

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix– Travail – Patrie

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

ÉCOLE NORMALE SUPERIEURE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace– Work – Fatherland

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE

INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

DÉGRADATION DU VIOLET DE CRÉSYL PAR LE PROCÉDÉ FENTON HÉTÉROGÈNE EN MILIEU AQUEUX

*Mémoire présenté et soutenu en exigences des conditions requises pour l'obtention du Diplôme de
Professeur de l'Enseignement Secondaire 2^{ème} Grade (DIPES II)*

Par:

MEWADJOU TIADA Odile

Matricule : 08T0782

Licenciée ès Sciences

Sous la direction de :

LAMINSI Samuel

Professeur

Année 2016

CERTIFICATION

Je soussigné **Pr LAMINSI Samuel** certifie que les travaux effectués par l'étudiante **MEWADJOU TIADA Odile**, matricule 08T0782, dans le cadre de son mémoire de DIPES II intitulé : **DEGRADATION DU VIOLET DE CRESYL PAR LE PROCEDE FENTON HETEROGENE EN MILIEU AQUEUX**, qui est son travail original et authentique effectué dans le Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée option physico-chimie de l'environnement de l'Université de Yaoundé I sous ma direction.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Yaoundé

le

L'encadreur

DÉDICACE

A

Mes parents Papa Ziada Henri et Maman Meffo Jeanne

Ma grande sœur chérie Méfowe Christelle

Mes frères : Tiam ; Koagne ; Lele et Tagne

Mon fiancé Takamgeng Zéphirin

REMERCIEMENTS

Le travail soumis à votre appréciation est le fruit de bonnes collaborations et sur ce, je tiens ainsi à adresser mes remerciements aux personnes qui de près ou de loin ont participé à l'avancement et l'aboutissement de ce mémoire :

- ❖ Au Professeur **FON ABI Charles** chef du département de Chimie ;
- ❖ Au Professeur **LAMINSI Samuel**, chef de l'équipe physico-chimique de l'environnement, pour sa disponibilité, l'affection et ses encouragements permanents. Je lui exprime également mon entière reconnaissance pour avoir accepté de diriger ce travail ;
- ❖ A tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences, plus particulièrement au **Dr ACAYANKA Elie** pour leurs multiples conseils, et leur contribution à ma formation académique ;
- ❖ A tous mes aînés du laboratoire de Chimie Minérale, particulièrement à **TARKWA Jean Baptise** pour ces multiples conseils, la documentation et le suivi sans répit de mes manipulations ;
- ❖ A mes frères et ma grande sœur **MEFOWE Christelle, TIAM Edouard, KOAGNE Joseph, LELE Armel et TAGNE Boris** pour leurs encouragements inconditionnels
- ❖ A mes camarades de promotion, plus particulièrement **NJANKO Georges, MANEGUIM Dolores, MOUNTOUNJOU Olivier** pour l'esprit d'équipe, la joie et la bonne humeur qui nous ont toujours accompagnés ;
- ❖ A toutes mes tantes et a tous mes oncles, tels que **Dr TAGNE Emmanuel, WABO Jean Paul, TANKAM Mirabeau MEGNE Lucile et HAMVEKAM Colette** pour leurs encouragements et soutiens divers ;
- ❖ A tous mes amis : **MASSO Alida, KAMDEU Elodie**, pour leur soutien inconditionnel et leur encouragement ;
- ❖ A mon chéri **TAKAMGENG Zéphirin** pour le soutien et l'encouragement de tous les jours ;
- ❖ A un grand frère **PAMEGUE Patrick** pour tout le soutien moral et autre.

TABLEAUX DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	ii
TABLEAUX DES MATIÈRES.....	iii
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE:.....	1
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES EAUX ET SUR LES COLORANTS ORGANIQUES.....	3
Introduction.....	Error! Bookmark not defined.
I.1- Pollution de l'eau.....	3
I.1.1-Définition.....	3
I.1.2- Différents types de polluants aquatiques.....	3
I.2- Types de pollution des eaux et leurs origines.....	4
I.2.1- Pollution domestique.....	4
I.2.2- Pollution industrielle.....	4
I.2.3- Pluies acides.....	6
I.2.4- Ruissellement dans les zones agricoles.....	6
I.3- Colorants organiques.....	6
I.3.1- Historique.....	6
I.3.2- Développement de la chimie organique et nouveaux colorants de synthèse.....	7
I.3.3- Classification des colorants organiques.....	7
I.3.4- Toxicité des colorants organiques.....	9
I.4- Méthodes de traitement des eaux polluées.....	10
I.4.1- Méthodes classiques de traitement.....	10
I.4.2- Procédés d'oxydation avancés.....	12
I-5 Généralité sur le Procédé Fenton.....	14
I-5-1 Variantes du procédé Fenton.....	15
I-5-2 Procédé Fenton homogène et Fenton hétérogène.....	17
Conclusion.....	Error! Bookmark not defined.

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES	20
II.1-Réactifs chimiques utilisés	20
II.1.1- Polluant cible	20
II-1-2 Catalyseur	20
II.2- Méthode de traitement des effluents synthétiques du violet de crésyl	21
II.2.1 Préparation des solutions.....	21
II.3.2-Courbe d'étalonnage	21
II-3-3 Mode opératoire de traitement.....	22
II-3-4 Spectrophotométrie UV-visible	22
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	24
Introduction	Error! Bookmark not defined.
III.1- Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène	24
III.2-Influence de la masse du catalyseur	25
III.3-Influence du pH.....	26
Conclusion.	Error! Bookmark not defined.
INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES	29
CONCLUSION GÉNÉRALE	30
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	31
ANNEXES.....	35

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'utilisation d'une bauxite riche en Fer comme catalyseur pour le traitement des eaux usées par la réaction de Fenton en phase hétérogène. A cet égard, un échantillon de ce catalyseur a été prélevé dans la Région de l'Adamaoua (MARTAP) Cameroun et broyer à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre prête à l'utilisation.

Le colorant utilisé ici est un colorant organique de la famille des oxazines. Les performances du catalyseur ont été évaluées et comparées avec celle de la littérature. A cet effet, l'étude de l'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène pendant des intervalles de temps (0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60) minutes, a montré que le meilleur taux de dégradation du violet de crésyl est obtenu à une concentration égale à 0,4 mM de H₂O₂ et vaut 82,28%. De même, l'étude de l'influence de la masse du catalyseur pendant le même intervalle montre que le meilleur taux de dégradation du violet de crésyl est obtenu à une concentration de 3g/L de catalyseur, et est égal à 83,82%.

Mots-clés : violet de crésyl, catalyseur hétérogène, Fenton, colorant organique, eaux usées.

ABSTRACT

In this work, Iron rich catalyst was used for the treatment of synthetic waste water by Fenton reaction in a heterogeneous phase. The catalyst, taken from Adamaoua Region (MARTAP) Cameroon, was prepared by grinding in a mortar to obtain the powder.

The organic dye from the azoic dye family was used. The effectiveness of the catalyst was evaluated and compared to that in literature. The influence of hydrogen peroxide concentration within the time interval (0; 10; 20; 30; 40; 50; 60) minutes showed best degradation yield (82, 28%) of cresyl violet at 0,40 mM. The Influence of the mass of the catalyst within the same time interval equally showed best degradation yield (83, 82%) of cresyl violet at 3g/L of the catalyst.

Keywords: cresyl violet, heterogeneous catalyst, Fenton, organic dyes, waste waters.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

POAs : Procédés d'Oxydations Avancées.

CV : Crésyl Violet.

Cat : Catalyseur.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

pH : Potentiel hydrogène.

EPA : Agence de Protection de l'Environnement

ϵ : Coefficient d'absorption du violet de crésyl

L : l'épaisseur de la cuve

C : Concentration de la solution du violet de crésyl

DO : Densité optique

A : Absorbance

UV-Visible : Ultraviolet- visible

POPS : Composés organiques persistants

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma d'une chaîne de traitement des eaux usées..... 10

Figure 2: Ensemble des espèces produites dans un plasma d'air humide 13

Figure 3: Schéma du principe du procédé photo-Fenton 17

Figure 4 : Courbe d'étalonnage du violet de crésyl 21

Figure 5 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène : [CV]= 0,05 mM ;
[Catalyseur]= 3 g/L ; pH = 3..... 24

Figure 6 : Influence de la masse du catalyseur ; [CV]= 0,05 mM ; [H₂O₂]= 0,4mM ; pH=3. 25

Figure 7: Influence du pH : [CV]= 0,05 mM ; [cat]= 3g/L ; [H₂O₂]= 0,4 mM..... 27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les différents types de polluants 4

Tableau 2 : Les différents types de pollution 5

Tableau 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes. 7

Tableau 4: Classement des colorants selon leur structure chimique 7

Tableau 5 : Comparaison entre les processus Fenton homogène et hétérogène. 19

Tableau 6 : Structure moléculaire et caractéristiques physicochimiques du violet de crésyl . 20



INTRODUCTION GÉNÉRALE:

L'eau est un constituant essentiel de tout organisme vivant. Le milieu aquatique est le milieu à partir duquel la vie a évolué et dans lequel la vie existe. Les activités humaines sont connues comme étant des sources principales de pollution de ce milieu aquatique en ce sens qu'ils libèrent d'énormes quantités de produits difficilement biodégradables comme les pesticides et les colorants organiques. La toxicité des différents types de colorants a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.....) que sur les mammifères (Samiha, 2010). En effet, les recherches ont été effectuées dans le but d'étudier l'effet des colorants organiques sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans le système de traitement des eaux résiduaires. Il ressort de cette étude que, les différents colorants testés sont à l'origine de la mortalité chez les algues, les poissons et les êtres humains à grande dose. Ils sont aussi responsables des effets mutagènes et cancérogènes (effet généralement observé chez les ouvriers d'industries de textile) (Samiha, 2010).

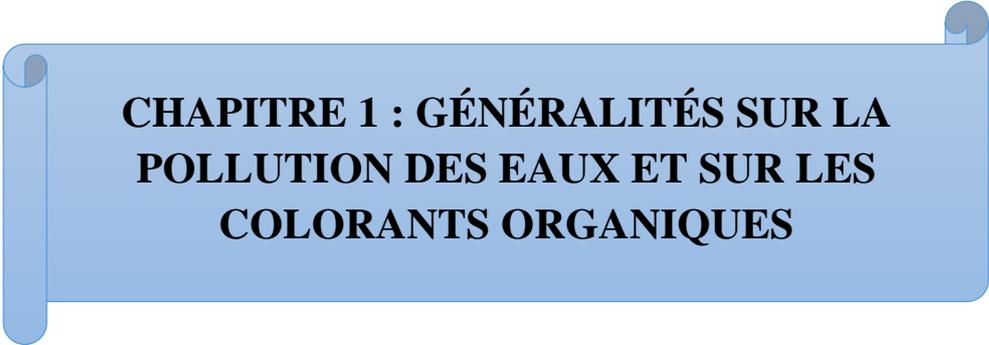
L'élimination des produits chimiques à effet polluant dans les effluents industriels constitue de nos jours un enjeu majeur. Autrefois, les méthodes utilisées pour le traitement de ces polluants étaient entre autre les méthodes classiques telles que l'adsorption, la filtration membranaire, la coagulation-floculation etc... (Siham, 2014). Ces méthodes se sont avérées moins efficaces du fait de la complexité des polluants rejetés, et surtout à cause des normes environnementales de plus en plus strictes qui sont imposées aux industriels. De ce fait, de nouvelles méthodes plus efficaces ont été mises sur pieds. Celles-ci sont basées sur les procédés d'oxydation avancés dont l'efficacité repose sur la production des radicaux HO• qui ont un grand pouvoir oxydant et qui sont susceptibles de dégrader de manière non sélective et rapide une grande majorité des polluants organiques issus des rejets industriels (Beyram, 2012). Le procédé Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancés catalytique au cours duquel la réaction entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène (encore appelé réactif de Fenton) produit les radicaux HO• et les ions ferriques. Ces ions ferriques réagissent de nouveau avec le peroxyde d'hydrogène et régénèrent les ions ferreux et les radicaux perhydroxyles (Ménana, 2010). Ce réactif de Fenton peut être utilisé en phase homogène comme en phase hétérogène dans le traitement des eaux usées. La réaction Fenton en phase hétérogène est de nos jours plus sollicitée par plusieurs chercheurs du fait de son efficacité et de la possibilité de recyclage du catalyseur (Flotron, 2004).

Il est donc question dans ce travail de valoriser un matériau local riche en Fer comme catalyseur hétérogène de Fenton dans le traitement des eaux usées (afin de lutter contre la

pollution d'environnement) et déterminer la vitesse maximale de dégradation du violet de crésyl.

Le présent travail s'articulera autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à la revue bibliographique où sont abordées les notions sur la pollution de l'eau et les généralités sur les colorants organiques ;
- Le chapitre deux nous présentera les réactifs utilisés, les techniques de traitement et d'analyse utilisées;
- Le chapitre trois présentera les résultats de l'étude de la dégradation du violet de crésyl par le procédé Fenton en phase hétérogène, leurs interprétations et leurs discussions.



**CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA
POLLUTION DES EAUX ET SUR LES
COLORANTS ORGANIQUES**

Aujourd'hui, la résolution des problèmes d'épuration exige une certaine approche multidisciplinaire dans laquelle la qualité souhaitée des eaux révèle des exigences de l'agriculture, des besoins industriels, des municipalités, des zones de loisir, des exigences domestiques, bref des besoins humains. De ce fait, il est important de connaître la définition de pollution de l'eau et des différents types de polluants aquatiques.

I.1- Pollution de l'eau

I.1.1-Définition

La pollution d'une eau est la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de l'eau causée par l'introduction directe ou indirecte des déchets ou sous-produits à l'état solide, liquide ou gazeux (Tchoffo, 2008).

Il est donc judicieux d'étudier les différents types de polluants aquatiques avant de se poser la question sur les méthodes et leur traitement.

I.1.2- Différents types de polluants aquatiques

Les eaux dans les milieux naturels peuvent contenir plusieurs types de polluants (Coquery, 2011).

- Les macropolluants : il s'agit des matières en suspension, des matières organiques ou des nutriments tels que les nitrates, qui sont dans les eaux à des concentrations de l'ordre du milligramme par litre.
- Les micropolluants : ils sont problématiques car sont présents dans les eaux traitées et dans les milieux naturels où elles sont déversées. Ces micropolluants se trouvent dans les eaux naturelles sous forme dissoute et s'associent aux particules en suspensions

Les différents types de polluants sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les différents types de polluants

MACROPOLLUANTS	MICROPOLLUANTS	
	ORGANIQUES	INORGANIQUES
Matières en suspensions, matières organiques, nitrates, phosphates.	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), phénols, plastifiants, solvants organochlorés, phtalates, détergents, pesticides, polychlorobiphényles, substances pharmaceutiques, hormones, nouveaux composés émergents etc...	Métaux et métalloïdes : Pb, Hg, Cd, Ni, Cu, Zn, As, Cr, Co, Fe etc...

I.2- Types de pollution des eaux et leurs origines

I.2.1- Pollution domestique

La pollution domestique provient de l'utilisation quotidienne de l'eau à la maison. Les eaux usées domestiques renferment des matières organiques solubles, colloïdales et en suspension. Les eaux usées domestiques traditionnelles regroupent les eaux "ménagères" (eaux de cuisine et de salle de bain) et les eaux dites vannes. A celles-ci s'ajoutent les eaux de pluie et les eaux "collectives" de lavage des rues, des marchés, des commerces, des bâtiments scolaires, des hôpitaux et des hôtels. La pollution domestique est la principale cause de l'augmentation du phosphore dans les eaux usées, substance responsable, avec les nitrates, des phénomènes d'eutrophisation (Eckenfelder 1982, http 2009).

I.2.2- Pollution industrielle

L'industrialisation est l'une des causes majeures de la pollution de l'eau dans nos villes (Samiha, 2010). Il existe divers types de pollutions industrielles selon l'utilisation qui est faite de l'eau au cours des procédés industriels. Ainsi, les industries peuvent causer :

- ❖ Des pollutions chimiques dues à la libération d'énormes quantités de produits toxiques (métaux lourds, métalloïdes etc.) souvent corrosifs (pesticides, organochlorés etc.) et bien d'autre dans l'environnement mettant ainsi en péril des vies.
- ❖ Pollution physique : Elle altère la transparence de l'eau (les matières en suspensions), agit sur la température de l'eau (pollution thermique) et sur sa radioactivité.
- ❖ Pollution microbiologique : Elle est à l'origine des différentes maladies hydriques due à la présence des bactéries, des virus et des champignons provenant des effluents urbains, d'élevage etc (Tiya, 2009). Ces différents types de pollution sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous établi par C. Levêque (L'évêque, 1996).

Tableau 2 : Les différents types de pollution

Types de pollution	Nature chimique	Sources
Physique		
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales électriques
Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installation
Matières organiques		
Pollution organique	Glucides, protide, lipides	effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
	ammoniac, nitrates	Elevages et piscicultures
Chimique		
Fertilisants	nitrates, phosphates	agriculture, lessives
Métaux et métalloïdes	mercure, cadmium, plomb, aluminum, arsenic...	industries, agriculture, pluies acides, combustion
Pesticides	insecticides, herbicides, fongicides	agriculture, industries
Organochlorés	PCB, solvants	Industries
Composées organiques de synthèse	nombreuses molécules	Industries
Détergents	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
Hydrocarbures	hydrocarbures	industrie pétrolière, transports
Microbiologique		
Pollution microbiologique	bactéries, virus, champignons	effluents urbains et d'élevage

I.2.3- Pluies acides

Les eaux de pluie dans le passé étaient considérées comme source d'eau pure. De nos jours cela n'est plus le cas à cause des polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote, de soufre et de carbone provenant des activités humaines. En effet, en présence d'humidité (pluie), des gaz comme le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote provenant des émissions industrielles se transforment dans l'atmosphère en acide sulfuriques et nitriques générant ainsi les pluies acides. Ces acides en suspension dans l'air sont toxiques pour les poumons et corrodent tout ce qui est en marbre, en calcaire ou en métal. Des forêts, des lacs sont détériorés par les pluies acides. Ces pluies brûlent les feuilles des plantes et rendent les lacs trop acides pour la vie des poissons et des autres êtres vivants.

I.2.4- Ruissellement dans les zones agricoles

Elle se développe depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'intensification, surtout dans le domaine des cultures labourées (sur fertilisation, traitements excessifs, érosion des sols). Les herbicides, insecticides et autres produits phytosanitaires, qui sont de plus en plus utilisés, s'accumulent le plus souvent dans les sols, les nappes phréatiques et la chaîne alimentaire (Mansour, 2011).

Après avoir recensé les types de polluants, de pollution et leurs origines, il est important de s'intéresser au cas spécifique des colorants organiques.

I.3- Colorants organiques

I.3.1- Historique

Jusqu'au XIX^{ème} siècle avec l'avènement embryonnaire de la chimie organique une quinzaine de colorants voient le jour. Ces colorants sont extraits des produits naturels et souvent végétal comme : l'indigo qui est un colorant bleu provenant de l'Intigotier encore appelé *Ingofera tinctoria* ; l'alizarine colorant rouge extrait de la garance (*Rubia tinctoria*) ; la lutéoline (colorant jaune) extrait du réséda *luté ola* communément appelé *gaude*. Ils peuvent aussi être d'origine animale comme : la pourpre des phéniciens (Liban) extraite du mollusque *Murex Brand ares* et le rouge de cochenille et kermès obtenu à partir d'insectes.

Le premier colorant synthétique date de l'année 1856 et a été synthétisé par le chimiste anglais William Henry Perkin. Ce colorant, appelé mauvéine de part sa couleur mauve a été obtenu par oxydation de l'aniline. Après William Henry Perkin, plusieurs autres colorants synthétiques ont vu le jour avec le développement de la chimie organique.

I.3.2- Développement de la chimie organique et nouveaux colorants de synthèse

Profitant de la recherche en chimie organique qui se développe en Europe, de nouveaux colorants, n'ayant pour la plupart aucun lien avec la nature, voient le jour. Ainsi, un type entièrement nouveau de matière colorée apparaît en 1862 : les colorants azoïques, de formule générale $R-N=N-R'$ qui constitue aujourd'hui le groupe le plus large de colorants synthétiques. En 1884, est synthétisé le rouge Congo, encore appelé colorant direct, premier d'une lignée de colorants très appréciés capables de teindre le coton sans additifs pour le fixer à la fibre. D'autres catégories importantes de colorants apparaissent au XX^{ème} tels que (Kamgang, 2013) :

- ❖ Les colorants dits dispensables qui pénètrent dans les fibres(1922).
- ❖ Les colorants réactifs qui se lient chimiquement à la fibre et résistent bien au lavage (1956).

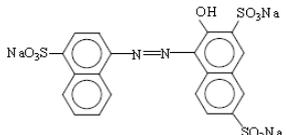
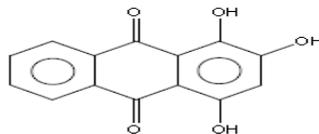
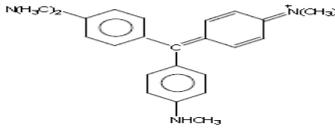
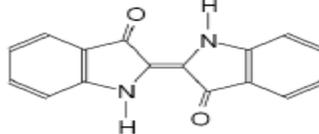
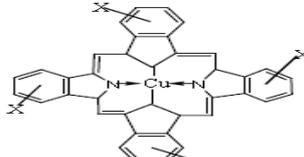
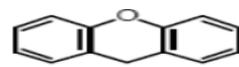
Tableau 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes (Mansour, 2011).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.3.3- Classification des colorants organiques

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. Les colorants synthétiques peuvent être classés selon leurs structures chimiques et leurs méthodes d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)(Samiha 2010, Taffer 2007, Lamri 2010). Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Des études ont montré que plusieurs de ces colorants sont toxiques, mutagènes et leur traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur (Chen et al. 2004).

Tableau 4: Classement des colorants selon leur structure chimique

Colorants	Exemple et formule semi développée de chaque colorant	Comportement
Azoïques	 <p>Colorant azoïque Acide rouge 27</p>	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.
Anthraquinonique	 <p>colorant anthraquinone</p>	Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. 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'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène.
Triphénylméthane	 <p>Colorant triphénylméthane violet 1</p>	Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique.
indigoïdes	 <p>colorant indigo</p>	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.
phtalocyanines	 <p>la phtalocyanine de cuivre</p>	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.
Xanthène	 <p>Colorant Xanthone</p>	Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie.

I.3.4- Toxicité des colorants organiques

La toxicité des colorants est liée à leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à l'autre. Elle est aussi liée à leurs modes d'utilisation. Certains de ces colorants (comme le rouge de méthyle) présentent un réel danger sur la santé. Ils peuvent aussi provoquer l'irritation cutanée et oculaire, l'irritation de tractus respiratoires et digestive s'ils sont inhalés ou digérés (Samiha, 2010). Ceci exige donc un traitement préalable des effluents avant leurs rejets dans la nature. En effet, la toxicité des colorants est due à la teneur en groupements cancérigènes tels que : les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, les sels de Baryum et de Plomb. Ces groupement attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer (Sirianuntapiboon et al. 2007).

❖ Cas des colorants azoïques

Une étude effectuée sur les classifications chimiques et tinctoriales des colorants a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques (Cunningham et al. 1990). En 1895, une augmentation du nombre de cancers de la vessie a été observée chez des ouvriers de l'industrie textile, ceci liée à leurs expositions prolongées aux colorants azoïques. De plus, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (Tchoffo, 2008).

La toxicité des colorants azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA des Etats unis, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable (Naidja, 2010).

❖ Cas des colorants xanthènes

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photo-oxydation légère dépendante (Naidja, 2010). Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à une quantité suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction photo-toxique (Redha 2011).

Face à la toxicité de ces différents colorants et la pollution de l'environnement causée par ces derniers, un traitement préalable est nécessaire. De ce fait plusieurs méthodes de traitement peuvent être encouragées.

I.4- Méthodes de traitement des eaux polluées

I.4.1- Méthodes classiques de traitement

Une chaîne de traitement plus ou moins sophistiquée doit être mise sur pieds étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Ainsi les différentes étapes de traitement d'une eau usée sont présentées sur la figure 1.

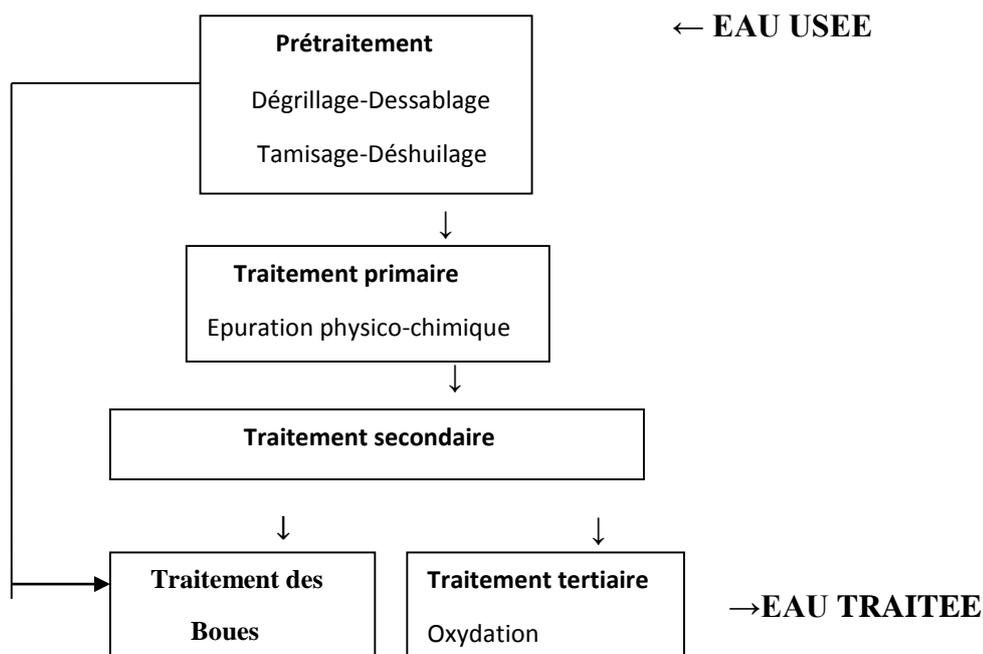


Figure 1: Schéma d'une chaîne de traitement des eaux usées (Noureddine 2008).

Les méthodes classiques de traitement qui expliquent brièvement ce schéma sont les différents procédés suivant :

a) Les procédés physiques

- **Adsorption sur charbon actif** : L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que

gazeux. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau. L'adsorption sur charbon actif est une méthode très répandue. Les propriétés adsorbantes du charbon actif ont largement fait l'objet de la dépollution de l'eau usée, la purification de l'air et en particulier le traitement des polluants organiques et inorganiques par plusieurs chercheurs (Beyram, 2012). Néanmoins, le coût du charbon actif est relativement élevé.

- **Filtration sur membrane**

Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse (Siham 2014, Beyram 2012, Redha 2011). La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» (Redha, 2011). En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause du prix des matériaux utilisés en grande partie (Doubla et al. 2007).

b) Le procédé biologique

Les procédés biologiques sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Le traitement des rejets industriels dans ce procédé peut se faire en présence de l'air comme en absence de l'air (traitement biologique aérobie et traitement biologique anaérobie) ; mais en présence de l'air le rendement est élevé et le temps de traitement plus court par rapport à au traitement effectuer en absence de l'air (Tiya, 2009). Ce procédé est plus appliqué dans le traitement des polluants organiques. Il s'avère moins efficace face aux effluents industriels à cause de leurs toxicités qui entraineraient la mort des microorganismes ou de leurs très faibles biodégradabilités (Ménana, 2010). De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter et demandent un second traitement afin de ne pas polluer l'environnement (Siham, 2014).

c) Les procédés chimiques

Le traitement par les procédés chimiques peut se faire par ajout des agents oxydants ou réducteurs. Les oxydants généralement utilisés dans ce traitement sont Cl_2, O_2, H_2O_2, O_3 . Ces oxydants permettent le traitement d'énorme quantité d'eaux usées et une diminution du taux de coloration (Siham, 2014). Les réducteurs chimiques tels que le Chlorure d'Etain et l'Hydrosulphite décolorent efficacement les colorants azoïques. L'inconvénient de ce procédé

réside d'une part dans l'investissement et le coût de traitement, et d'autre part dans la formation des sous-produits cancérigènes (trihalogénométhane produit de chloration) et reste inefficace face à certains colorants. Les procédés chimiques ne permettent pas la dégradation complète des polluants d'où l'appel aux procédés d'oxydation avancés (Lamri, 2010).

I.4.2- Procédés d'oxydation avancés

Les procédés chimiques, qui utilisent le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'irradiation par la lumière UV, ou l'utilisation simultanée de ces réactifs et/ou leur couplage avec des catalyseurs (sels de cuivre, de zinc, oxyde titane etc.) sont désignés sous le terme global de procédés d'oxydation avancés (POA). Ce sont des techniques particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés « récalcitrants » toxiques, et non-biodégradables. Ces procédés présentent un grand avantage dans la mesure où ils sont constitués d'une grande variété de méthodes caractérisées par la génération in situ du radical hydroxyle (HO^\bullet), qui est un oxydant très puissant capable de réagir avec des composés organiques persistants (POPS) pour donner des dérivés déshydrogénés ou hydroxylés qui peuvent à leur tour subir une minéralisation complète.

a) Le procédé plasma

Le plasma se définit comme un mélange gazeux globalement neutre du point de vue électrique, constitué de particules chargées (ions et électrons) et neutres (molécules, atomes et radicaux) le plus souvent à l'état excité (Redha 2011, Noureddine 2008). Il a été utilisé pour la première fois par le physicien Langmuir pour désigner des gaz plus ou moins ionisés au sein de décharges électriques. Il existe deux grandes familles de plasma classées en fonction de la température des espèces produites. Ainsi, on distingue les plasmas chauds et les plasmas froids. Entre ces deux grandes familles de plasma se trouve celle des plasmas tièdes, pseudo famille dont l'étude permet généralement de comprendre les propriétés des deux familles préalablement cités.

Le principe du procédé est basé sur la production des espèces chimiques à partir de molécules neutres de gaz. L'ensemble des espèces produites dans le réacteur plasma sont regroupés sur la figure 2. Ce procédé a été largement utilisé aussi bien dans le traitement des eaux polluées (Siham 2014-Ménana 2010, Abdelmark et al. 2008-Tiya et al. 2015) que pour la dégradation des composés organiques volatiles (Yaping et al. 2010).

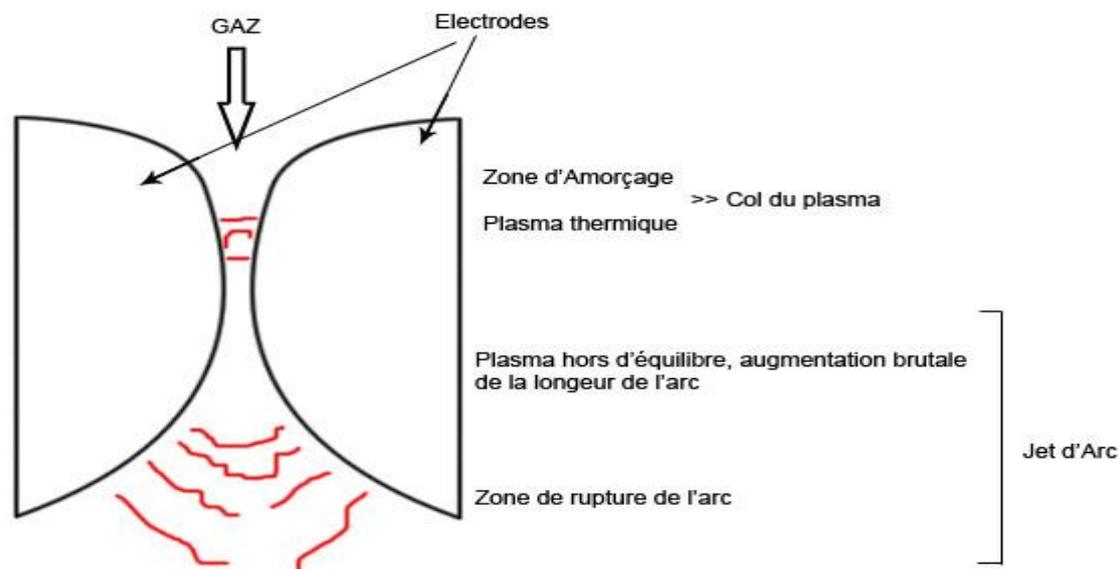


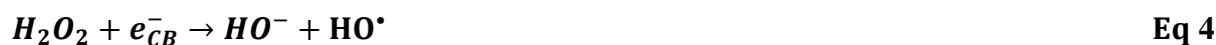
Figure 2: Ensemble des espèces produites dans un plasma d'air humide (Tiya, 2015).

b) Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

Ce procédé consiste en l'irradiation d'un semi-conducteur (photocatalyseur) par une radiation UV. On observe le déplacement des électrons de la bande de valence du semi-conducteur vers la bande de conduction (e_{CB}^-) laissant ainsi un trou noté h_{vB}^+ dans la bande de valence. Le photocatalyseur le plus utilisé de nos jours est le dioxyde de Titane (TiO_2) du fait de sa bonne stabilité chimique. Les radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eaux, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface ($Ti - OH$) suivant les équations suivantes :



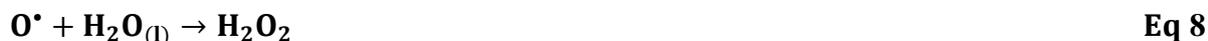
Le peroxyde d'hydrogène est formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide et peut de nouveau produire des radicaux hydroxyles.



Ces espèces réactives produites sont capables de dégrader les composés organiques directement à la surface du catalyseur car possèdent un potentiel capable de réduire ou d'oxyder les molécules organiques : $+0,5V \leq E^\circ(e_{CB}^-) \leq -1,5V$; $+1V \leq E^\circ(h_{vB}^+) \leq 3,5V$; $E^\circ(HO^\bullet) = 2.85V$ (Flotron, 2004).

c) Procédé d'ozonolyse (UV/O₃) (Mericom 2012-Hnatiuc 2002)

L'ozone est un puissant oxydant ayant un potentiel d'oxydation de l'ordre de 2,07 V/ENH. Il se décompose rapidement en phase gazeuse en oxygène et en dioxygène lorsqu'on l'irradie avec une lumière de longueur d'onde $\lambda \leq 310$ nm. Sous l'action d'une atmosphère humide, il réagit avec l'eau pour former les radicaux hydroxyles en phase aqueuse et l'oxygène se recombine pour former le peroxyde d'hydrogène. Sa stabilité dans l'eau dépend du pH, la température, des rayonnements UV et de la présence des inhibiteurs de propagation (Mericom 2012-Hnatiuc 2002). Tout ce mécanisme se déroule suivant les équations suivantes :

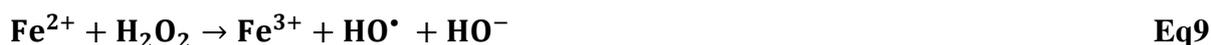


d) Procédé Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

L'oxydation homogène avec le réactif de Fenton se produit en présence d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne qui amène à la formation des radicaux hydroxyles. Il s'agit d'une réaction d'oxydation catalytique car le fer agit comme catalyseur. Le procédé Fenton étant au centre de notre étude, il s'avère nécessaire de décrire les généralités et les variantes de ce procédé.

I-5 Généralité sur le Procédé Fenton

Le procédé Fenton a été mis sur pied pour la première fois à la fin du XIX^{ème} siècle. Cependant, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. La réaction principale permettant la formation dans le milieu des radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux.



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydro peroxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser (Samiha 2010, Noureddine 2008).

L'étude de la dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a été révélée très efficace. Plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants organiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction (Gombert et al. 2011). Le rapport des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{colorant}]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de colorants par la réaction Fenton (Gombert et al. 2011, Kuo 1992). Le procédé Fenton est considéré aujourd'hui comme le procédé le plus utilisé dans le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles. Cependant ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en réactifs et qui contraint de ce fait à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène coûteux. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé et réduire le coût d'utilisation dans certains cas.

I-5-1 Variantes du procédé Fenton

❖ Procédé électro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques connus sous le nom procédé électro-Fenton ont été développés afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions redox suivantes :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté dans le milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont simultanément

réduits à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu et de façon continue les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (Flotron 2004, Azri et al. 2013).

❖ Procédé photo-Fenton

Dans le système Fenton, la génération des ions Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ limite le degré de minéralisation des polluants. Par contre l'irradiation UV dans le procédé photo-Fenton favorise la régénération des ions Fe^{2+} . En présence du peroxyde d'hydrogène, ces ions ferreux formés génèrent des radicaux hydroxyles et les ions ferriques et le cycle recommence. Les radicaux hydroxyles produits à la fois par photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité de ce procédé. L'ensemble du processus est donné par les équations 14-18 et le schéma du principe est résumé par la figure.



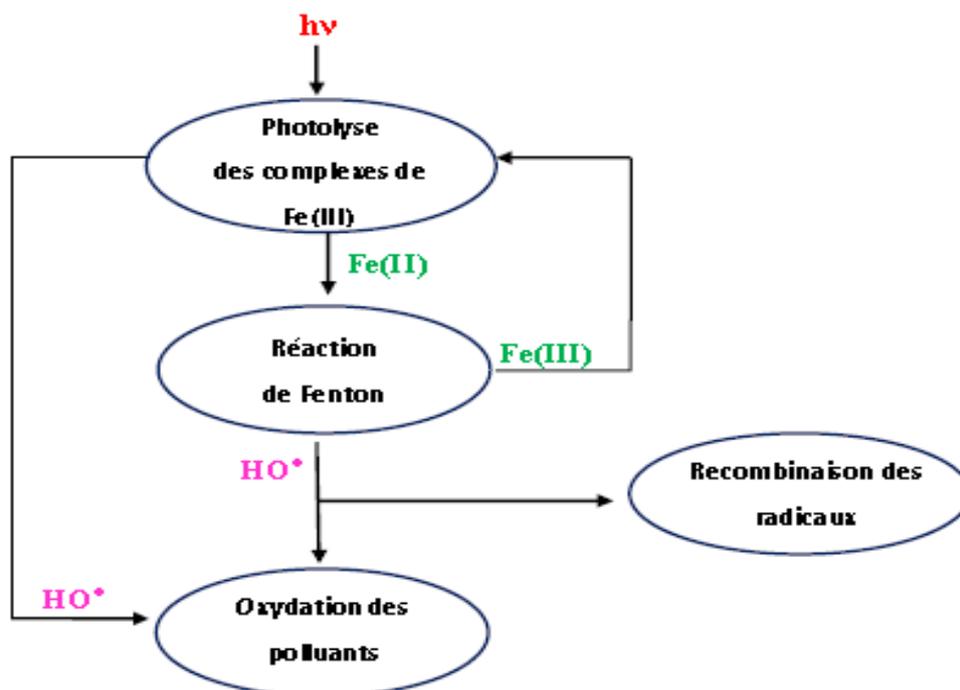


Figure 3: Schéma du principe du procédé photo-Fenton

I-5-2 Procédé Fenton homogène et Fenton hétérogène

L'efficacité globale du Fenton homogène est limitée par des inconvénients importants (tableau 5). Il s'agit de la génération des hydroxydes de Fer qui sont des boues et peuvent exiger des traitements secondaires pour se conformer aux réglementations environnementales. Une fourchette étroite de pH (2-3) qui nécessite un fort conditionnement avant et après le traitement. Les ions ferreux peuvent être désactivés en raison de la complexation des agents tels que des anions phosphate et certains intermédiaires (produits oxydations). Il est impossible dans le procédé Fenton homogène de recycler le catalyseur à la fin de la réaction car il se trouve dans la même phase que la solution à traiter (Tiya 2014, Kuo 1992-Daud et al. 2010, Soon et al. 2011).

Dans le cas du procédé Fenton hétérogène, les catalyseurs sont solides, le Fer reste immobilisé sur les supports solides ou à l'intérieur de la structure et dans les couches intermédiaires du catalyseur. En conséquence, les catalyseurs peuvent maintenir leur capacité à générer des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène et la précipitation d'hydroxyde de Fer est empêchée. Autrement dit, outre les limites des lixiviations du Fer, les catalyseurs peuvent être facilement récupérés après la réaction et restent actifs pendant les opérations successives (Tiya 2014, Doubla et al. 2008).

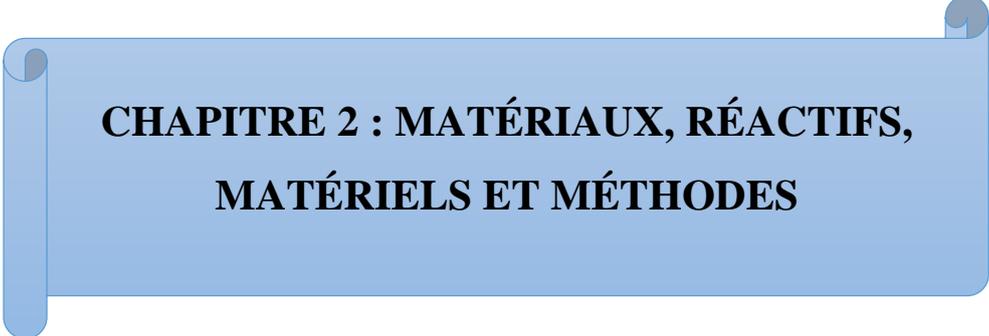
De nos jours, plusieurs catalyseurs hétérogènes contenant du Fer sont utilisés dans le procédé Fenton pour le traitement des eaux usées. Ces catalyseurs peuvent d'une part être synthétiques ; C'est le cas des nanoparticules contenant du fer synthétisé à partir des feuilles du thé vert (Shahwan et al. 2011) utilisée dans la dégradation des colorants cationiques et anioniques en solution. C'est également le cas des catalyseurs obtenus par fixation du fer sur un support (Hassan et al. 2011, Dukkanc et al. 2010- Gao et al. 2015). D'autre part ces catalyseurs peuvent aussi être naturels. C'est le cas du phosphate naturel (Gao et al. 2014), de l'argile saponite (Herney, 2007), et de la bauxite utilisée dans ce travail.

Tableau 5 : Comparaison entre les processus Fenton homogène et hétérogène (Soon, 2011).

	Fenton homogène	Fenton hétérogène
Phase	même phase que les réactifs	Deux phases différentes (solide et liquide)
Mécanisme de dégradation	Réactions chimiques uniquement (interactions entre le catalyseur et les composés à traiter)	réactions chimiques + phénomènes physiques d'adsorption/désorption à la surface du catalyseur
Activité catalytique	rapide	favorisée lorsqu'elle est soumise à l'irradiation d'une source UV
Sites actifs	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeOOH ²⁺ , complexes d'ions du fer	oxydes de fer dispersés sur la surface, complexes d'ions du fer, ions du fer
pH	étroite gamme de pH acides + ajustement du pH aux alentours de 3 avant la réaction et neutralisation du pH après réaction	large gamme de pH
Post-traitement	grande quantité d'effluents traités précipités sous forme de boue d'hydroxyde ferrique lorsque la solution de la réaction est neutralisée dans le post-traitement	petite quantité d'hydroxyde ferrique formée dû au lessivage des composants actifs dans la solution traitée
Perte du catalyseur	grande perte de catalyseur après la réaction	perte de fer limitée, car la phase active est fixée sur la surface du matériau solide poreux
Récupération du catalyseur	nécessité d'étapes de séparations supplémentaires pour récupérer le catalyseur après le traitement pour répondre aux normes environnementales ([ion de Fe dans effluents] <2ppm)	récupération et régénération faciles
Désactivation	réaction irréversible avec les produits + réfractaire vis-à-vis de certains polluants chimiques ralentissant la réaction	lessivage des sites actifs du support à faible pH et donc perte de l'activité catalytique + dégradation ralentie dû à un empoisonnement du catalyseur

L'objectif de ce chapitre était de présenter une étude bibliographique des eaux usées. Il ressort de ce chapitre que les eaux usées contiennent divers types de polluants classées en deux catégories : les macropolluants et les micropolluants. On retient également que les eaux usées sont à l'origine de la pollution de l'environnement et de divers cas de maladies. De nouvelles techniques appelées procédés d'oxydations avancées ont été étudiées. Ces

techniques sont basées sur la production des radicaux libres HO• qui sont des oxydants non sélectifs capable de dégrader et de minéraliser ces colorants. Parmi ces procédés d'oxydations avancées se trouve le procédé Fenton hétérogène qui est de nos jours sollicité par un bon nombre de chercheurs grâce à son efficacité et la possibilité de recyclage du catalyseur.



**CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX, RÉACTIFS,
MATÉRIELS ET MÉTHODES**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les réactifs utilisés, les méthodes de préparation et de conservation des échantillons, ainsi que les techniques de traitement et d'analyse utilisées.

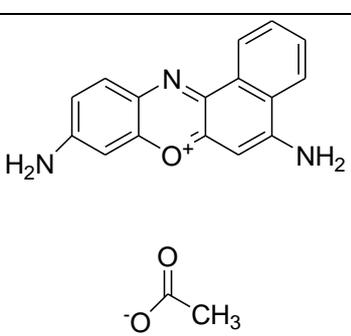
II.1-Réactifs chimiques utilisés

II.1.1- Polluant cible

❖ Propriétés physico – chimiques du violet de crésyl

Le violet de crésyl est un colorant du groupe des Oxazines ; il s'avère très intéressant à cause de ses remarquables qualités métachromatiques. En cytologie animale, il colore le cytoplasme en bleu, la chromatine des noyaux en rouge violet, le collagène en rouge clair, le cartilage en rouge, l'hémoglobine en jaune. Nous pensons qu'il a un avenir prometteur en mycologie pour les tissus végétaux. On peut le laisser agir de 15 minutes à 12 heures, sans crainte de sur coloration.

Tableau 6 : Structure moléculaire et caractéristiques physicochimiques du violet de crésyl

Nom commercial	Violet crésyl
Structure moléculaire	
Formule chimique	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ O ₃
Masse molaire (g/mol)	321,33
Point de fusion	140-145°C
Apparence	Poudre violette
Solubilité 20°C (g/L)	70
Longueur d'onde en nm	586

II-1-2 Catalyseur

Le catalyseur utilisé dans cette étude est une bauxite riche en Fer provenant de la région de l'Adamaoua. Après échantillonnage, ce matériau a été broyé à l'aide d'un mortier.

II.2- Méthode de traitement de l'effluent synthétique du violet de crésyl

II.2.1 Préparation des solutions

Une solution mère du violet de crésyl de concentration 1mM a été préparée par dissolution de 0,32 g de ce composé dans une fiole jaugé de 1000 mL rempli préalablement au $\frac{1}{4}$ avec de l'eau distillée. Le mélange a été complété au trait de jauge, puis homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Les solutions filles ont été obtenues par dilution de la solution mère.

II.3.2-Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde maximale d'absorption de la solution de violet de crésyl obtenue par balayage sur le spectrophotomètre UV-visible est de 586 nm. Les solutions filles de concentration respectives ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4 ; 0,2 ; 0,1 ; 0,08 ; 0,05 mM sont obtenues par dilution successive de la solution mère dans une fiole jaugé de 50 mL. Ceci est fait afin de tracer la courbe d'étalonnage de la figure 4 traduction graphique des résultats listé dans le tableau 7.

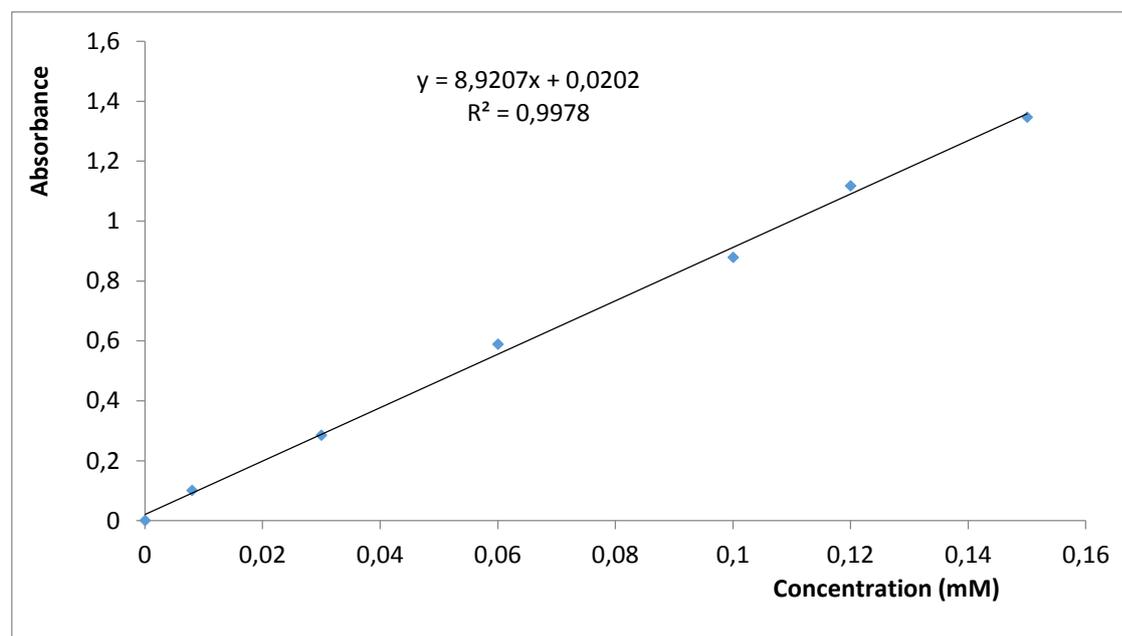


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du violet de crésyl

Cette droite nous montre que l'absorbance croît proportionnellement avec la concentration du violet de crésyl. Ceci donne une droite affine $y = f(x)$ où x et y représente respectivement les concentrations et absorbances du violet de crésyl.

$$Y = 8,9207x + 0,0202 \quad \text{Eq 19}$$

Cette relation permet de déterminer les concentrations résiduelles selon l'équation suivante.

$$X = \frac{Y - 0,0202}{8,9207} \quad \text{Eq 20}$$

II-3-3 Mode opératoire de traitement

Pour chaque test, 25 mL de solution aqueuse du violet de crésyl (4 mmol) sont introduits dans un bécher de 500 mL, puis le pH est ajusté à 3. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique.

- **Pour l'influence de H₂O₂**

La réaction est déclenchée à 25°C (condition douce de température) par ajout de 0,05 ; 0,2 et 0,4 mM de H₂O₂ et de 0,5g/L de catalyseur. A intervalles de temps données (0, 10, 20,30, 40,50, 60 minutes), 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue de marque *Injekt*TM (10mL) munis d'une aiguille de marque *Terumo – Neolus* et introduits via un filtre à seringue (0,22 µm, membrane PTFE) dans des cuves en PMMA. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement.

- **Pour l'influence de la masse du catalyseur**

La réaction est déclenchée à 25°C (condition douce de température) par ajout de 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 g/L de catalyseur et de 0,4 mM de H₂O₂. A intervalles de temps donnés (0, 10, 20,30, 40,50, 60 minutes), 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue de marque *Injekt*TM (10 mL) munis d'une aiguille de marque *Terumo – Neolus* et introduits via un filtre à seringue (0,22 µm, membrane PTFE) dans des cuves en PMMA. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement.

II-3-4 Spectrophotométrie UV-visible

L'analyse des échantillons prélevés au cours du processus de dégradation a été réalisée par mesures spectrophotométriques UV-Visible à une longueur d'onde λ égale à 586 nm pour le violet de crésyl. Cette valeur de longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du violet de crésyl. Les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Spectrodirect suivant la loi de Beer-Lamber (Equation 21).

$$DO = A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon LC \quad \text{Eq 21}$$

ε : Coefficient d'absorption du violet de crésyl

L : l'épaisseur de la cuve

C : concentration de la solution du violet de crésyl

DO : densité optique

A : absorbance

Le taux de dégradation (%) au cours du temps est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\text{Taux d'abattement} = \frac{\text{concentration initiale} - \text{concentration résiduelle}}{\text{concentration initiale}} \times 100 \quad \text{Eq22}$$



**CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET
DISCUSSION**

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la dégradation du violet de crésyl par le procédé Fenton en phase hétérogène. Il sera question d'observer, d'analyser, d'interpréter et établir une comparaison entre ces résultats et ceux des travaux antérieurs.

III.1- Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

L'effet de la concentration initiale du H_2O_2 sur la vitesse de dégradation a été étudié et les résultats sont consignés dans le tableau 8 de la figure 5.

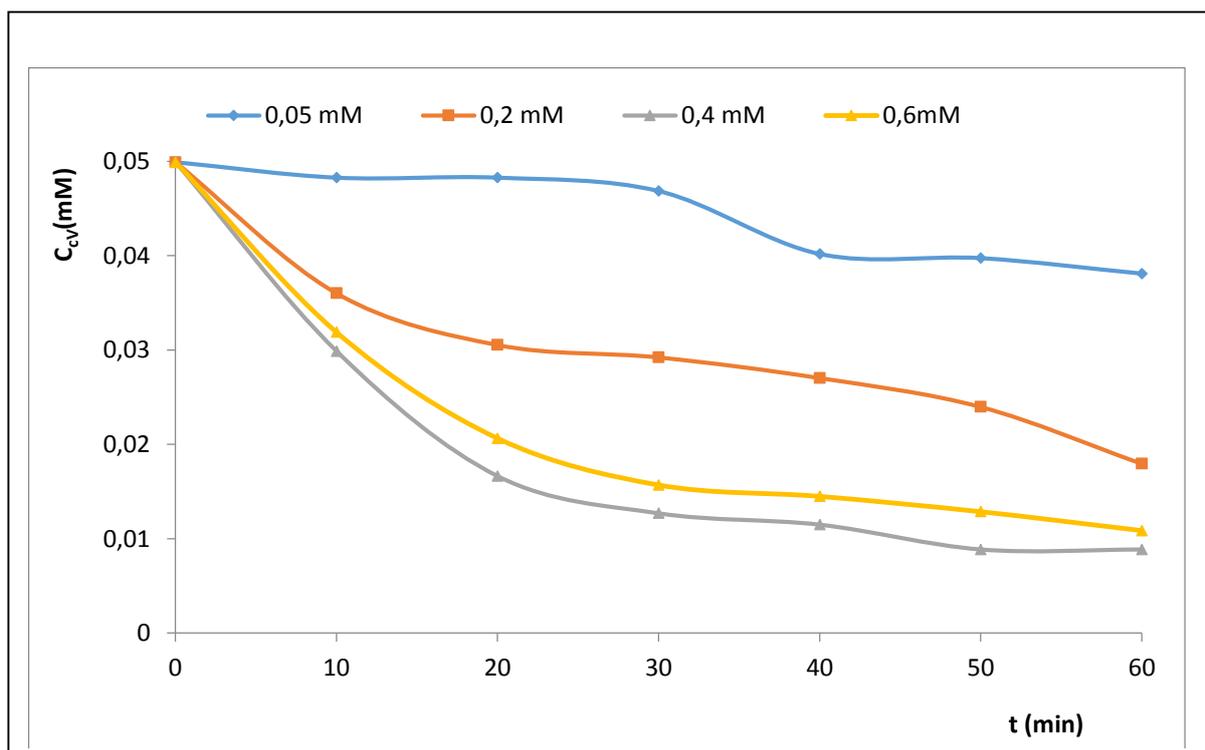
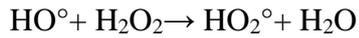


Figure 5 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène : [CV]= 0,05 mM ; [Catalyseur]= 3 g/L ; pH = 3

Cette figure montre que le taux de dégradation varie suivant les concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène utilisées. Pour des concentrations initiales de 0,05mM, 0,2mM, 0,4mM et 0,6mM de peroxyde d'hydrogène, on obtient respectivement 23,83%, 64,11%, 82,28% et 78,28% de taux de dégradation au bout de 60 minutes de traitement. Ainsi, une variation de la concentration de 0,05mM à 0,4mM, entraîne une formation progressive des radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation du polluant. En revanche une concentration supérieure à 0,4 Mm (par exemple 0,6 mM) diminue le taux de dégradation. Ce phénomène, s'explique par la consommation des radicaux hydroxyles formés par l'excédent de peroxyde d'hydrogène suivant l'équation :



Eq23

En outre, on note aussi la recombinaison des radicaux hydroxyyles (Ghaly et al. 2001), suivant la réaction dont l'équation est :



Eq24

Ainsi, nous notons une concentration de 0,4 mM, comme meilleure pour la dégradation du polluant à pH = 3 et une concentration de 3g/L de catalyseur.

III.2-Influence de la masse du catalyseur

Une étude portant sur l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du violet de crésyl a été effectuée. Les résultats obtenus après 60 minutes de traitement pour chaque masse sont données dans le tableau 9 et représenté dans la figure 6.

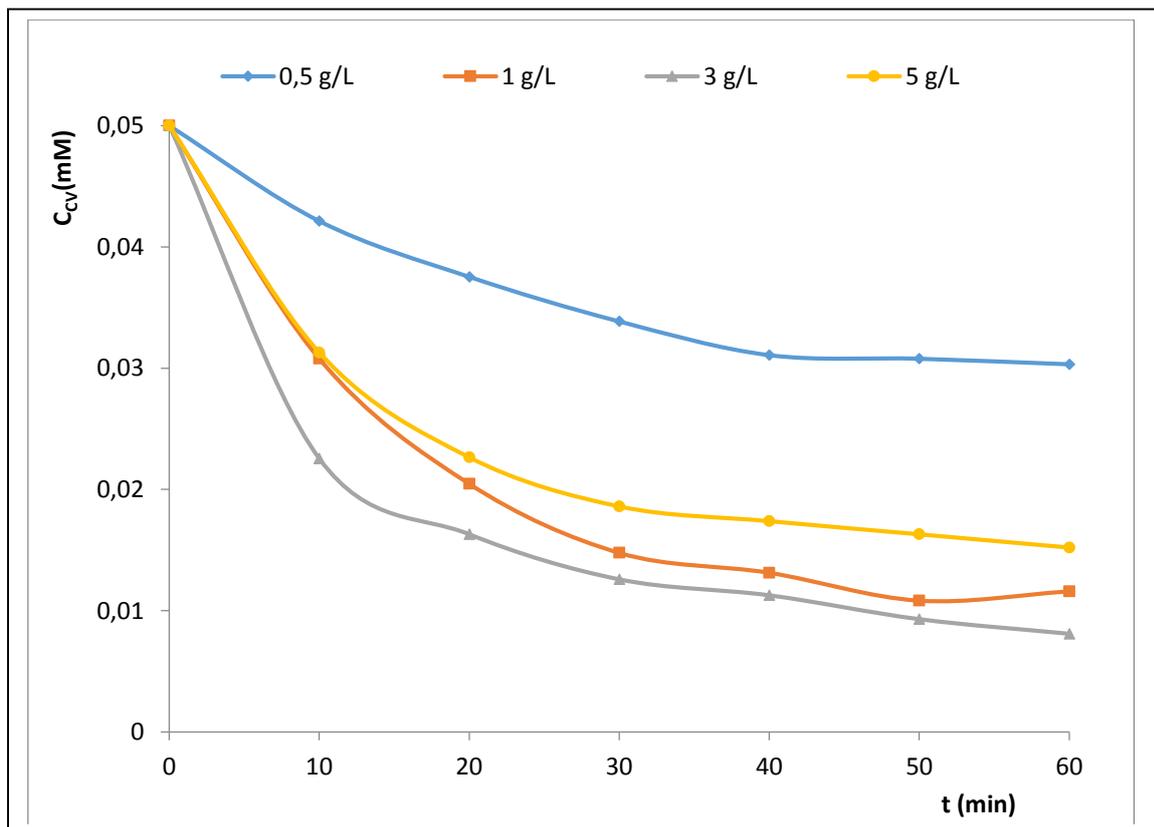


Figure 6 : Influence de la masse du catalyseur ; [CV]= 0,05 mM ; [H₂O₂]= 0,4mM ; pH=3

Il ressort de cette figure que le taux de dégradation augmente de 39,35 à 83,82% lorsqu'on augmente respectivement la concentration du catalyseur de 0,5 à 3 g/L. Pour des concentrations supérieures à 3 g/L de catalyseur (par exemple 5g/L), le taux d'abattement

diminue. Le maximum est atteint à la concentration de 3g/L du catalyseur. Le meilleur taux de dégradation est celui obtenu avec une concentration de 3 g/L et est égale 83,82%. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la quantité de sites actifs dans le milieu qui, en présence de l'eau oxygéné, produit des quantités importantes de radicaux hydroxyles suivants les équations 9 et 10 précédemment mentionnées. L'augmentation de la quantité des radicaux hydroxyles dans le milieu augmente par conséquent le taux de dégradation du polluant en solution. Ce paramètre a été étudié au cours de la dégradation du colorant Acide Rouge I et les résultats similaires ont été obtenus (Daud et al. 2010, Dukkanc et al. 2010). Ainsi, la diminution observée pour des concentrations entre 3 et 5 g/L de catalyseur s'explique par une faible production des radicaux hydroxyles dus à une saturation en sites actifs.

III.3-Influence du pH

L'influence du pH initial d'une solution est un paramètre très important dans l'étude de la dégradation des colorants par le procédé Fenton. Il est à noter que la valeur de ce dernier est fonction de l'origine des effluents. C'est pourquoi durant toute l'étude, on a travaillé sur une gamme de pH donnée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 10 de la figure7.

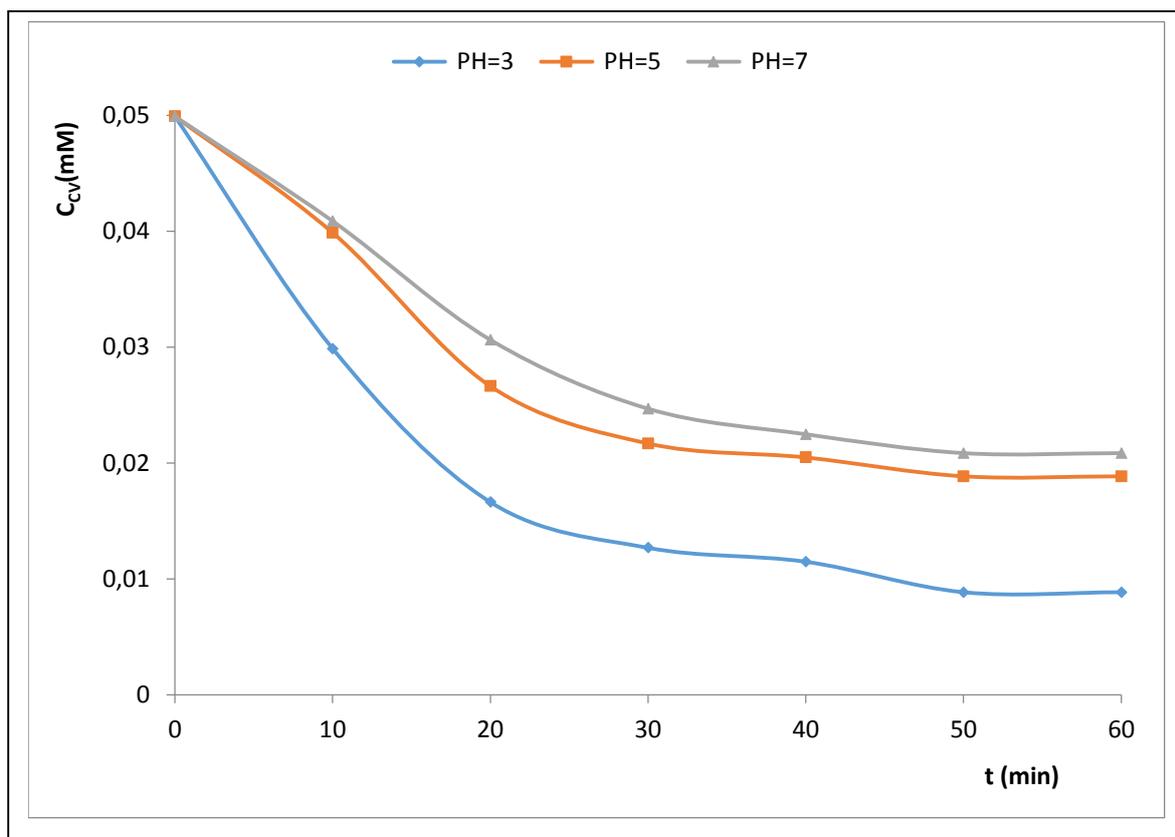


Figure 7: Influence du pH : [CV]= 0,05 mM ; [cat]= 3g/L ; [H₂O₂]= 0,4 mM

Il ressort de cette figure que la dégradation du violet de crésyl est plus accentuée à pH=3. En effet, on obtient un taux d'abattement de 82,28% avec ce pH, valeur supérieure à celle obtenue aux pH respectifs 5 et 7. Mais, l'avantage de ce pH est qu'à cette valeur, une grande quantité de Fer contenu dans le catalyseur est lessivée et reste en solution sous forme d'ions ferriques lors du traitement. Les ions ferreux produits réagissent avec l'eau oxygénée restant en solution en phase homogène. Ainsi, la catalyse homogène de Fenton se produit et compétitivement avec la catalyse hétérogène, ce qui permet d'obtenir un taux d'abattement élevé (Flotron, 2004). À un pH égal 7, on observe une baisse du taux d'abattement car le fer à commencer à se précipité sous forme d'hydroxyde (Base et Mesmer, 1986). Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature (Titus et al.2004). En effet, il a été démontré dans plusieurs travaux que le pH idéal pour la réaction de Fenton doit être compris entre 2,5 et 3,5 (Dukkanc et al. 2010, Herney et al. 2007). C'est donc pour cette raison que dans cette étude, on a travaillé à pH=3 dans le but d'obtenir un bon taux de dégradation tout en limitant le processus de lessivage du catalyseur.

En somme, on peut noter que ce catalyseur naturel peut être utilisé efficacement dans la dégradation du violet de crésyl. Les conditions optimales pour la dégradation du violet de crésyl sont tels que : $[H_2O_2]= 0,4 \text{ mM}$; $[Catalyseur]= 3\text{g/L}$ et $\text{pH}= 3$.



INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

Nous futurs enseignants, ressortons du laboratoire de recherche mieux outillés que par le passé car nous avons appris beaucoup de chose notamment :

- ✓ Nous familiariser avec le matériel de laboratoire, ce qui nous permettra une meilleure animation des séances de travaux pratiques dans les lycées et collèges.

- ✓ De maîtriser certaines techniques de laboratoire telles que : pesées, préparation de solution, filtration, méthodes de caractérisation qui nous permettront de mieux expliquer aux élèves les modes opératoires et les aider mieux aborder les exercices à caractère expérimental. (cas de l'identification d'ions)

- ✓ Développer un esprit critique, d'analyse de jugement et de synthèse dans l'exploitation et l'interprétation des données, des documents et de reformuler les informations reçues en d'autres termes car la préparation pédagogique d'une leçon nécessite une documentation variée d'où nous ne devons tirer que l'essentiel.

- ✓ D'interpréter les différents résultats obtenus lors d'un travail

- ✓ Maîtriser les logiciels informatiques tels que word, chemdraw, paint, powerpoint qui constituera un grand atout dans la conception et saisie des épreuves, fiches de travaux dirigés, planches afin que les leçons que nous aurions à dispenser soient préparées dans les règles de l'art.



CONCLUSION GÉNÉRALE

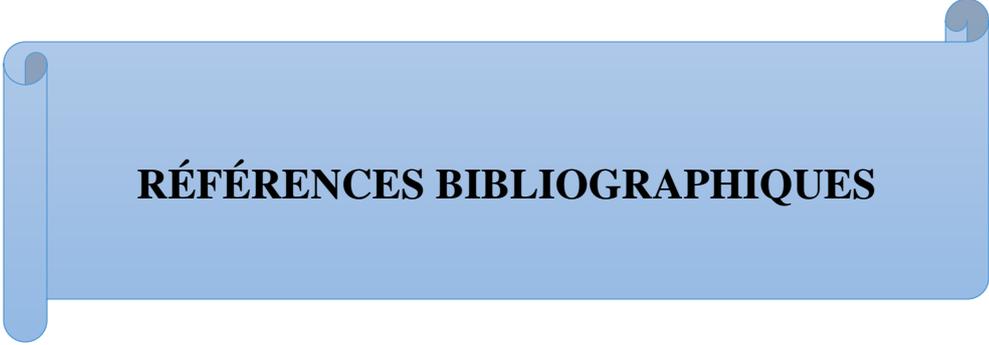
L'objectif de ce travail a été d'étudier la dégradation du violet de crésyl par le procédé Fenton en utilisant un catalyseur naturel, notamment une bauxite riche en Fer.

Les résultats de l'influence du peroxyde d'hydrogène montrent que le meilleur pourcentage de dégradation est celui obtenu à une concentration de 0,4mM et est égal à 82,28%. De même, l'influence de la masse du catalyseur montre que le meilleur pourcentage de dégradation est celui obtenu à une concentration de 3g/L et est à 83,82%. En outre l'étude de l'influence du pH montre que le pH idéal pour la dégradation du violet de crésyl est 3. L'étude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation du violet de crésyl a montré que l'activité catalytique augmente avec la concentration du catalyseur.

En définitive, cette étude a permis de montrer l'efficacité du catalyseur dans la dégradation d'un colorant organique, le violet de crésyl par la réaction catalytique de Fenton en phase hétérogène. Cette technique est donc prometteuse et des études supplémentaires méritent d'être effectuées afin de réduire le temps de traitement et augmenté le taux de dégradation du polluant à des concentrations élevées en utilisant ce catalyseur d'abord à l'échelle expérimentale et pourquoi pas à l'échelle industrielle.

Pour les études ultérieures, nous envisageons :

- Effectuer une chromatographie liquide à haute performance afin de détecter la formation des composés secondaires et de proposer un mécanisme de dégradation du violet de crésyl.
- Effectuer un couplage plasma/Fenton hétérogène afin d'augmenter l'efficacité du processus et de réduire le temps de traitement.
- Effectuer une étude cinétique de la dégradation



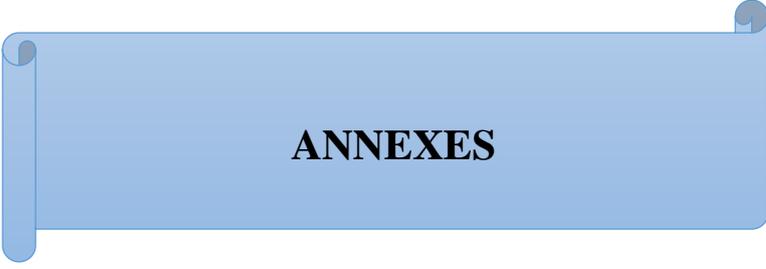
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelmalek F, Torres R.A, Combet E, Petrier C, Pulgarin C, Addou A. (2008), Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions; Separation and Purification Technology doi:10.1016/j.seppur.
- Azri M, Zerouali D. (2013), Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène ; Revue des Energies Renouvelables 16 : 11 – 22.
- Base Jr. CF, Mesmer RE (1986). The hydrolysis of cations, Krieger publishing company, Florida, USA.
- Beyram T. (2012), Traitement des polluants organiques persistants par décharge à barrières diélectrique (DBD) et par décharge électrique ; Thèse de doctorat ; l'Université de Pierre et Marie Curie – Paris VI 114p.
- Brisset J.L. (2009), La foudre en bouteille : Décharge électrique glissantes à pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement ; Union des professeurs de physique et chimie 103 : 257-279.
- Chen J.P; Wang L. (2004), Characterisation of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors; Chemosphere 54: 39-404.
- Coquery M ; Ruel S.M. (2011), l'eau, sa purification et les micropolluants ; chimie et la nature.
- J.Cunningham J; Al-Sayyed G. (1990), Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters; Journal of Chemical Society, Faraday Transactions; 86: 3935-3941.
- Daud N.K; Ahmad M.A; Hameed B.H. (2010), Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst; Chemical Engineering Journal; 165:111-116.
- Deer W; Howie R; Zussman J. (1978), Rock-forming minerals; 2nd Ed, Volume 2A, Longman, London.
- Doubla A ; Tsagou-Sobze E.B, D. Moussa D ; Brisset J.L. (2007), Destruction plasma chimique d'urée et de thiourée par décharge électrique à pression atmosphérique ; Revue des sciences de l'eau ; 20 : 265-272.

- Dukkanc M; Gunduz G; Yilmaz S; Prihod'ko R.V. (2010), Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis ; Journal of hazardous Materials, 181: 343-350.
- Eckenfelder W.W. (1982), Gestion des eaux usées Urbaines et Industrielles ; Technique et documentation (Lavoisier) –F75384 Paris cedex 08, 502p.
- Flotron V. (2004), La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles ; Thèse de doctorat ; l'Institut National Agronomique Paris-Grignon ; l'Institut National Agronomique Paris-Grignon 355p.
- Gao Y; Wang Y; Zhang H. (2014), Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-fenton catalyst under visible irradiation 8 doi.org/10.1016/J.apcatb 2015.11.005.
- Gombert P ; Carré J. (2011), Toxicité et Ecotoxicité des principaux traceurs fluorescents employés en hydrogéologie et de leurs produits de dégradation ; kartologrn ; 58 :41-43.
- Hassan H; Hameed B.H. (2011), Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of reactive Blue 4; journal of Chemical Engineering; 171:912– 918.
- Herney J; Ramirez; Costa A.C, Madeira L.M; Mata G;Vicente M.A;Rojas-Cervantes M.L; López-Peinado A.J; Martín-Aranda R.M. (2007), Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay ; 77: 44-56.
- Hntiuc E. (2002), « Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants », Technology and Document (Lavoisier) Paris.
- http (2009), //www.Pollution de l'eau.mht
- Kamgang Teukeu G. (2013), Contribution à l'étude de la dépollution des effluents industriels par le procédé photo-Fenton : cas de la dégradation du Naphtol Blue Black ; Mémoire de master, Université de Yaoundé I 45p.
- Kuo W.G. (1992), Decolorization dye wastewater with Fenton's reagent; Water Research; 26: 881-886.
- Lamri N. (2010), Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ; Mémoire de Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine 122p.

- L'évêque C. (1996), Écosystèmes aquatiques ; Hachette.
- Mansour H.B. (2011), Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ; Revue des sciences de l'eau 24 : 209-238.
- Ménana H. (2010), Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse ; Thèse de doctorat ; Université de Toulouse 196p.
- Merica N-Bourdet (2012), Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils a pression atmosphérique ;Thèse de doctorat ; Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes » 241p.
- Naidja L. (2010), Elimination des colorants orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par absorption ; Mémoire de Magister en Chimie ; Université de Mentouri de Constantine 122p.
- Noureddine B. (2008), Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 support ; Thèse de doctorat, Université IBN ZOHR 117p.
- Redha Merouani D. (2011), traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation Avancées (POA) ; Thèse de doctorat ; Université des sciences et technologies de Lille 202p.
- Samiha H. (2010), Etude de la dégradation de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels ; Thèse de doctorat, Université de Tunis-El Manar 209p.
- Shahwan T; Abu Sirriah S; Nairat M; Boyacı E; Eroğlu A.E; Scott T.B; Hallam K.R. (2011), Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes; Chemical Engineering Journal ; 172: 258-266.
- Siham G. (2014), Élimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée ; Mémoire de Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - « Mohamed Boudiaf » 85p.

- Sirianuntapiboon S; Srisornsak P. (2007), Textile Dyes removal from wastewater effluent using biofloculants produced by indigenous bacterial isolates; *Bioresource Technology*; 98 1057-1066.
- Taffer R. (2007), Photo dégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque) ; Mémoire du diplôme de Magister en chimie ; Université Mentouri-Constantine 129p.
- Tchoffo Fokou J.D. (2008), Evaluation des propriétés acide-bases dans le cas du plasma d'arc électrique rampant dans l'air humide : Application au cas des eaux de la CAMWater et du rouge de crésol ; Mémoire de D.E.A, Université de Yaoundé I 73p.
- Titus M.P, Molina V.G, Banos M.A, Gimenez J, Esplugas S (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B : Environ.* 47 : 219-256.
- Tiya Djowe A. (2009), Mise en évidence des propriétés oxydo-reductrices du GLIDARC sur les complexes : cas de l'Orthophenantroline ferreuse et du Vert Naphtol B ; Mémoire de Master ; Université de Yaoundé I 73p.
- Tiya Djowe A. (2014), Absorbants et catalyseurs à base de l'argile préparés par voie plasma chimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles ; Thèse de doctorat en cotutelle ; Université de Yaoundé I/Université catholique de Louvain 225p.
- Tiya Djowe A; Laminsi S; Noupeyi G.L; Gaigneaux E.M. (2015), Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution ; *Applied Catalysis B : Environmental* ; 176 (2015) 99–106.
- Yaping Z; Jiangyong H; Hongbin C. (2010), elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-fenton catalyst FeOOH/resin ; *journal of photochemistry and photobiology* 212: 94–100.



ANNEXES

Annexe 1



Spectrophotometre UV-Visible de
marque AQUALITIC



Agitateur et la solution mère de
violet de crésyl



Solution mère de violet de crésyl



Solution contenant le catalyseur
et le peroxyde d'hydrogène



Echantillons traités

Annexe 2

Tableau VII : Courbe d'étalonnage du violet de crésyl

T (min)	0	10	20	30	40	50	60
Abs (nm)	0	0,1	0,285	0,589	0,879	1,117	1,346
Conc(mM)	0	2,5	10	20	30	40	50

Tableau VIII : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Cv (mM)/ t (min)	0	10	20	30	40	50	60
0,05	0,05	0,048	0,048	0,046	0,040	0,039	0,038
0,2	0,05	0,036	0,030	0,029	0,027	0,023	0,017
0,4	0,05	0,029	0,016	0,012	0,011	0,008	0,008
0,6	0,05	0,031	0,020	0,015	0,014	0,012	0,010

Tableau IX : Influence de la masse du catalyseur

Cv (g/L)/ t (min)	0	10	20	30	40	50	60
0,5	0,05	0,042	0,037	0,033	0,031	0,030	0,030
1	0,05	0,030	0,020	0,014	0,013	0,010	0,011
3	0,05	0,029	0,016	0,012	0,011	0,008	0,008
5	0,05	0,031	0,022	0,018	0,017	0,016	0,015

Tableau X : Influence du pH

pH (°c)/ t (min)	0	10	20	30	40	50	60
3	0,05	0,029	0,016	0,012	0,011	0,008	0,008
5	0,05	0,040	0,026	0,021	0,020	0,018	0,018
7	0,05	0,040	0,030	0,024	0,022	0,020	0,020