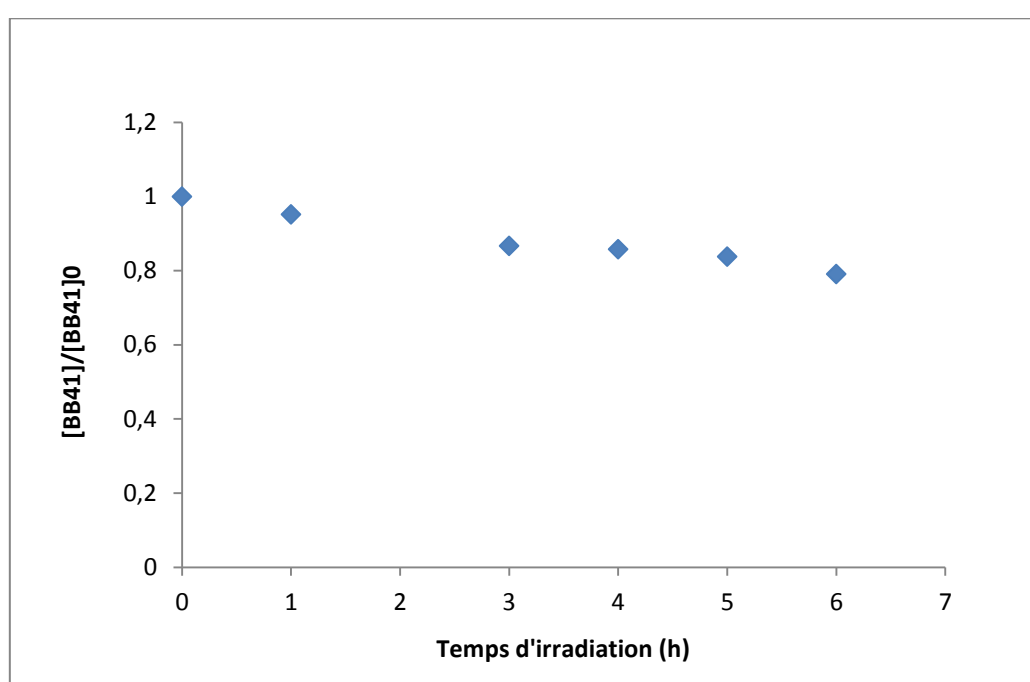


Figure 15: Photolyse directe du colorant BB41 ( $[BB41]_0=0,1mM$ ).

Les résultats obtenus lors de cette étude concordent avec ceux d'autres études antérieures où la photolyse directe s'est avérée peu performante pour réduire la charge [Cominellis et *al.*]

## III.2 Étude de l'oxydation du colorant BB41 par le procédé photo-Fenton

### III.2.1. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur les performances du procédé

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photo-Fenton. Nous avons à ce titre, essayé de déterminer sa concentration optimale afin d'optimiser le procédé et améliorer son rendement. Les concentrations d'ions ferriques et du colorant ont été fixées à 0,2 mM. La concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été variée de 2 à 8 Mm.

La figure 16 montre l'évolution de la cinétique au cours du traitement photo-Fenton en fonction du temps d'irradiation et de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

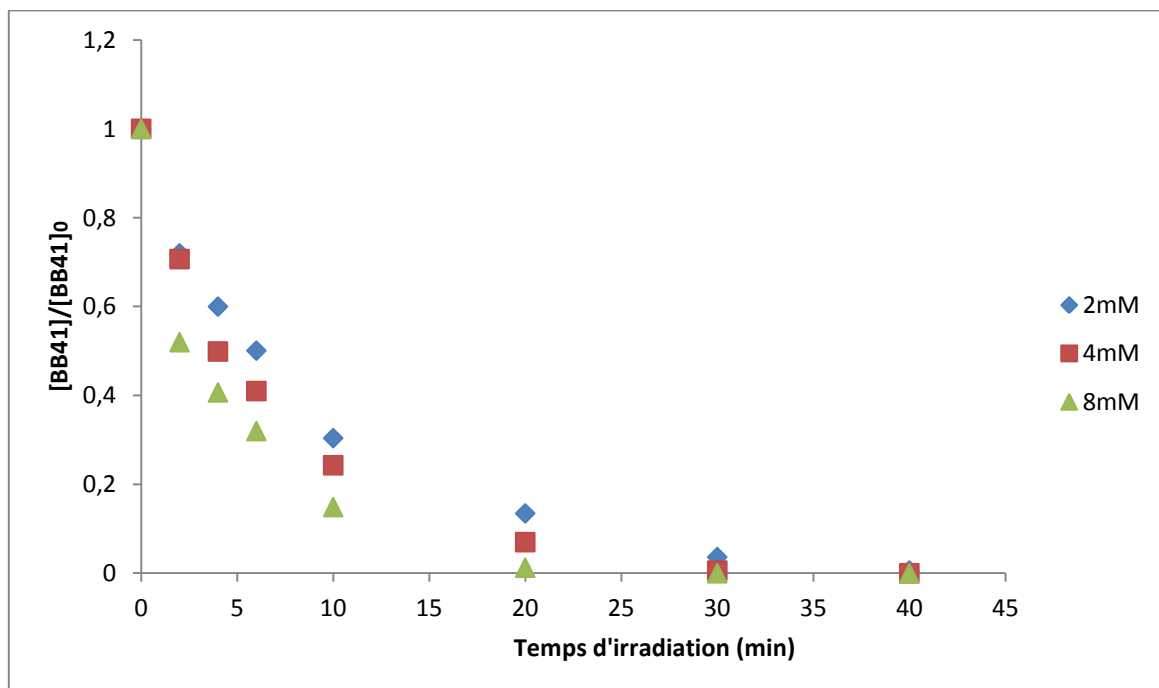
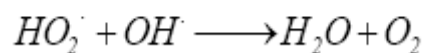


Figure 16 : Evolution du rapport de concentration  $[BB41]/[BB41]_0$  pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation ( $[BB41]_0=0,2mM$ ,  $[Fe^{3+}]=0,2mM$ ).

L'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène se produit par une cinétique plus rapide de dégradation du BB41. En effet, on atteint un taux d'abattement de 99% au bout de 20 minutes à l'aide d'une concentration de 8mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, par contre un temps de 30 minutes est nécessaire pour atteindre cet objectif avec une concentration de 4mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet de produire plus de radicaux hydroxyle nécessaires à l'oxydation de la matière organique.

Cependant, il a été noté dans des travaux antérieurs [Pagga, U et al] qu'une augmentation trop importante de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourrait diminuer le taux de décoloration et cela est dû à une accélération de certaines réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles, comme l'indique les équations suivantes :



#### Approche cinétique :

Afin de décrire les cinétiques régissant le phénomène de dégradation photocatalytique du BB41, nous nous sommes inspirés des données bibliographiques [Kaichouh et al]. Dans la plupart des cas, il a été découvert que la photodégradation de quasiment tous les colorants organiques suit une cinétique du premier ordre décrite comme suit :

$$V = -\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k_{app}[\text{colorant}]$$

Où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mM/l h)

kap : Constante apparente de dégradation (mn<sup>-1</sup>)

C: Concentration en solution du colorant (mM/l)

t: Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation:  $C = C_0$  quand  $t = 0$ ) aboutit à l'équation suivante:

$$-\ln \frac{[\text{colorant}]_t}{[\text{colorant}]_0} = k_{app(\text{colorant})} t$$

Le traçage de  $-\ln(C_0/C)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$

Il est évident d'après la figure 17, que l'approche pour les trois essais est conforme aux lois théoriques de la cinétique du premier ordre.

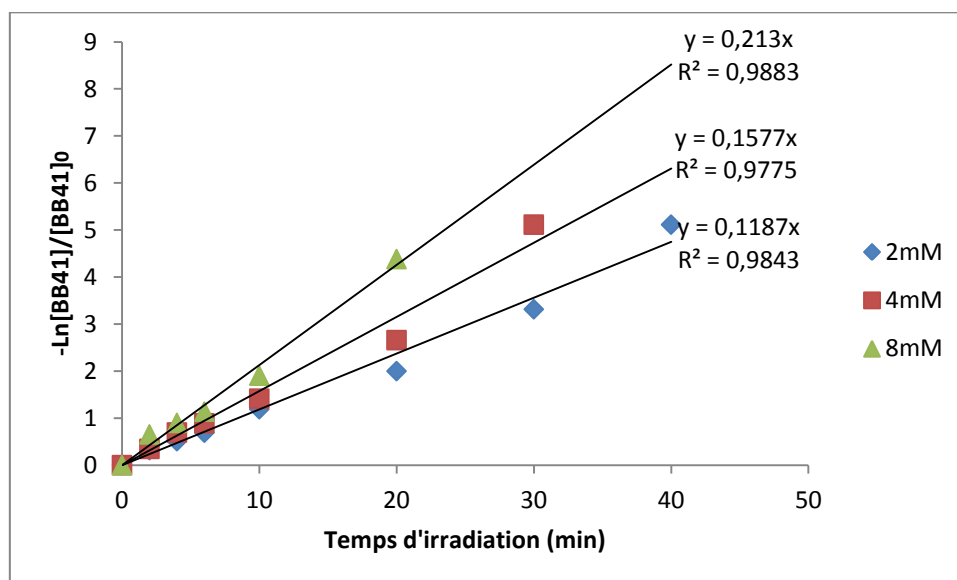


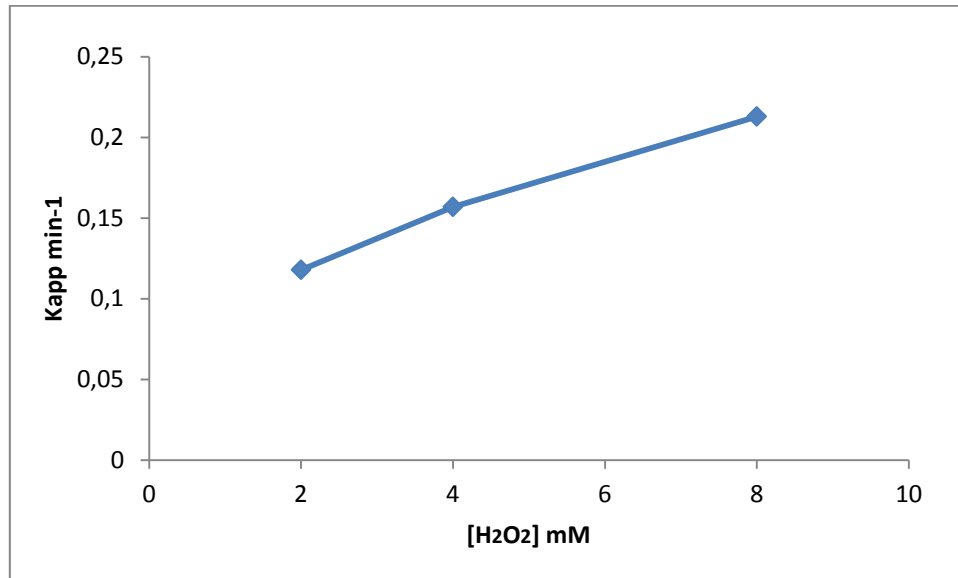
Figure 17 : Approche cinétique pour le paramètre  $H_2O_2$ .

**Tableau 8 : Influence du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  sur la cinétique de décoloration du colorant de concentration initiale 0,2mM et  $[Fe^{3+}] = 0,2mM$**

$[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	$[H_2O_2]$ Mm	$k_{app}$ mn <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	C/C <sub>0</sub> % après 20minutes
10	2	0,118	0,984	13,4%
20	4	0,157	0,977	7%
<b>40</b>	<b>8</b>	<b>0,213</b>	<b>0,988</b>	<b>1,25%</b>

La figure 18 donne l'évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration du BB41 en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène utilisé lors du traitement photo-Fenton pour une concentration de fer fixée à 0,2mM

On remarque que la plus valeur de la constante cinétique correspond à la plus grande concentration de peroxyde d'hydrogène qui est de 8mM et correspond aussi à la plus grande valeur du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  qui est égale à 40. Une valeur inférieure à cela donnerait des résultats moins satisfaisants et d'après la bibliographie, une trop forte concentration en  $H_2O_2$  rendrait le procédé moins attrayant aussi.



*Figure 18 : Évolution de la constante cinétique apparente de la décoloration du BB41 en fonction de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène*

### III.2.2 Effet de la concentration de Fe<sup>3+</sup>

Le pH est toujours fixé à 3, car pour des valeurs supérieures, la dégradation photochimique est nettement compromise à cause de la précipitation des ions Fe<sup>3+</sup> sous forme d'hydroxyde de fer ce qui diminue le rayonnement UV ainsi que la concentration du fer libre dans la solution.

Afin d'étudier l'influence de la concentration des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'élimination du BB41 par photo-Fenton, nous avons fait varier la concentration du fer de 0,2 à 1 mM (Celles du peroxyde d'hydrogène et du BB41 ont été fixées à 8 mM et 0,2 mM respectivement), les résultats sont représentés sur la courbe 19.

On voit que pour une concentration de 1mM de fer, il y a eu une décoloration très rapide, avoisinant les 100% et cela en un temps record de 4 minutes à peu près. Cela correspond à un rapport entre la concentration du peroxyde d'hydrogène et du fer égal à 8, on en déduit que cela est le meilleur rapport à prendre. D'autre part, l'augmentation de ce rapport, c'est-à-dire la diminution de la concentration du fer, a donné des résultats moins attrayants et la dégradation fut plus lente. Il en résulte que le rapport optimal entre les concentrations des ions

ferriques et du peroxyde d'hydrogène est de 8 ce qui est en concordance avec la bibliographique qui donne souvent des valeurs de 10.

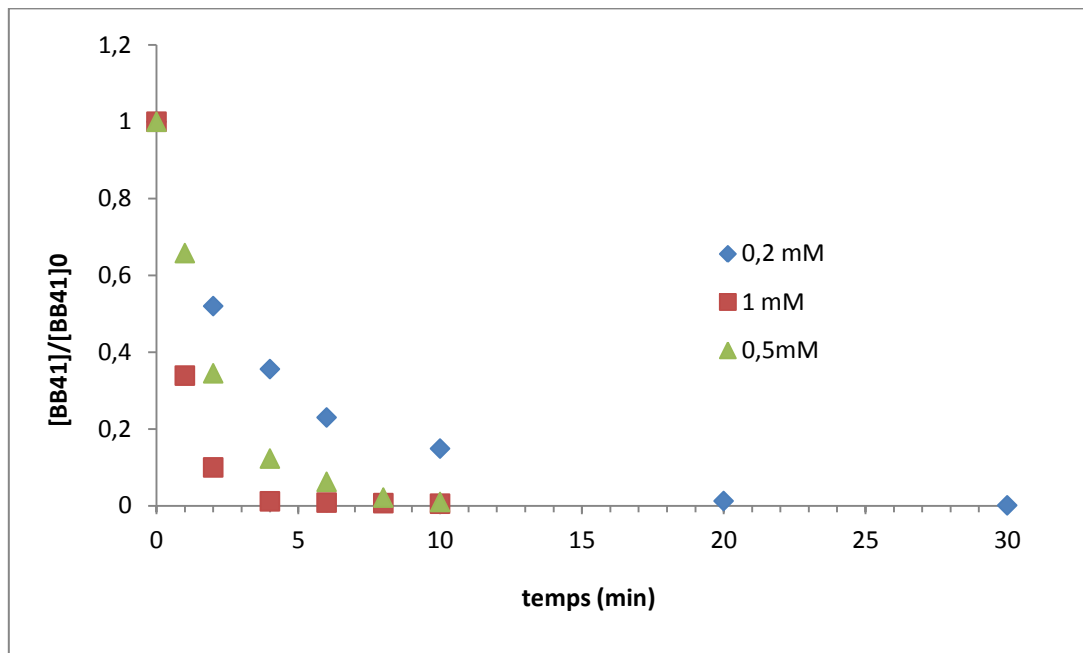


Figure 19 : Evolution du rapport de concentration  $[BB41]/[BB41]_0$  lors de la décoloration photo-Fenton avec  $[H_2O_2]=8mM$ .

La figure 20 illustre l'approche cinétique pour la variation de la concentration du fer :

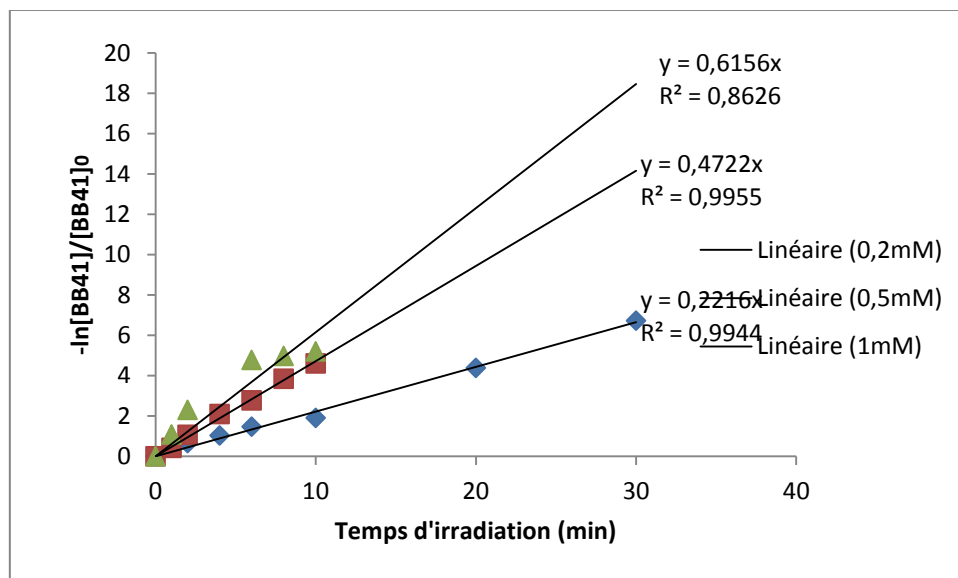


Figure 20 : Approche cinétique pour la variation de la concentration du fer ( $[H_2O_2]=8mM$  et  $[BB41]= 0,2mM$ )

Le tableau 9 illustre les différents rapports R utilisés, l'évolution du rapport de concentrations ainsi que les constantes cinétiques apparentes pour les 3 essais, on remarque qu'un rapport trop élevé augmente sensiblement le temps de décoloration et diminue le rapport de concentration ce qui n'est pas économiquement intéressant.

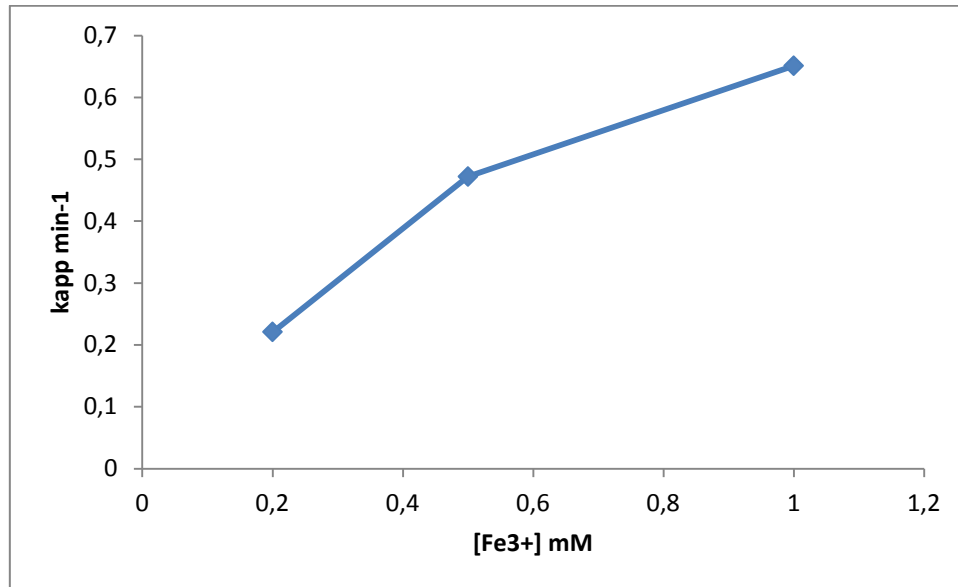
Le meilleur résultat est obtenu avec R=8. Ce rapport donne la meilleure constante cinétique apparente ainsi que le plus petit rapport de concentrations après 10 minutes de traitement.

**Tableau 9 :** Influence du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  sur la cinétique de décoloration du colorant de concentration initiale 0,2mM et  $[H_2O_2] = 8mM$

$[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	$[Fe^{3+}]$ Mm	$k_{app}$ mn <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	C/C <sub>0</sub> % après 10minutes
<b>8</b>	<b>1</b>	<b>0,615</b>	<b>0,862</b>	<b>0,54 %</b>
16	0,5	0,472	0,995	1 %
40	0,2	0,221	0,994	14,9 %

Le tableau reste en concordance avec les résultats de la figure 19, ainsi pour un R=8 il y a une dégradation de 99,46 en à peine 10min.





*Figure 21 : Évolution de la constante cinétique apparente en fonction de la concentration du fer initiale.*

La figure 21 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de la réaction d'oxydation du BB41 par les radicaux hydroxyles pour diverses concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  utilisées.

Elle montre que plus la concentration du fer est grande, plus la constante augmente, ce qui fait que la vitesse est plus grande et donc la cinétique plus rapide. D'un autre côté, il a été constaté qu'une concentration trop importante en ions ferriques favorisait des réactions parasites entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles formés au détriment de la réaction de Fenton dans le milieu. Dans ce cas, la solution prend une coloration brune à la fin du traitement. De plus, l'addition d'une trop grande quantité de fer exige une étape additionnelle de traitement pour éliminer le fer restant en solution avant de l'injecter en milieu naturel.

### III.2.3 Effet de la concentration initiale du BB41

Nous avons étudié la cinétique de décoloration du BB41 à différentes concentrations initiales, sous les conditions opératoires suivantes ( $\text{pH}=3$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{mM}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,2\text{mM}$ ).

On constate que la décoloration diminue lorsque la concentration initiale du colorant croît. Ce qui est très logique et prévisible. Les concentrations du colorant traité varient de 0,05 à 0,2mM. On remarque que pour  $[\text{BB41}]_0 = 0,05\text{mM}$  il aura fallu seulement 10 minutes pour

une décoloration avoisinant les 99%, tandis que pas moins de 20 minutes auront été nécessaires pour décolorer complètement le colorant à 0,2mM

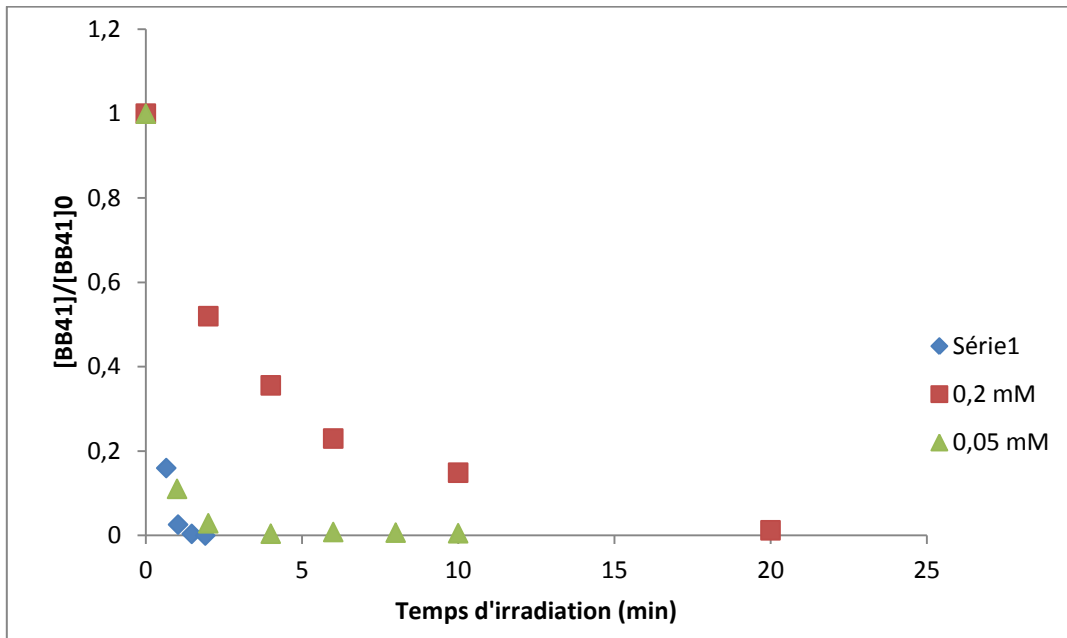


Figure 22 : Évolution du rapport  $[BB41]/ [BB41]_0$  durant l'étude paramétrique de la concentration initiale du colorant ( $[H_2O_2]=8mM$ ,  $[Fe^{3+}]=0,2mM$ ).

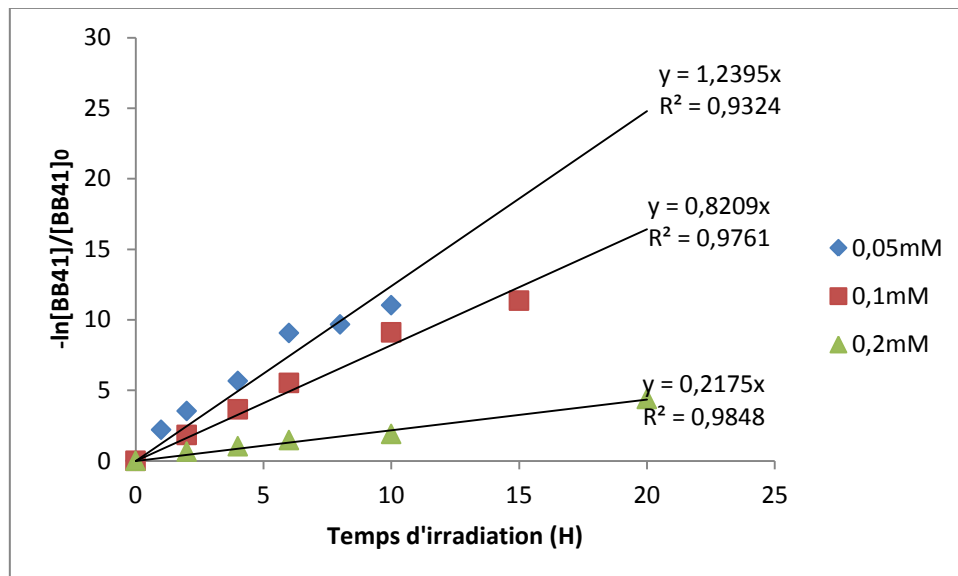


Figure 23 : Approche cinétique pour l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant ( $[H_2O_2]=8mM$ ,  $[Fe^{3+}]=0,2mM$ ).

Le tableau 10 illustre les différents rapports  $R' = [H_2O_2]/[BB41]$  utilisés, l'évolution du rapport de concentrations ainsi que les constantes cinétiques apparentes pour les 3 essais, on remarque que plus le rapport  $R'$  est élevé, plus la constante apparente est importante et donc la vitesse de décoloration plus grande, ce qui rend la cinétique plus performante et attrayante d'un point de vue économique.

**Tableau 10 :** Influence du rapport  $[H_2O_2]/[BB41]$  sur la cinétique de décoloration du colorant ( $[H_2O_2] = 8mM$  et  $[Fe^{3+}] = 0,2 mM$ ).

$[H_2O_2]/[BB41]$	$[BB41]$ mM	$k_{app} \text{ mn}^{-1}$	$R^2$	C/C <sub>0</sub> % après 10minutes
40	0,2	0,217	0,984	14,9 %
80	0,1	0,820	0,978	1 %
<b>160</b>	<b>0,05</b>	<b>1,239</b>	<b>0,932</b>	<b>0,54%</b>

Il est évident, à partir du tableau que la cinétique de décoloration du colorant à la concentration 0,05mM est la plus rapide avec une constante apparente de  $1,239 \text{ mn}^{-1}$

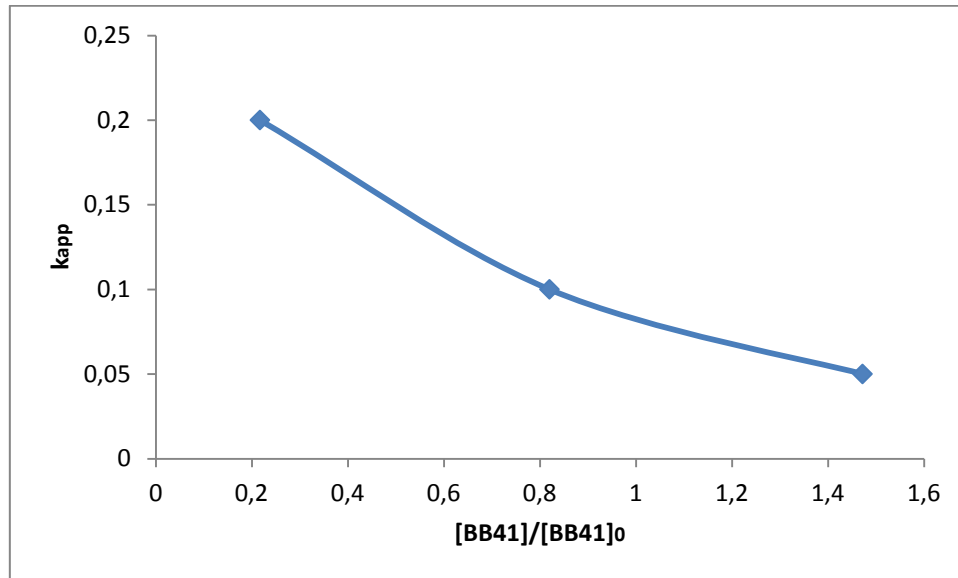


Figure 24 : Évolution de la constante apparente lors de l'étude du paramètre [BB41].

#### III.2.4 Effet des rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et $[H_2O_2]/[BB41]$

Le rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 8$  apparaît comme étant le meilleur ratio dans la minéralisation du BB41 par le procédé photo-Fenton pour une concentration initiale du polluant égale à 0,2mM. Cependant, si la concentration du BB41 augmente, sa dégradation sera affectée négativement et cela sous nos conditions opératoires et donc, pour augmenter le taux de minéralisation, il faut augmenter la concentration des radicaux hydroxyles et donc les concentrations des réactifs et cela toujours en essayant de garder un R égal à 10. C'est dans cette optique qu'on introduit un nouveau rapport R' déjà cité dans le chapitre précédent défini comme  $[H_2O_2]/[BB41]$ .

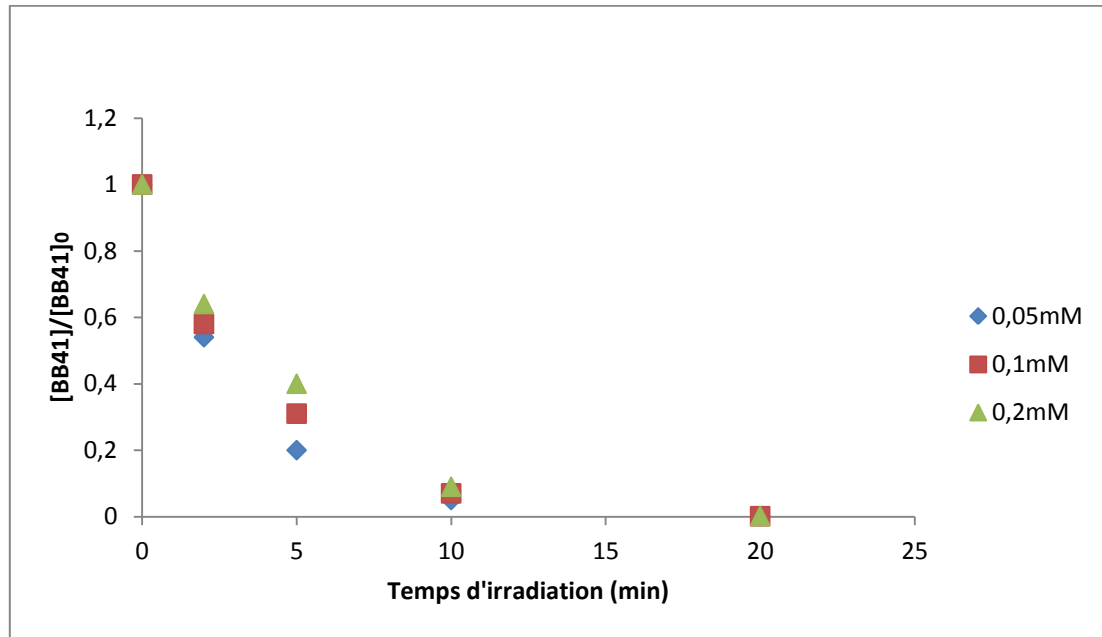
*Tableau 11 : Influence des rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  et  $R' = [H_2O_2]/[BB41]$  sur la cinétique de décoloration du colorant.*

R	R'	C/C <sub>0</sub> % après 20 minutes
10	40	14,8 %
20	80	1 %
<b>40</b>	<b>160</b>	<b>0,54%</b>

Le tableau 11 montre l'influence de R' sur le taux de minéralisation du BB41 par le procédé photo-Fenton, pour une durée d'irradiation de 20 minutes.

Nous constatons que le taux de minéralisation est optimal pour R'=160, et pour des valeurs inférieures, le degré de minéralisation diminue. Il est important de prendre en considération ce rapport lors de la dégradation du BB41 à différentes concentrations.

Pour vérifier cela, nous avons réalisé une série d'expériences pour différentes concentrations de BB41 avec des rapports de concentrations R=10 et R'=160, les résultats sont illustrés sur la figure 23



*Figure 25 : Évolution du rapport des concentrations  $[BB41]/[BB41]_0$  pour des valeurs de  $R=10$  et  $R'=160$  en fonction du temps d'irradiation.*

Par conséquent, on peut conclure qu'un rapport  $R=[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 10$  et  $R'=[H_2O_2]/[BB41] = 160$  optimise de façon très efficace la minéralisation du BB41 par procédé photo-Fenton.

Des valeurs de  $R$  différentes de 10 entraîneraient une diminution du pourcentage d'abattement, témoignant que l'excès de  $Fe^{3+}$  ou de peroxyde d'hydrogène joue un rôle de facteur limitant dans la minéralisation des composés organiques par le procédé photo-Fenton.

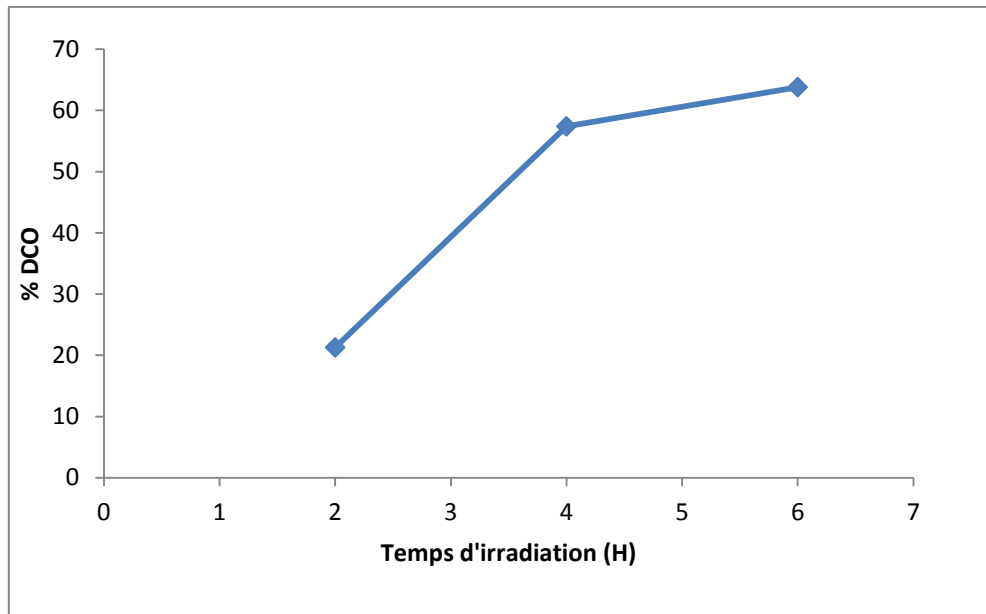
### III.3 Étude de la minéralisation du BB41 : Estimation de la demande chimique en oxygène

Une technique de traitement est d'autant plus appréciée que lorsque celle-ci conduit à une minéralisation totale des polluants. La cinétique de la minéralisation par le procédé photo-Fenton du colorant, a été suivie en mesurant la demande chimique en oxygène en fonction du temps d'irradiation. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 24.

Il est important de remarquer que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente que la décoloration de la solution. Les pourcentages d'abattement de la DCO initiale

sont de: 21,3- 57,4 et 63,8%, respectivement pour 2,4 et 6h d'irradiation. Ceci signifie que, la décoloration peut fournir un aspect esthétique de l'eau, mais ne permet pas sa purification ou sa désinfection totale.

La figure 26 illustre ça :



*Figure 26 : Évolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation.*

### III.4 Étude comparative entre le procédé photo-Fenton à l'échelle laboratoire et le procédé helio-photo-Fenton (Technologie solaire)

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à une étude comparative entre le procédé photo-Fenton par lampe UV et le procédé helio-photo-Fenton (Technologie solaire utilisée lors de cette étude), pour cela nous avons suivi l'évolution de la concentration de deux solutions de colorant BB41 identiques, dans les conditions opératoires suivantes : pH=3,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2\text{mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{mM}$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 27, cette dernière représente la cinétique de disparition du colorant BB41.

Cette figure montre que la décoloration est très rapide dans les deux cas, mais celle de l'essai solaire est beaucoup plus succincte et est de l'ordre de 4 minutes, alors qu'il en a fallu 8 pour l'essai à lampe UV.

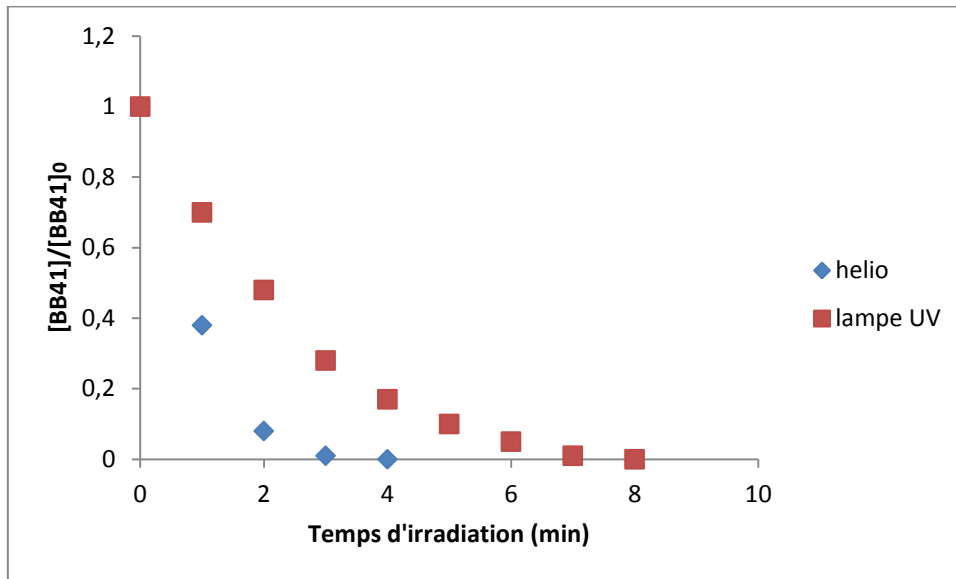


Figure 27 : Cinétique de décoloration du BB41 par les procédés photo-Fenton et hélio-photo-Fenton (solaire) ( $[BB41]=0,2mM$ ,  $[H_2O_2]=2mM$ ,  $[Fe^{3+}]=0,2 mM$ ,  $pH=3$ )

La figure 28 représente l'approche cinétique comparative entre les deux essais :

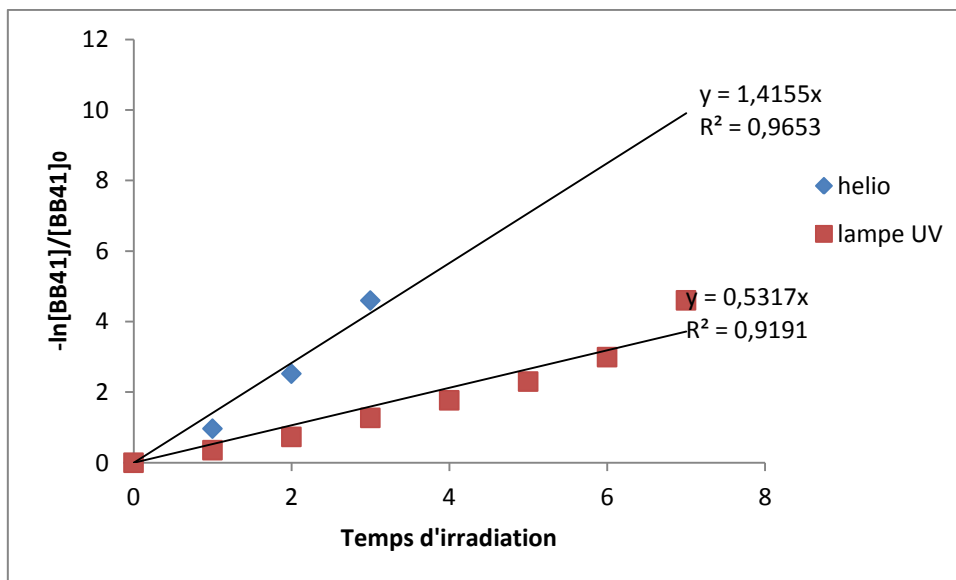


Figure 28 : Approche cinétique des deux essais comparatifs, photo-Fenton et hélio-photo-Fenton ( $[BB41]=0,2mM$ ,  $[H_2O_2]=2mM$ ,  $[Fe^{3+}]=0,2 mM$ ,  $pH=3$ )

Le tableau 11 regroupe les constante cinétiques apparentes de dégradation du BB41 dans le réacteur laboratoire (irradiation artificielle avec lampe UV) et dans l'unité pilote CPC (irradiation solaire).



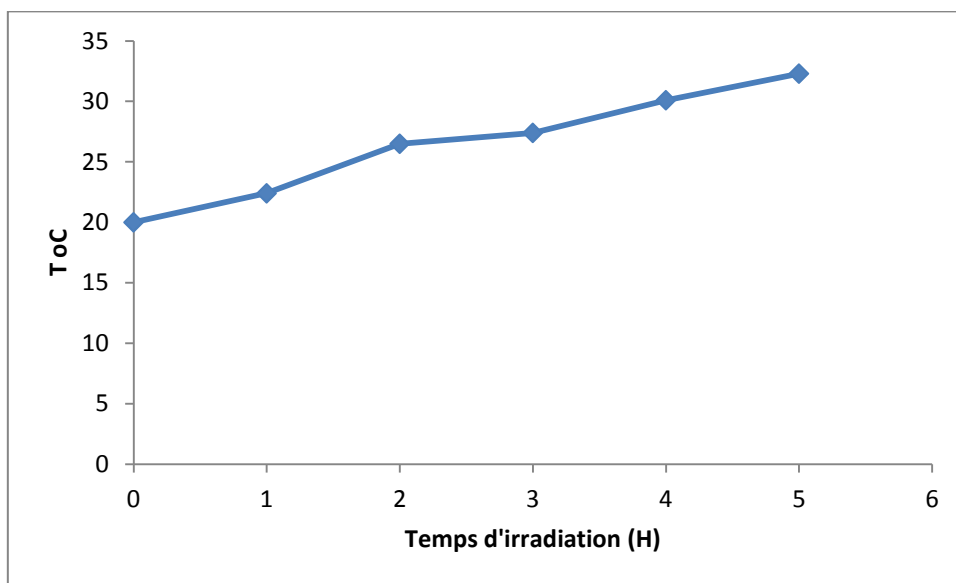
Ces valeurs montrent que l'efficacité de dégradation à l'échelle pilote est plus importantes, cependant, il est difficile de comparer les performances de ce réacteur avec le réacteur laboratoire. Toujours est-il que d'un point de vue énergétique, le pilote est très compétitif notamment par rapport au fait qu'il soit alimenté par panneau photovoltaïque et que la source de lumière soit le soleil. En plus de cela, le réacteur CPC est un réacteur à circulation alors que réacteur laboratoire fonctionne en batch, ce qui change considérablement les conditions hydrodynamiques de chaque installation. En plus de cela, la nature des sources d'irradiation est différente vu que le flux n'est pas le même dans les deux cas, compte tenu du fait que le rayonnement solaire possède un très large spectre regroupant les rayons UV et visible.

	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Réacteur en batch du laboratoire	0,531	0,965
Réacteur pilote	1,415	0,919

Cependant, comme les surfaces d'exposition au rayonnements sont différentes pour les deux réacteurs ainsi que les conditions opératoire, cette comparaison n'est pas très pertinente.

### III.5 Suivi de la température

Nous avons suivi la température au cours du test photocatalytique. Nous avons constaté une augmentation de la température du milieu réactionnel. La figure 27 donne l'évolution de la température au cours du traitement de la solution BB41 sur l'unité pilote. La température peut varier de 25 à 40°C durant le processus de dégradation. Cette augmentation de la température suivant la loi d'Arrhenius peut essentiellement contribuer à l'augmentation de la vitesse de photodégradation.



**Figure 29 : Evolution de la température du BB41 au cours du traitement sur unité pilote CPC ([BB41] =0, 2 mM, [Fe<sup>3+</sup>]=0,2mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2mM, pH=3).**

# CONCLUSION

## Conclusion et perspectives

---

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour principal objectif d'étudier les performances du procédé photo-Fenton pour la minéralisation du colorant basic blue 41. La première étape de ce travail consistait à mettre en évidence la mauvaise dégradation photolytique du BB41 en absence d'oxydant et de catalyseur. La seconde consistant en une série d'essais ayant pour but l'optimisation des principaux paramètres régissant le procédé de photo-Fenton. Il s'agissait donc de déterminer les concentrations idéales en oxydant et catalyseur à utiliser dans le but d'obtenir le taux d'abattement le plus important. Enfin, un essai comparatif entre les deux variantes du procédé photo-Fenton (Utilisation du réacteur solaire CPC et de la lampe UV en laboratoire), a été fait dans le but de déterminer le procédé le plus efficace.

Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses de BB41 peuvent être dégradées de façon efficace par le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> en utilisant un réacteur pilote de type CPC. L'apport en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à des quantités modérées augmente fortement le rendement de la réaction. Pendant que la photolyse de complexes Fe(OH)<sup>2+</sup> produit un apport supplémentaire en radicaux hydroxyles, les réactions de transfert des charges ligand-métal provoquent une augmentation de la dégradation et cela par diminution du carbone organique contenu dans le système grâce à la décarboxylation des intermédiaires organiques acides.

Les rapports des réactifs [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>3+</sup>] et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[BB41] influent fortement sur l'efficacité du procédé photo-Fenton. La valeur idéale du ratio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>3+</sup>] est propre à chaque solution à traiter, mais généralement un ratio avoisinant 10, augmente nettement l'efficacité de la dégradation. Quant au rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[BB41], il est conseillé qu'il soit égal à 160 dans la plupart des cas. Ces deux valeurs optimales nous ont permis de dégrader le BB41 en 10 minutes de traitement. Cependant, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe<sup>3+</sup>, ni celle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

Lors de l'étude comparative entre le procédé héliophoto-Fenton (réacteur solaire CPC) et le procédé photo-Fenton utilisant la lampe UV, il a été constaté que la solution de BB41 soumise aux rayons solaires se dégradait deux fois plus rapidement que celle soumise aux rayons de la lampe UV. Ce résultat prouve clairement que l'utilisation du soleil comme

## Conclusion et perspectives

source d'irradiation est bien plus intéressante, en plus de cela, le réacteur est alimenté énergétiquement par un panneau photovoltaïque, ce qui rend l'installation économiquement et écologiquement parfaite pour une utilisation à l'échelle industrielle, spécialement dans les pays à fort taux d'ensoleillement.

## Bibliographie

- Ahmed M.N., Ram R.N., *J. Env. Pollut*, **77**, 79-86, (1992)
- Andreozzi I.R., Caprio V., Insolla A. and Marotta R., *J. Catalysis Today*, **53**, 51-59,
- BANDARA J, MORRISON C, KIWI J, PULGARIN C, PERINGER P, 1996.
- Bauer C., Jacques P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, **140**, 87-92 (2001)
- BUYUKSONMEZ F, HESS T F, CRAWFORD R L, PASZCZYNSKI A, WATTS R J, 1999.
- COMNINELLIS C, GHERARDINI L, MICHAUD P.A, PANIZZA M, and VATISTAS N, 2001. *Degradation/Decoloration of Concentrated-Solutions of Orange-II – Kinetics*.
- EDELAHI Mohamed Chakib, 2004. *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées*. Thèse, Université de Marne-la-Valée.
- EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998)
- GERNJAK Wolfgang, 2006. *Solar photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances-Process Parameters and Control Strategies*. Doctoral Thesis, Vienna, Austria.
- Guivarch, E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., 'Degradation of azo dyes in water by electron-Fenton process'. *Environ. Chem. Lett.*, (2003), V.1, 38-44.  
*homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the oxidation of organic*

- **IARC**, *World Health Organization International Agency for research on cancer*, Lyon, France, **29** (1982)
- **Kaichouh**, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K., El Hourch ,A., ‘Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions’, *Environ. Chem. Lett.*, (2004), V. 2, 31- 33.
- **KIWI J, PULGARIN C, PERINGER P** , 1994. *Effect of Fenton and Photo-Fenton Reactions*
- **Lucas**, M. S., et **Peres**, J. A, ‘Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation’, *Dyes and pigments*, (2006), V.71, I. 3, 236-244.
- **Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H.**, *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson 2ème édition (1977). *on the Degradation and Biodegradability of 2-Nitrophenols and 4-Nitrophenols in Water-Treatmen*. *Appl. Catal. B.* **3** (4) 335-350. *Optimization of Simultaneous Chemical and Biological Mineralization of*
- **Oros G, Cserhati T, Forgacs E.**, *J. Fresenius Environ Bull*, **10**, 22, 319, (2001)
- **PARSONS Simon**, 2004. *Advanced Oxidation process for Water and WasterWater Perchloroethylene*. *Appl. Environ. Microbiol.* **65** (6) 2784-2788.
- **Pignatello, J.J.**, ‘Dark and phoyoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxyd’. *Environ. Sci. Technol.*, (1992). V.26, 944-951.
- **Platzek T., Lang C., Grohmann G., Gi US., Baltes W.**, *J. Human Exp Toxicol*, **18**, 552, (1999)
- **Prévention de la pollution dans l’industrie textile dans la région méditerranéenne**, Centre d’activité régionale pour la Production Propre, (CAR/PP),(2002).

- **Rathi, A, Rajor, H.K, Sharma, R.K.**, ‘Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup>’. *J. Hazard. Mater.*, (2003), B.102, 231-241.
- **Rehn J.D., Bielski, B.H.J.** *J. Phys Chem*, **89**, 23, 5062-5066, (1985).
- **SARRIA Victor**, 2003. *Coupled advanced oxidation and biological process for substrates*. *Russian Chemical Reviewa* 64(12), 1105-1129.
- **SYCHEV A.Y. and ISAK V.G**, 1995 *Iron compounds and the mechanisms of the Treatment*. IWA Publishing, London. 112.
- **Walsh G.E., Bahner L. H. and Horninig W. B.**, *J. Env. Pollut. Ser., A*, **21**, 169-179 (1980). *Wastewater treatment*. Thèse, EPFL, Lausanne, Suisse.
- **Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L.**, *15th World Conference On Non Destructive Testing*, 15-21 October (2000)
- **Zollinger H.**, *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, (1987)



# ANNEXES

## **Annexe :**

### **Annexe 1 : méthode de dosage de la demande chimique en oxygène (DCO)**

**Principe :** Oxydation chimique des matières réductrices par un excès de  $K_2Cr_2O_7$ . Cette oxydation se réalise en milieu sulfurique ( $H_2SO_4$ ), en présence de sulfate d'argent ( $Ag_2SO_4$ ) comme catalyseur et sulfate de mercure ( $HgSO_4$ ), à ébullition à reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant.

#### **Réactifs :**

- Acide sulfurique pur - sulfate d'argent, la dissolution du sulfate d'argent dans l'acide sulfurique dans une proportion de 23.4g pour 4.25kg d'acide sulfurique, donne le réactif acide.
- La solution de digestion est préparée à partir de 10.2g de bichromate de potassium préalablement séché, qui est introduit dans 500mL d'eau distillé. On ajoute ensuite à cette solution 167mL d'acide sulfurique pur et 33.3g de sulfate de mercure.

#### **Appareillage :**

- Bloc chauffant WTW CR 220
- Agitateur vortex Fisher Bioblock Scientific Top-Mix 11118
- Spectrophotomètre Shimadzu UV-mini 1240

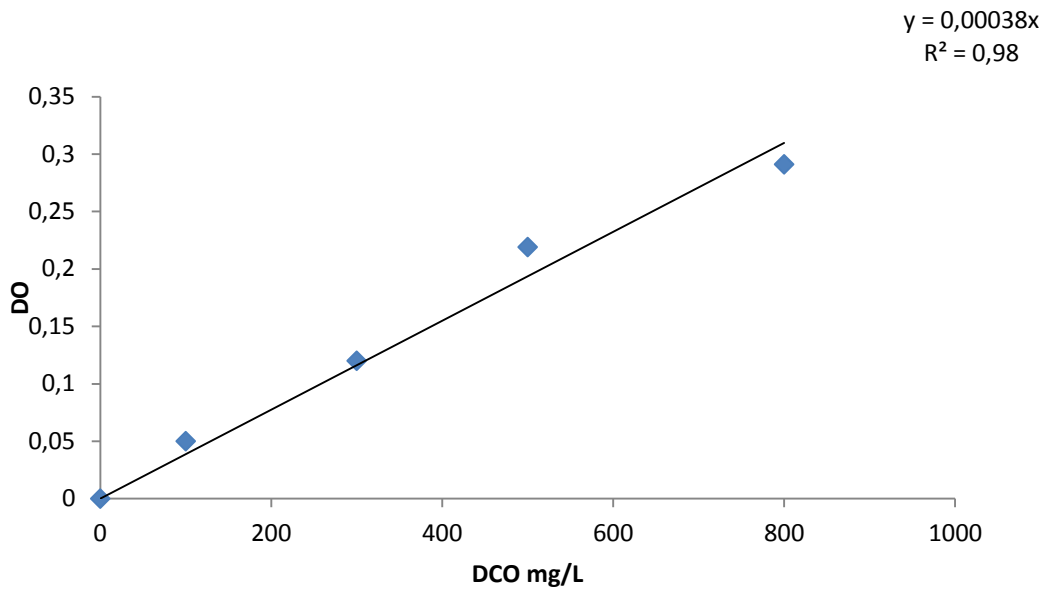
#### **Mode opératoire :**

- Introduire dans un tube de DCO 2,5 mL de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1,5 ml de solution de digestion.
- Ajouter lentement et avec précaution 3,5 mL de réactif acide.
- Agiter pendant quelques secondes à l'aide de l'agitateur vortex.
- Porter à l'ébullition dans un bloc chauffant pendant 2 h.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.

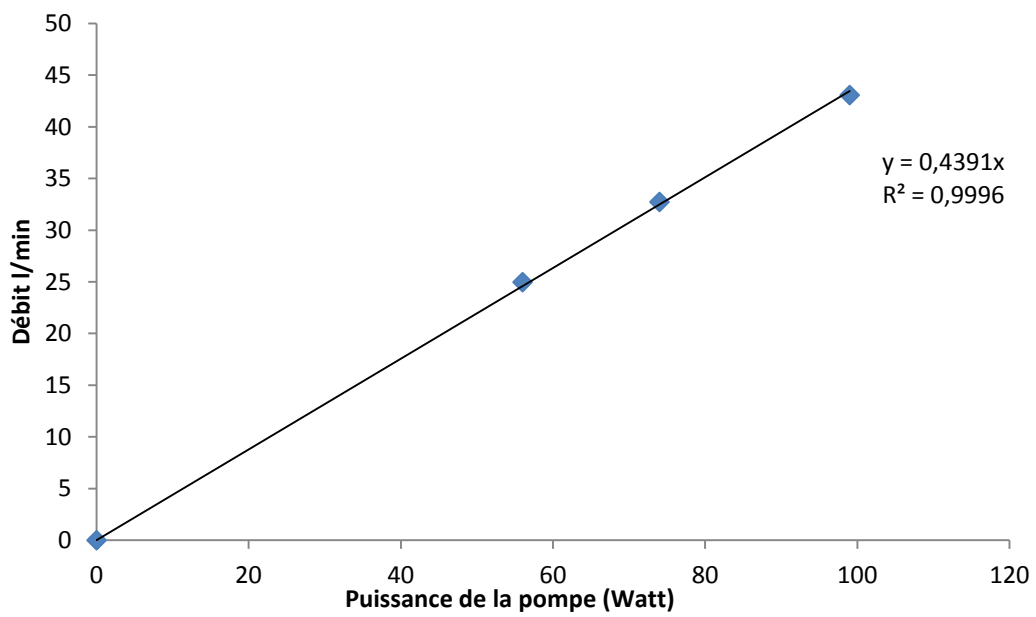
#### **Expression des résultats :**

- Lire la valeur de la densité optique au spectrophotomètre pour une longueur d'onde de 600nm.
- la valeur lue est alors convertie en concentration de DCO par le biais d'une courbe d'étalonnage.

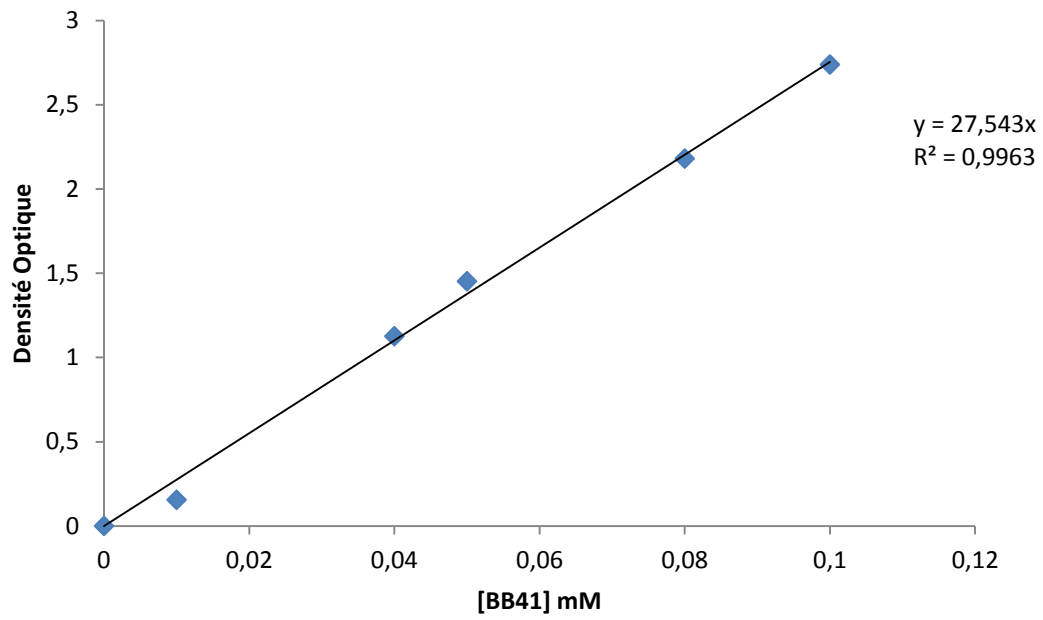
*Annexe 2 : courbe d'étalonnage de la DCO.*



*Annexe 3 : courbe d'étalonnage de la pompe.*



*Annexe 4 : courbe d'étalonnage de la concentration du colorant basic blue 41.*



## ملخص

تسمح عمليات ما يسمى بالأكسدة بالتخلص التام من المواد العضوية السامة المتواجدة في المحيط المائي و التي بإمكانها

اضرار الإنسان و البيئة

هذه الدراسة تركز على معالجة المياه الناتجة من صناعة الغزل والنسيج بواسطة تحفيز ضوئي متجانس وذلك باستخدام

الطاقة الشمسي

واتضح أن التدهور كان جيدا جدا، وهذه نسبة لتركيزات من 10 بين أكسدة والمحفز، و 40 بين أكسدة وصبغ

كلمات البحث : . فينتون مفاعل الطاقة الشمسية، جذور الهيدروكسيل، محفز، وأكسدة-صورة

## Résumé:

Les procédés d'oxydation avancée permettent de se débarrasser complètement des substances organiques dangereuses se trouvant au sein des effluents, et qui peuvent être nuisibles à la santé ainsi qu'à l'environnement.

Cette étude s'est focalisée sur le traitement d'un effluent issu de l'industrie du textile par photocatalyse homogène (procédé photo-Fenton), à l'aide d'un réacteur solaire de type CPC.

Il s'est avéré que la dégradation a été très bonne, et cela pour des ratio de concentrations de 10 entre l'oxydant et le catalyseur et de 40 entre l'oxydant et le colorant.

Mots clés : Photo-Fenton, réacteur solaire CPC, radicaux hydroxyles, catalyseur, oxydant.

## Abstract:

The advanced oxidation processes can completely get rid of hazardous organic substances found in the effluent, which can be harmful to health and the environment.

This study focused on the treatment of effluent from the textile industry by homogeneous photocatalysis (photo-Fenton), using a CPC solar reactor type.

It turned out that the degradation was very good, and for a ratio of 10 between the oxidant and the catalyst and 40 between the oxidant and the dye.

Keywords: Photo-Fenton solar reactor CPC, hydroxyl radicals, catalyst, oxidant.