



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :

2018-2019

N° D'ORDRE : 0278/2020.....

N° CARTE D'ETUDIANT :

CI0414002377

Laboratoire des
Sciences et
Technologies de
l'Environnement

MASTER

Physique-Chimie Appliquée

Option : Chimie Environnementale

THEME :

**Dégradation du colorant « Red 6 » par
photo-Fenton en phase homogène en
milieu aqueux**

Présenté par :

AMANI Koffi Romario

JURY

Président : M. KONE Tidiani, Professeur Titulaire,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Directeur : M. TRAORE Karim Sory, Professeur Titulaire,
Université Nangui Abrogoua

Encadreur : M. DIARRA Moussa, Maître-Assistant,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Examineur : Mme. OHOU Marie-Jeanne épouse YAO, Maître-Assistant,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Soutenu publiquement
le : 10/06/2020

TABLE DES MATIERES	Pages
DEDICACES	III
REMERCIEMENTS	IV
SIGLE ET ABRÉVIATIONS	VI
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures	VIII
INTRODUCTION.....	1
PARTIE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	5
1.1.1. Définition d'un colorant.....	5
1.1.2. Caractéristiques d'un colorant	5
1.1.2.1. Classification des colorants.....	5
1.1.2.2. Impacts environnementaux	10
1.1.3. Présentation de la molécule étudiée : colorant Red 6	12
1.1.3.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques	12
1.1.3.2. Toxicité des colorants azoïques	13
1.2. GENERALITES SUR LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)	13
1.2.1. Classification des procédés d'oxydation avancée.....	15
1.2.1.1. Réactivité du radical OH [•]	16
1.2.1.2. Mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles.....	17
1.2.1.3. Constantes cinétiques des réactions entre les OH [•] et les composés organiques	17
1.2.2. Quelques procédés d'oxydation avancée.....	18
1.2.2.1. Procédé d'oxydation avancée en phase hétérogène.....	18
1.2.2.2. Procédés d'oxydation avancée en phase homogène	18
1.2.2.3. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents	22
1.2.2.3.1. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	23
1.2.2.3.2. Effet du pH de milieu.....	23
PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	24
2.1. MATERIEL	25
2.1.1. Réactifs et solvants.....	25
2.1.2. Verrerie	25

2.1.3. Appareillage	25
2.1.4. Réacteur photochimique	26
2.1.5. Sources lumineuses	26
2.1.5.1. Source lumineuse monochromatique $\lambda = 254 \text{ nm}$	27
2.1.5.2. Source lumineuse polychromatique $\lambda > 285 \text{ nm}$	27
2.2. METHODES	28
2.2.1. Préparation des solutions	28
2.2.1.1. Solutions d'acide et de base	28
2.2.1.2. Milieu réactionnel	28
2.2.1.3. Réactifs de Fenton.....	28
2.2.2. Technique analytique	29
2.2.3. Spectrophotométrie visible	29
2.2.4. Protocole expérimental	29
2.2.4.1. Spectre d'absorption du colorant Red 6	29
2.2.4.2. Courbe d'étalonnage de la solution du colorant Red 6.....	29
2.2.4.3. Dégradation du colorant Red 6 par photolyse directe.....	30
2.2.4.4. Etude de la dégradation du colorant Red 6 par photo Fenton.....	30
PARTIE 3 : RESULTAT ET DISCUSSION.....	32
3.1. PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT« RED 6 ».....	33
3.1.1. Courbe d'étalonnage	33
3.1.2. Spectre d'absorption du colorant « Red 6 ».....	33
3.1.3. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV monochromatique	35
3.1.4. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV polychromatique	35
3.1.5. Etude comparative des cinétiques de la photolyse sous les deux lampes	36
3.2. CINETIQUE DE DEGRADATION PAR PHOTO-FENTON.....	38
3.2.1. Influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6	38
3.2.2. Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du colorant Red 6.....	40
3.2.3. Influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la dégradation du colorant Red 6.....	42
3.2.4. Evolution de la dégradation du colorant Red 6.....	44
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	46
REFERENCES.....	48

DEDICACES

Je dédie ce travail à:

Mon feu père *N'GUESSAN Amani Valentin*

Que son âme repose en paix

Ma mère *YAO Amenan Joséphine*

Mes frères et sœurs

Tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, mené au sein du Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) de l'Université Nangui Abrogoua, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apporté, chacune à leur manière, leur aide, leur collaboration et leur soutien dans la réalisation du présent mémoire. Il m'est difficile de citer toutes ces personnes, mais je tiens à assurer à chacune d'elles, toute ma reconnaissance et ma gratitude.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à l'ensemble des plus hautes autorités de notre institution académique avec à leur tête Madame **TIDOU Abida Sanogo épouse Koné**, Professeur Titulaire, Présidente de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, ainsi que le doyen de l'UFR Environnement M. **KOUASSI Kouakou Lazare**, Maître de conférences à l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa.

Je tiens à adresser une reconnaissance toute particulière à M. **TRAORE Karim Sory**, Professeur titulaire à l'Université Nangui Abrogoua et Directeur Scientifique du LANADA-LCAE pour avoir facilité mon intégration au sein de la structure comme stagiaire. Je lui adresse mes remerciements et ma profonde gratitude pour ses conseils et sa rigueur dans le travail. Je tiens encore à le remercier pour avoir accepté la direction scientifique de ce mémoire, et pour avoir permis la réalisation des manipulations ainsi que la préparation de ce mémoire dans les meilleures conditions au Laboratoire des Sciences et de l'Environnement (LSE) de l'Université Nangui Abrogoua.

Mes remerciements vont tout naturellement à M. **DIARRA Moussa**, Maître-Assistant à l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa pour son soutien indéfectible, son dévouement et surtout pour avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il m'a appris et pour l'aide apportée durant ce travail. J'ai trouvé auprès de lui compétence, rigueur et disponibilité. Veuillez ici recevoir l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement M. **SORO Donafologo Baba**, Maître-Assistant à l'Université Nangui Abrogoua pour sa disponibilité, son sens du travail bien fait, ses conseils, et ses encouragements qui ont conduit à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier les Docteurs **ABOUA Kouassi Narcisse**, **KOSSONOU Roland** et **MEITE Ladji** pour leurs conseils, la sympathie dont ils ont fait preuve de tout temps et pour l'intérêt bienveillant qu'ils ont toujours porté pour mes travaux.

Ce présent travail n'aurait pu se réaliser sans la contribution d'éminents enseignants qui n'ont eu cesse de nous dispenser une formation de qualité; pour cela j'adresse mes sincères remerciements à tout le corps enseignant de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, pour leurs efforts inlassables et rigoureux.

Je dois toute ma gratitude à ma famille, particulièrement, à ma mère **YAO Amenan Josephine**, à mon grand frère **AMANI Kouadio**, à mes grandes sœurs **AMANI Adjoua Nathalie**, **N'GUESSAN Robertine** et à la grande famille **DEMENOUAN** pour leurs aides.

De même, je dis merci à mes amis **AKPO Kouamé Ange**, **BAMBA Adama**, **AMANI Yao Fabien**, **YOUL Hortense**, ainsi qu'aux étudiants de la 2ème promotion de Physique Chimie de UJLoG pour leurs soutiens et conseils.

Je voudrais dire enfin merci aux doctorants du Laboratoire des Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université Nangui Abrogoua, en particulier **LEGBRE Opi Narcisse**, **KONAN Kouamé Gervais**, **SANOGO Djibiliour**, **COULIBALY Yaya**, **DIBI Kouadio**, **OUEDRAOGO Carine**, **ACHO Fulgence**. Recevez l'expression de ma plus profonde gratitude.

SIGLE ET ABRÉVIATIONS

Co : Concentration initiale

Ct : Concentration à l'instant t

Da : Dose d'adsorption optimale

DO : Densité Optique

Kapp : Constante apparente de vitesse

LANADA : Laboratoire National d'Appuis au Développement Agricole

LCAE : Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Ecotoxicologie

LSE : Laboratoire des Sciences de l'Environnement

pH : Potentiel Hydrogène

T_{1/2} : Temps de demi-vie

UV: Ultra-Violet

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	5
Tableau II : Classification tinctoriale des colorants	9
Tableau III : Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.	11
Tableau IV : Caractéristiques physico-chimiques du « Red 6 »	13
Tableau V : Différents procédés d'oxydation.....	15
Tableau VI : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants	16
Tableau VII : Constante de vitesse (kOH) de réaction des OH [•] avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux.....	17
Tableau VIII : Réactions de propagation et de terminaison.....	21
Tableau IX : Réactifs utilisés lors de cette étude	25
Tableau X : Constantes de vitesse, et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 »	37
Tableau XI : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de pH.....	39
Tableau XII : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de [H ₂ O ₂]	42
Tableau XIII : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de [Fe ³⁺]	43
Tableau XIV : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de contractions initiales du colorant Red 6	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure moléculaire des colorants azoïque	6
Figure 2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique	7
Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde	7
Figure 4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	7
Figure 5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.....	8
Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	8
Figure 7 : Structure moléculaire d'un colorant triphényméthane	8
Figure 8 : Différents procédés d'oxydation avancée	14
Figure 9 : Principe du procédé Photo-Fenton	21
Figure 10 : Dispositif expérimental	26
Figure 11 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique à $\lambda > 285$ nm	27
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du Red 6	33
Figure 13 : Spectre d'absorption du Red 6	34
Figure 14 : Superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique avec le spectre d'absorption du colorant « Red 6 ».	34
Figure 15 : Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière monochromatique ($\lambda=254$ nm)	35
Figure 16 : Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière polychromatique ($\lambda > 285$ nm).	36
Figure 17 : Comparaison des cinétiques de dégradation en photolyse directe du « Red 6 »	36
Figure 18 : Influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6.....	38
Figure 19 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation du colorant Red 6 à pH variable.....	39
Figure 20 : Influence de la concentration de H_2O_2	40
Figure 21 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation du colorant Red 6 à $[H_2O_2]$ variable.....	41
Figure 22 : Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+}	42
Figure 23 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation Red 6 à $[Fe^{3+}]$ variable.....	43
Figure 24 : Influence de la concentration initiale du colorant	44
Figure 25 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation du colorant Red 6	45

INTRODUCTION

Les besoins en eau engendrés par l'activité humaine, sont considérables et en augmentation constante. Ces besoins conjugués à des effets de changements climatiques néfastes, font que la rareté de « l'or bleu » est une réalité planétaire (Smahi, 2017). En effet, les réserves d'eau de la Terre s'élèvent à environ 14107 m^3 . Les mers et les océans représentent 97,2 % et l'eau douce, partie consommable ne représente que 2,8% (Bouanimba, 2009). En outre, l'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de polluants organiques qui se déversent dans le cycle de l'eau (Hammami, 2008). En effet, parmi ces polluants, les colorants textiles, occupent une place importante. Les études réalisées par Ben Mansour *et al.*, (2009) et El-Ghenymy *et al.*, (2014) estiment respectivement la production des colorants à environ 800 000 t et 1 000 000t par an; cependant, une fraction non négligeable de ces colorants (environ 140 000 t par an) est rejetée dans l'environnement au cours des étapes de synthèse et de teinture des tissus.

La Côte d'Ivoire, comme la plupart des pays africains est confrontée à ce grave problème de pollution de ses ressources en eau. Cette situation en Côte d'Ivoire semble de loin plus préoccupante à cause de la défaillance des réseaux de collecte d'eau usagée d'une part, et de l'inexistence de système d'épuration à l'instar des teintureries artisanales d'autre part (Ministère des eaux et forêts, 2003). En effet, les effluents issus de ces processus sont rejetés soit directement dans la nature, soit par l'intermédiaire des stations d'épuration non fonctionnelles atteignant les eaux de surface et les eaux souterraines (Dalogo, 2015).

Ainsi, une fois dissous dans l'eau, leur traitement s'avère parfois difficile car les colorants ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé (Forgacs *et al.*, 2004).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à un colorant textile tel que le « Red 6 » qui pose un réel problème de contamination des eaux du à l'activité anthropiques locale et dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature (Dalogo, 2015). Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des effluents textiles (Kouadio (2011), Lemlikchi (2012), Soro (2012), Diarra (2013), Kouakou (2014)). Car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés sont basés sur la production et l'utilisation du radical hydroxyle (OH^\bullet). Cette espèce est capable de dégrader plusieurs classes de composés organiques (Ghiselli *et al.*, (2004), Ntampeglitotis *et al.*, (2006)). A cet égard, le procédé photo-Fenton s'avère être une méthode efficace de dégradation des molécules de colorant. Ce procédé favorise une

profondeur de pénétration de la lumière élevée car la solution est transparente, contribue au contact entre le polluant et l'agent oxydant, est rentable et simple d'application. Par ailleurs, aucune adsorption n'est nécessaire dans l'application du procédé, le processus étant homogène (Devi *et al.*, 2010).

C'est dans ce contexte que notre objectif général visé est d'étudier la dégradation du colorant Red 6 en milieu aqueux par le procédé photo-Fenton.

Spécifiquement, Il s'agira de :

- ❖ Etudier la cinétique de photolyse directe du colorant Red 6 sous irradiation UV à $\lambda = 254 \text{ nm}$ et $\lambda \geq 285 \text{ nm}$;
- ❖ Etudier la cinétique de dégradation du colorant par photo-Fenton.
 - Etudier l'influence du pH de la solution
 - Etudier l'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène
 - Etudier l'influence des ions ferriques
 - Etudier l'influence de la concentration initiale du colorant Red 6

Ainsi, le présent mémoire s'articule autour de trois parties :

La première partie consacrée à la synthèse bibliographique, traite des généralités d'une part sur les colorants, et d'autre part sur les procédés d'oxydation avancée.

La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisés pour mener cette étude.

La troisième partie présente les résultats de nos travaux d'étude suivis de discussion. Le mémoire s'achève par une conclusion et des perspectives de recherche.

**PARTIE 1 : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

1.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

1.1.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements, tels que: C=O, C=S, -C=N, -N=N, -N=O, -NO₂, les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes. Les auxochromes sont essentiellement les groupes -NR₂ -OH, -SH, -SO₃H et -COOH et quelques-uns de leurs dérivés; ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons qui sont responsables de leurs effets.

Un colorant comporte essentiellement des groupements chromophores et des groupements auxochromes (**Tableau I**). La complexité structurale de ces colorants réside dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre (Tapley *et al.*, 2005).

Tableau I : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

1.1.2. Caractéristiques d'un colorant

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des

couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Zollinger, 2004).

1.1.2.1. Classification des colorants

Il existe en général deux (2) modes de classification des colorants : la classification chimique et la classification tinctoriale.

1.1.2.1.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique s'appuie principalement sur la nature du groupe chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Ainsi, on distingue, du point de vue chimique, plusieurs familles de colorants à savoir les azoïques, les anthraquinoniques, les indigoïdes, les xanthènes, les phtalocyanines, les nitrés et nitrosés, les polyméthiniques et les triphénylméthanes. Cette classification est fonction de la structure chimique du colorant plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Belaidi, 2015).

❖ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (**Figure 1**) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (Belaidi, 2015).

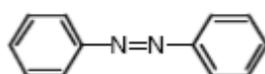


Figure 1 : Structure moléculaire des colorants azoïques.

❖ Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Hammami, 2008).

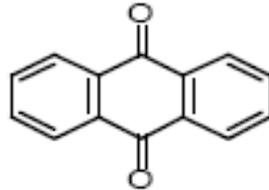


Figure 2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

❖ Les colorants indigoïde

Ils 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 (Hammami, 2008).

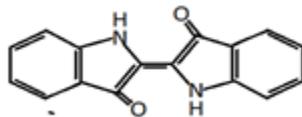


Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

❖ Les colorants xanthènes

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 où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie (Guo *et al*, 2015).

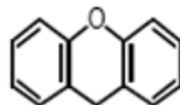


Figure 4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

❖ Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Moumenine, 2011).

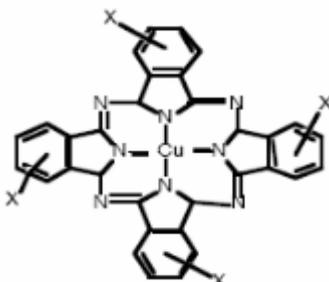


Figure 5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Aliouche, 2017).

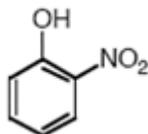


Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

❖ Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (Bouafia, 2010).

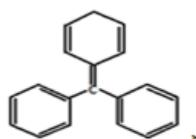


Figure 7 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.

1.1.2.1.2. Classification tinctoriale

Elle est basée sur la nature du groupement auxochrome. Le **tableau II** présente les colorants synthétiques selon la classification tinctoriale.

Tableau II : Classification tinctoriale des colorants (Naidja, (2010), Chebli, (2018)).

Colorant	Application	Systèmes
Acides	Polyamide (70 à 75 %), laine (25 à 30 %), soie, fibres acryliques	Azoïques
Mordant	Laine, soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation
Métallifères	Fibres polyamides	Mono-Azoïque contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)
Directs	Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose
Basiques (cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire
Au soufre	Coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	Structure chimique exacte n'est pas toujours connue
De cuve et leurs leuco-esters	Teinture et impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	Azoïques 50 %, anthraquinoniques (25 %)
Réactifs	Teinture du coton, de la laine et des polyamides	Azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines

1.1.2.2. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de teinturerie concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour la teinturerie, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur (Chavan, 2016).

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- ❖ Produits d'encollage
- ❖ Produits de préparation
- ❖ Impuretés des fibres naturelles et matière associées.

1.1.2.2.1. Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'Homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Hammami, 2008).

1.1.2.2.2. Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie

de poissons, de microorganismes...) (Trabelsi, 2014). L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le **tableau III** présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale (Trabelsi, 2014).

Tableau III : Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Super toxique

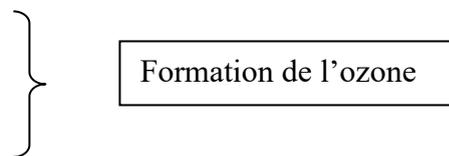
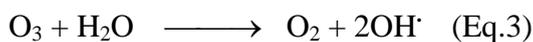
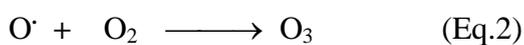
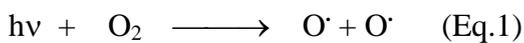
1.1.2.2.3. Législation sur l'environnement

Les effluents textiles contiennent des espèces chimiques organiques et inorganiques qui ont un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement. Les colorants sont des polluants persistants et non facilement biodégradables en raison de la complexité de leurs structures. Les concentrations de ces polluants dans les effluents doivent être contrôlées afin de respecter les normes environnementales et la législation sur la qualité de l'eau (Anas *et al.*, 2015). La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Côte d'Ivoire est dotée d'une réglementation (ARRETE N° 01164 du 04 Novembre 2008 Portant Réglementation des Rejets et Emissions des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. A cet effet, les eaux résiduaires rejetées dans le milieu naturel doivent respecter les valeurs limites de concentration, selon le flux journalier maximal autorisé. Or en Côte d'Ivoire, la forte demande de tissus colorés notamment les tissus « basins » implique une multiplicité d'industrie textile. Cette évolution de l'industrie textile génère de plus en plus des polluants organiques. En effet, des pertes sont à noter non seulement au cours des processus de synthèse des colorants, mais aussi pendant leur application sur des tissus. L'étude menée par (Dalogo, 2015) a

montré que les effluents de teinture pouvaient atteindre des pics d'émission de l'ordre de 660 L/j à 4180 L/j. Une fois dans l'eau, les colorants peuvent subir plusieurs transformations entraînant ainsi leur dégradation. Ces transformations sont parfois fonction des propriétés physicochimiques du milieu.

En Côte d'Ivoire, Des études ont montré que les eaux de surface de façon générale renferment l'élément Fer. Molinier, (1976) a étudié la qualité des eaux de surface en zone forestière équatoriale de Côte d'Ivoire (rivières de San Pedro, Nero et Brimay) montrant également la présence de fer.

Le fer fait partie des éléments dont la présence dans l'eau favorise la dégradation des polluants. En effet, nos eaux étant oxygénées, il peut se former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par réaction de l'eau (H_2O) avec l'ozone (O_3) d'origine stratosphérique selon les équations suivantes :



Le peroxyde d'hydrogène réagit avec le fer pour générer dans le milieu de radicaux hydroxyles responsables de la dégradation du colorant. C'est l'une des raisons qui nous a amené à utiliser le procédé photo-fenton dans cette étude.

1.1.3. Présentation de la molécule étudiée : colorant Red 6

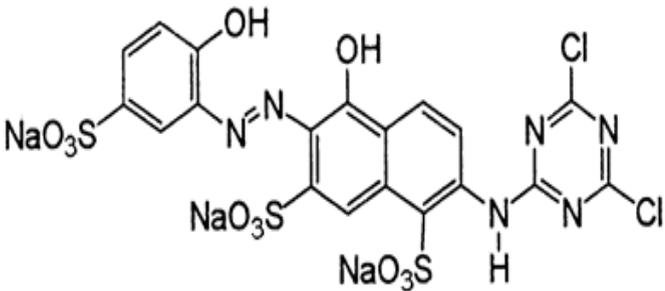
Le colorant « Red 6 » est un colorant synthétique anionique (acide). Ce colorant tire son nom de sa capacité à teindre certaines fibres (fibre animale protéinique, polyamide, soie) en bain acide. Il est constitué d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et de trois (3) groupes sulfonates permettant sa solubilité dans l'eau. Il appartient à la famille des colorants dispersés azoïques. Il est du domaine du visible avec une longueur d'onde d'absorption maximale de 520 nm. Le choix de ce colorant repose sur sa solubilité dans l'eau et sur sa capacité à être analysé par spectrophotomètre UV/visible.

1.1.3.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques

L'aptitude à se dégrader d'un composé est fonction de ses caractéristiques physico-chimiques. La connaissance de ceux-ci s'avère nécessaire pour la mise en œuvre de la photolyse et des analyses de

la molécule. Les informations concernant les propriétés physico-chimiques du « Red 6 » sont récapitulées dans le **tableau IV**.

Tableau IV : Caractéristiques physico-chimiques du « Red 6 ».

Formule semi-développée : 	Formule brute	$C_{19}H_9Cl_2N_6Na_3O_{11}S_3$
	Charge	Négative
	Masse molaire	733,38 g/mol
	solubilité	50 à 100 mg / mL
	Famille	Colorant acide Anionique

1.1.3.2. Toxicité des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont reconnus comme étant des colorants toxiques. L'étude sur la toxicité des colorants a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères. Cette toxicité peut avoir des effets mutagéniques et cancérogènes, voire mortels. De façon spécifique, des chercheurs ont observé des irritations de la peau et des dermites avec production d'eczéma et d'ulcération chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série des dérivés azoïques. Les travaux d'Abdelwahab & Helaly (2017) ont également montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants plus particulièrement des colorants acides anioniques. Leur toxicité est due à la teneur en groupements cancérogènes tels que les aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb.

1.2. GENERALITES SUR LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH°), à température ambiante. Ces procédés (POA) apparaissent plus pratiques en comparaison avec d'autres techniques comme l'adsorption sur charbon actif, le stripping à l'air ou l'osmose inverse, parce que ces techniques transfèrent les polluants d'une phase à une autre sans les détruire (Elmolla & Chaudhuri, 2010). Le concept des

procédés d'oxydation avancée (POA) a été initialement instauré par Glaze *et al.*, (1987). Ce sont des processus chimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques (Loaiza, 2012). Ils sont recommandés lorsque les constituants de l'eau polluée, tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques ou les colorants, ont une haute stabilité chimique et/ou une faible biodégradabilité (Pereira *et al.*, 2011). En outre, lors des processus d'oxydation, des produits métabolites peuvent se former et être des composés nocifs. De ce fait, les intermédiaires générés doivent également être éliminés de l'eau. Par conséquent, la minéralisation devrait être l'objectif principal de ces processus (Beltran *et al.*, 2008). La **Figure 8** présente différents procédés d'oxydation avancée.

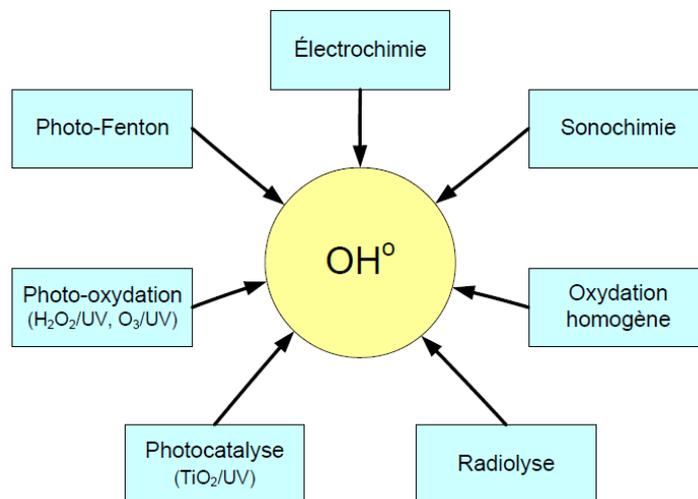


Figure 8 : Différents procédés d'oxydation avancée

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO° (Iboukhoulef, 2014). D'autres radicaux libres peuvent être mis en jeu ; ce sont des intermédiaires radicalaires plus ou moins réactifs (Zhou & Smith, 2002).

- ❖ L'ion radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$: assez réactif
- ❖ L'ion ozonide $\text{O}_3^{\bullet-}$: peu réactif
- ❖ Le radical hydroperoxyde HO_2° : inerte

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence, en l'occurrence sa non sélectivité (Zhou & Smith, 2002).

1.2.1. Classification des procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles. L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le **Tableau V** présente une classification possible des POA (Haddou, 2010).

Tableau V : Différents procédés d'oxydation (Beltran *et al.*, (2008), Haddou (2010)).

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2/O_3
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimie	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

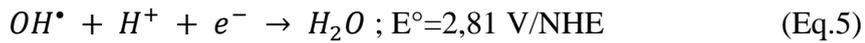
D'après Sievers (2011) les POA peuvent être classés par la voie de la génération des radicaux. Ainsi, trois classes principales sont évoquées :

- La production directe des radicaux (Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV), oxydation anodique ($H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ + e^-$), ozonolyse (O_3/UV), etc.).
- La production des radicaux par l'ajout d'oxydant (Réactif de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), photocatalyse homogène (Fe^{3+}/UV), etc.).
- La génération des radicaux par l'utilisation des catalyseurs solides, photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe).

Certains POA comprennent des combinaisons de (a) et (c), tels que (O_3/TiO_2 /irradiation solaire, $H_2O_2/TiO_2/UV$ etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de production du radical de départ : a) irradiation de lumière ultraviolette (UV) à différentes longueurs d'onde et b) énergie électrochimique.

1.2.1.1. Réactivité du radical OH[•]

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus comme étant les plus puissants avec un potentiel redox de 2,81 V/ENH en solution acide selon l'équation ci-dessous (Eq.5). En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée, le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9) qui réagit plus lentement par attaque nucléophile (Dirany, 2010).



De plus, son application à la dépollution des eaux se justifie par le fait qu'il respecte un ensemble de critères à savoir :

- ne pas induire de pollution secondaire ;
- ne pas être toxique ;
- ne pas être corrosif pour les équipements ;
- être le plus rentable possible ;
- être relativement simple à manipuler ;

En raison du pouvoir oxydant très élevé et du caractère non sélectif des radicaux hydroxyles par rapport à d'autres oxydants, les POA permettent la conversion des composés non biodégradables en composés biodégradables avec génération de sous-produits indésirables lorsque le traitement n'est pas conduit jusqu'à la minéralisation quasi complète (Sievers, 2011).

Tableau VI : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants (Dirany, 2010).

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH [•]	2.73*
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
HO ₂ [•]	1.7
MnO ₄ ⁻	1.67
ClO ₂	1.5
O ₂	1.23

*En milieu acide et pour la réaction : $OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O$. (Eq.6)

1.2.1.2. Mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions (Oturán *et al.*, 2004).

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).



- Transfert électronique, ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule, ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



1.2.1.3. Constantes cinétiques des réactions entre les OH[•] et les composés organiques

En général, la valeur de la constante cinétique de réaction qui représente la vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques, est comprise entre 10⁶ à 10¹⁰ L/mol.s (**Tableau VII**) (Hammami, 2008).

Tableau VII : Constante de vitesse (k_{OH}) de réaction des OH[•] avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux (Hammami, 2008).

Composé	Substituant	k _{OH} (L/mol.s)
Benzène	-H	780 x 10 ⁷
Chlorobenzène	-Cl	550 x 10 ⁷
Nitrobenzène	-NO ₂	390 x 10 ⁷
Aniline	-NH ₂	1500 x 10 ⁷
Acide benzoïque	-COOH	430 x 10 ⁷
Phénols	-OH	1400 x 10 ⁷
Méthane	-H	11 x 10 ⁷
Méthanol	-OH	97 x 10 ⁷
Méthylamine	-NH ₂	42 x 10 ⁷
Diméthyléther	-OCH ₃	100 x 10 ⁷
Acétone	-COCH ₃	11 x 10 ⁷
Acétonitrile	-CN	2 x 10 ⁷
Acétamide	-CONH ₂	19 x 10 ⁷
Acétaldéhyde	-CHO	73 x 10 ⁷

Ce tableau montre que le radical hydroxyle OH^\bullet réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques. De même, les composés aromatiques possédant des groupements activant ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) ont une affinité plus grande que les composés qui possèdent des groupements désactivant ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$). En outre, les radicaux OH^\bullet présente une faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation (Hammami, 2008).

1.2.2. Quelques procédés d'oxydation avancée

1.2.2.1. Procédé d'oxydation avancée en phase hétérogène

Le procédé d'oxydation avancée en phase hétérogène ou photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande (Litter, 2005). La photocatalyse hétérogène a été intensément étudiée depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photoactivée utilisant du dioxyde de titane (TiO_2) comme électrode par Fujishima et Honda en 1972 (Kaan *et al.*, 2012). Diverses études ont été menées pour rechercher un photocatalyseur semi-conducteur idéal, mais le dioxyde de titane (TiO_2) reste comme une référence parmi d'autres semi-conducteurs CdS , SnO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 , SrTiO etc. (Kaan *et al.*, 2012).

1.2.2.2. Procédés d'oxydation avancée en phase homogène

1.2.2.2.1. Photolyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

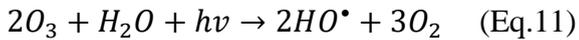
Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation des radicaux hydroxyles. Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 en générant des radicaux hydroxyles (Loaiza, 2012) :



Dans la plupart des dégradations effectuées par $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration de H_2O_2 , passant à une valeur optimale, au-delà de laquelle un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H_2O_2 , des réactions compétitives se produisent, ce qui conduit à la régénération de H_2O_2 (Litter, 2005).

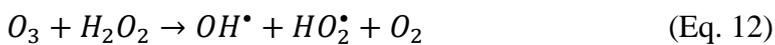
1.2.2.2.2. Procédé O₃/UV

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires. Il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus (Chebli, 2018). L'ozone absorbe les photons en solution aqueuse, et conduit à la formation des radicaux hydroxyles et d'oxygène moléculaire selon (Eq.11) (Iboukhoulef, 2014).



1.2.2.2.3. Peroxonation (H₂O₂/O₃)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant l'équation (Eq.12) (Esplugas *et al.*, 2002) :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂ (Dirany, 2010). Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O₃, les réactions parasites consommant les OH[•], le type de polluant, le pH et la température (Hernandez *et al.*, 2002). En revanche, le système O₃/H₂O₂ présente l'avantage par rapport au système UV/O₃ de fonctionner dans une eau de forte turbidité ou sombre, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent (Hernandez *et al.*, 2002).

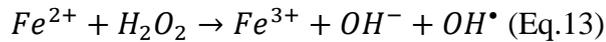
1.2.2.2.4. Procédé Fenton: influence de la concentration de H₂O₂ sur Fe²⁺

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton en 1894. Mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau. En outre, le procédé Fenton des composés organiques miscibles ou solubles dans l'eau est l'une des réactions les plus connues parmi les réactions d'oxydation catalysées par un métal (Tekin *et al.*, 2006). En raison du rendement élevé de la réaction, il offre une source rentable de radicaux hydroxyles et il est facile à utiliser et à entretenir (Papić *et al.*, 2009). Le réactif de Fenton peut être utilisé pour le traitement de la micropollution causée par les colorants ou autres composés organiques dans les eaux de surface, ainsi que pour le traitement des effluents industriels. Les réactifs utilisés (le fer et le peroxyde d'hydrogène) sont très abondants, non toxiques, faciles à manipuler et sans danger pour l'environnement (Papić *et al.*, 2009).

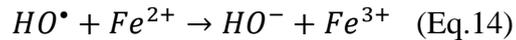
Le mélange de Fe₂SO₄ ou d'autres complexes ferreux et de H₂O₂ à faible pH, concourent à la production de radicaux hydroxyles, généralement connus pour leur capacité d'oxydation très élevée

et pouvant oxyder les composés organiques récalcitrants dans un temps plus au moins court (Tekin *et al.*, 2006).

La réaction globale est :



De nombreuses réactions concurrentes, peuvent être impliquées. Les radicaux hydroxyles peuvent être aussi consommés avec le Fe^{2+} ou le peroxyde d'hydrogène selon la réactions (Eq.14) et ((Lucas & Peres, 2006) :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- ❖ Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (13), réagissent très rapidement.
- ❖ Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- ❖ Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.
- ❖ Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine.

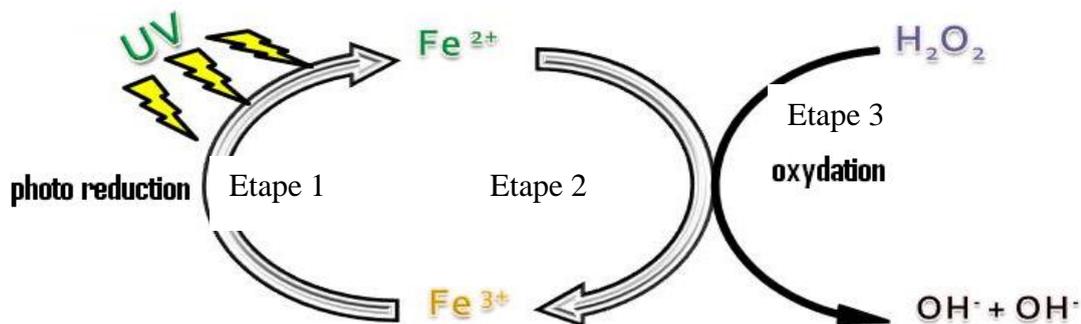
Ce procédé a également fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel .qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux (Merouni, 2011). En effet, à pH acide ($pH < 3$ à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par (H_2O_2/Fe^{2+}) est constitué par la réaction de Fenton selon l'équation 13. Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques R^\bullet ou ROO^\bullet en présence d'oxygène, (**Tableau VIII**). Les radicaux organo-peroxydes se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires.

Tableau VIII : Réactions de propagation et de terminaison.

Réactions	Constantes (Mol ⁻¹ s ⁻¹)
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^8$
$\text{HO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$	$10^8 - 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^5$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^9$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2]$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 10^3$

1.2.2.2.5. Procédé Photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{3+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/visible pour le traitement d'eaux usées (Vazquez, 2002). Son principe est décrit par la **Figure 8**

**Figure 9** : Principe du procédé Photo-Fenton (source : Vazquez (2002)).

UV : rayons Ultra-violet

Etape 1 : photo réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}

Etape 2 : oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}

Etape 3 : photolyse de H_2O_2

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu.

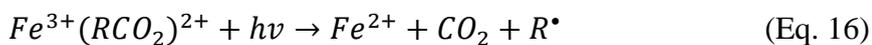
L'utilisation du procédé photo-Fenton pour le traitement des composés non biodégradables et/ou toxiques peut être une alternative aux procédés traditionnels (Trovó *et al.*, 2009).

Les radicaux hydroxyles produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de la réaction avec les ions ferreux en présence de la lumière UV, contribue à une voie supplémentaire pour la génération de radicaux libres, et augmente la concentration des radicaux hydroxyles (González *et al.*, 2007). En effet, l'ion Fe^{3+} absorbe la lumière dans la plage allant jusqu'à 400 nm, ce qui permet l'utilisation de la lumière solaire tout en favorisant la photo-réduction, comme illustré dans l'équation (Eq. 15) (Sirés *et al.*, 2007), (Rozas *et al.*, 2010) :

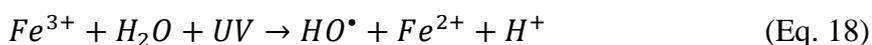


Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre l'ion Fe^{3+} et le polluant, les complexes $[Fe(OH)]^{2+}$ sont les sources des radicaux OH^{\bullet} sous l'effet d'irradiation (Litter, 2005), (Navarro *et al.*, 2010).

Si le polluant est un acide carboxylique, les ions Fe^{3+} forment des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge ligand-métal dans le spectre UV-Vis. Ces complexes sont actifs en général, et sous irradiation UV, ils génèrent des ions Fe^{2+} (Litter, 2005), (Navarro *et al.*, 2010) :



Dans le procédé photo Fenton, en plus des réactions du procédé Fenton, la formation du radical hydroxyle se produit également par les réactions suivantes (Litter, 2005) :



1.2.2.3. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales: ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, à une zone de pH allant de [2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à pH = 2,8 déterminée par (Pignatello, 1992). Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0], le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans

certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligand organique implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant génèrera évidemment un coût supplémentaire. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires.

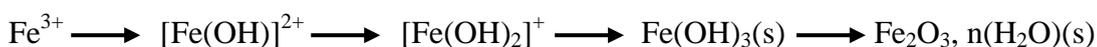
1.2.2.3.1. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

1.2.2.3.2. Effet du pH de milieu

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que NO_3^- , ou ClO_4^- , le Fe^{3+} se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+} .

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :



PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES

2.1. MATERIEL

2.1.1. Réactifs et solvants

L'eau utilisée pour la préparation des diverses solutions est une eau ultra-pure déionisée. Cette eau a été produite par une unité Millipore (Milli-RO et Milli Q); elle présente une résistivité de $18.10^6 \Omega.cm$ et une teneur en carbone organique dissous (C.O.D.) inférieure ou égale à $100 J.g.L^{-1}$. Les produits chimiques qui ont été utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée obtenue à partir d'eau purifiée par un distillateur. Elle a été utilisée pour la préparation des solutions destinées à l'obtention des spectres visibles et à celle des solutions à irradier.

Tableau IX : Réactifs utilisés lors de cette étude.

Réactifs et solvants	Fournisseur	Pureté (%)
Red 6	PanreacQuimicaSau (Espagne)	100
FeCl ₃	Chem-Lab	99
H ₂ O ₂	PanReac AppliChem	33
NaOH	Scharlau	50
HCl	Scharlau	37
Acétone	Scharlau	100

2.1.2. Verrerie

La verrerie de laboratoire utilisée dans le cadre de la présente étude se compose de :

- fioles jaugées de 25, 50, 250, 500 et 1000 mL ;
- béchers de 500 mL ;
- pipettes graduées de 1 et 5 mL, de pipettes pasteurs et d'une micropipette ;
- flacons ambrés de 100 mL ;
- gants de protection.

2.1.3. Appareillage

Les mesures de pH ont été effectuées avec le pH-mètre PHS-550 muni d'une électrode préalablement étalonnée. L'étalonnage de l'appareil a été effectué de façon journalière avec des tampons à pH 4 et pH 7.

Les mesures d'absorbance ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV/visible de marque AQUA LYTIC 800 (Belgique).

L'étuve utilisée pour le séchage de la verrerie est de type MEMMERT, modèle NEO-TECH SA (Belgique).

Un agitateur magnétique de marque HANNA INSTRUMENTS (Allemagne) a été utilisé pour homogénéiser les solutions et une balance de modèle DENVER INSTRUMENT S-602 (Allemagne) a servi pour les pesées.

2.1.4. Réacteur photochimique

Les expériences d'irradiation ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en bois de diamètres 7.5 cm et une longueur de 12 cm dans lequel un réacteur de capacité 500 mL et contenant la solution a été placé. La lampe a été placée en position horizontale sur la paroi supérieure du box. Elle a été allumée 30 minutes avant le début des expériences. La solution a été homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique. L'ensemble du dispositif est entouré d'un film plastique noir pendant l'expérience pour isoler le réacteur de la lumière (**figure 10**).

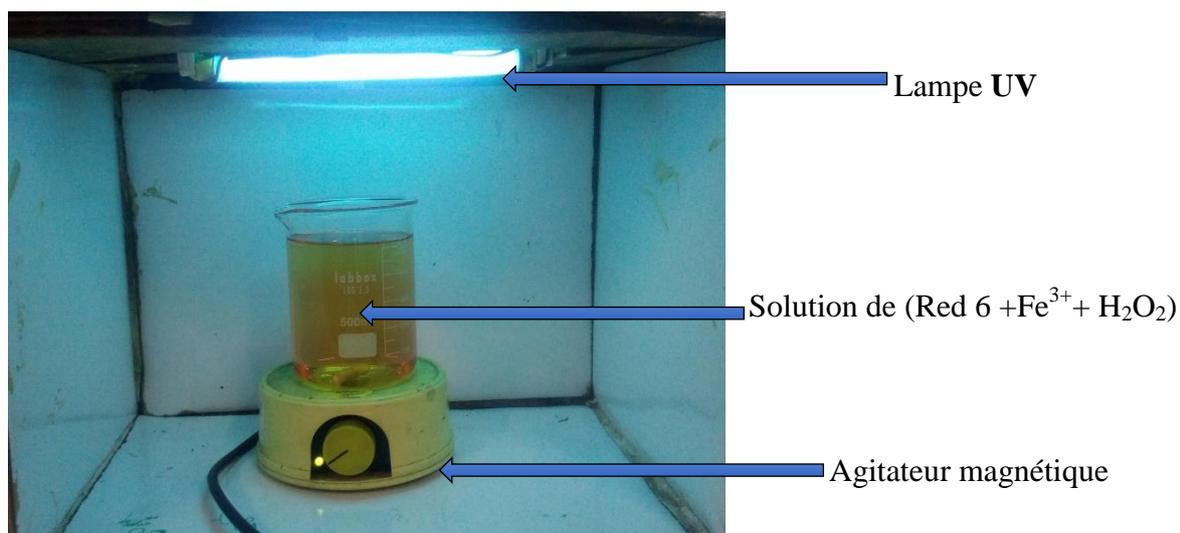


Figure 10 : Dispositif expérimental.

2.1.5. Sources lumineuses

La source de lumière est d'une importance capitale dans la conception du réacteur photochimique. Plusieurs lampes permettent la génération des radiations pour différentes plages de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Pour notre part, nous avons utilisé deux types de sources lumineuses :

2.1.5.1. Source lumineuse monochromatique $\lambda = 254 \text{ nm}$

Les irradiations monochromatiques ont été réalisées avec une lampe Vilbert et Lourmat T6C à vapeur de mercure basse pression, d'une puissance de 6 W. La lampe été allumée 30 min avant sa mise en contact avec le réacteur cylindrique.

2.1.5.2. Source lumineuse polychromatique $\lambda > 285 \text{ nm}$

Une lampe à vapeur de mercure moyenne pression Vilbert et Lourmat T6M d'une puissance de 6 W a été utilisée. C'est un tube constitué d'une lampe à vapeur de mercure basse pression recouvert d'une poudre fluorescente. Son spectre d'émission mesuré à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluoromax-2 est représenté sur la **figure 11**. L'émission de cette source commence à $\lambda > 285 \text{ nm}$, ce qui peut être rapproché de la lumière solaire reçue à la surface de la Terre (Zamy, 2004).

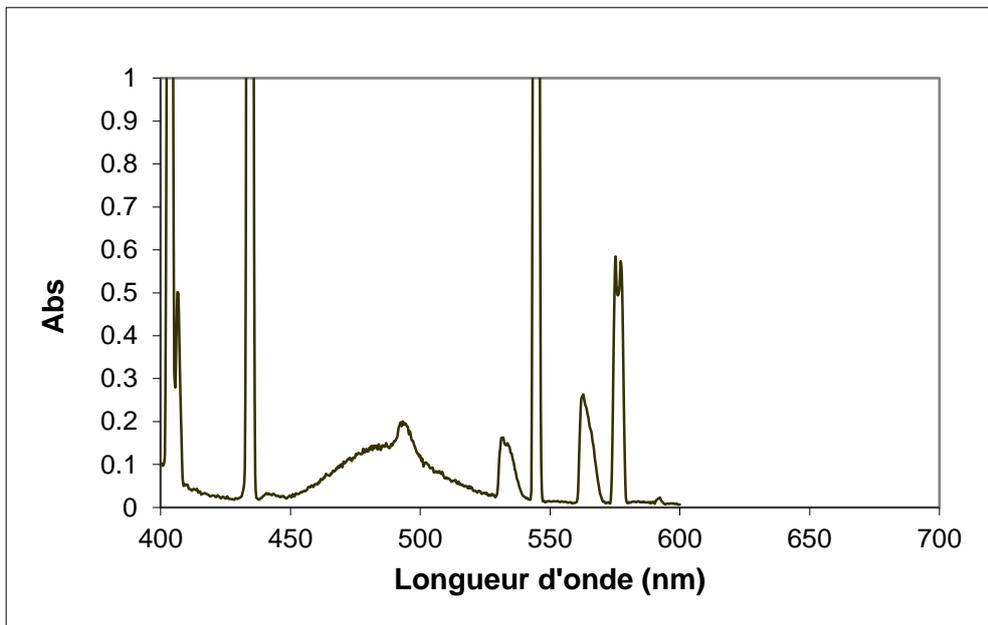


Figure 11: Spectre d'émission de la lampe polychromatique à $\lambda > 285 \text{ nm}$.

2.2. METHODES

2.2.1. Préparation des solutions

2.2.1.1. Solutions d'acide et de base

Pour l'ajustement du pH, des solutions acide et basique ont été utilisées. La solution utilisée pour acidifier les milieux réactionnels est une solution d'acide chlorhydrique à 1N préparée par dilution d'une solution concentrée de HCl. Une solution d'hydroxyde de soude à 1N a été réalisée par dilution d'une solution concentrée de NaOH dans de l'eau distillée, pour rendre basique les échantillons si cela s'avère nécessaire.

2.2.1.2. Milieu réactionnel

L'eau utilisée pour préparer les différents milieux réactionnels et les solutions mères de fer (II) (à l'exception des solutions mères de peroxyde d'hydrogène) est de l'eau préalablement acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique à 1 N sous agitation jusqu'à pH 3 (le pH étant déterminé avec un pH-mètre). Les différentes solutions ont été préparées dans des fioles jaugées (100 mL) puis transvasées dans des flacons de 100 mL.

2.2.1.3. Réactifs de Fenton

La solution mère de fer ferrique a été préparée dans une fiole jaugée (500 mL) par dissolution d'une masse de 13,52 g de chlorure de fer (III) (FeCl_3) dans de l'eau distillée à pH 3 pour éviter l'hydrolyse des ions ferreux ou ferriques (ces derniers pouvant être présents sous forme de traces) qui se produit au-dessus de pH 7 et 3,5 respectivement. Puis elle a été transvasée dans des flacons (100 mL) et stockée à température ambiante.

La solution mère de peroxyde d'hydrogène a été préparée dans une fiole jaugée ambrée ; (100 mL) par dilution d'un volume approprié de H_2O_2 à 33% dans de l'eau distillée non acidifiée, puis transvasée dans un flacon ambré (100 mL). Il est nécessaire d'utiliser des récipients ambrés car le peroxyde d'hydrogène se décompose rapidement sous l'action de la lumière. Les solutions diluées de peroxyde d'hydrogène étant instables, la solution a été préparée juste avant son utilisation pour la réaction de Fenton (durée de stockage inférieure à 10 min) (Flotron, 2004).

2.2.1.4. Solutions mère du Red 6

Le « Red 6 » est un produit très soluble dans l'eau. Pour sa mise en solution aqueuse, 0,5 g du produit sont mis dans une fiole bouchée de 1 litre contenant de l'eau ultrapure préalablement

chauffée à 75°C. La fiole contenant la solution préparée (1363,55 µmol/L) est entourée de papier aluminium et conservée à l'abri de la lumière.

2.2.2. Technique analytique

Pour suivre l'évolution de la concentration du colorant Red 6 dans le temps, la spectrophotométrie visible a été utilisée.

2.2.3. Spectrophotométrie visible

La spectrophotométrie visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise.

D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO_λ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ_λ et de l la longueur du trajet optique.

$$[DO]_\lambda = -\log I/I_0 = \epsilon_\lambda l C$$

où I/I_0 est la transmittance de la solution.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie visible seront réalisées à l'aide du spectrophotomètre AQUA LYTIC 800.

2.2.4. Protocole expérimental

2.2.4.1. Spectre d'absorption du colorant Red 6

Le spectre d'absorption est une plage de longueur d'onde sur laquelle la molécule est capable d'absorber tous les rayonnements lumineux. Pour ce faire, l'absorbance d'une solution de 15 µmol/L du « Red 6 » a été lue au spectrophotomètre sous différentes longueur d'onde.

2.2.4.2. Courbe d'étalonnage de la solution du colorant Red 6

La courbe d'étalonnage a été obtenue en faisant passer une gamme de solutions à des concentrations en soluté variant de 6 µmol/L à 39,15 µmol/L au spectrophotomètre. Les densités optiques mesurées ont permis de tracer ensuite la courbe d'étalonnage du colorant Red 6.

2.2.4.3. Dégradation du colorant Red 6 par photolyse directe

On prépare 500 mL d'une solution du colorant de concentration 15 $\mu\text{mol/L}$ en prélevant 5,5 mL de la solution initiale du colorant « Red 6 » de concentration 1363,55 $\mu\text{mol/L}$ avec une pipette. Le réacteur contenant la solution préparée est placé sur une plaque à agitation magnétique. Le réacteur contenant la solution est ensuite exposé soit sous lampe monochromatique soit sous lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2h). Les échantillons contenus dans des petites fioles et étiquetés sont conservés au frais à l'abri de la lumière solaire.

2.2.4.4. Etude de la dégradation du colorant Red 6 par photo Fenton

❖ *Etude de l'influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6*

L'influence du pH a été étudiée pour des valeurs de pH 2.8, 6 et 8. Les valeurs de la concentration des ions ferriques utilisée ainsi que celles du peroxyde d'hydrogène étaient fixées respectivement 0.5 mM et 21.52 mM au cours de l'expérience. Le réacteur contenant la solution de Red 6 à concentration de 15 μM est placé sur une plaque à agitation magnétique et exposé sous une lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués pour chaque valeur de pH à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2h). Les échantillons contenus dans des petites fioles et étiquetés sont conservés au frais à l'abri de la lumière solaire et une lecture au spectrophotomètre a été effectuée.

❖ *Etude de l'influence de H_2O_2 sur la dégradation du colorant Red6*

Afin de déterminer l'influence de la concentration de H_2O_2 sur l'élimination du colorant Red 6, trois essais de dégradation du colorant Red 6 ont été réalisés à savoir 10.77 mM, 21.52 mM et 32.52 mM. La concentration de fer étant fixé à 0.5 mM, le pH utilisé est 6 correspondant au pH optimal découlant des précédents tests. Le réacteur contenant la solution de Red 6 à concentration de 15 μM est placé sur une plaque à agitation magnétique et exposé sous une lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués pour chaque solution à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2h). Les

échantillons contenus dans des petites fioles et étiquetés sont conservés au frais à l'abri de la lumière solaire et une lecture au spectrophotomètre a été effectuée.

❖ *Etude de l'influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la dégradation du colorant Red 6*

Dans l'optique de montrer l'influence de la concentration en ions ferriques sur la dégradation du colorant Red 6, des solutions de concentrations en ions Fe^{3+} égales à 0,3 mM, 0.5 mM et 1 mM ont été utilisées la concentration de H_2O_2 et le pH étant des valeurs optimales des tests précédents. Le réacteur contenant la solution de Red 6 à concentration de 15 μ M préparée est placé sur une plaque à agitation magnétique et exposé sous une lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués pour chaque solution à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2h). Les échantillons contenus dans des petites fioles et étiquetés sont conservés au frais à l'abri de la lumière solaire et une lecture au spectrophotomètre a été effectuée.

❖ *Etude de l'influence de la concentration initiale du substrat sur la dégradation du colorant Red 6.*

L'effet de la concentration initiale du substrat a été étudié pour 10 μ M, 15 μ M et 20 μ M de concentration en colorant, dans des conditions expérimentales similaires aux précédentes. Le réacteur contenant la solution préparée est placé sur une plaque à agitation magnétique et exposé sous une lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués pour chaque valeur de concentration à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2h).

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT « RED 6 »

3.1.1. Courbe d'étalonnage

La **figure 12** présente la courbe d'étalonnage du colorant du Red 6. Elle a permis d'avoir les absorbances des solutions aqueuses du « Red 6 » à la longueur d'onde de 520 nm. A partir des valeurs des absorbances en fonction des concentrations, la droite d'étalonnage du colorant « Red 6 » a été tracée. Le coefficient de corrélation de 99,33 % confirme une corrélation satisfaisante entre la concentration de la solution injectée au spectrophotomètre et les absorbances obtenues.

L'équation de la droite d'étalonnage est : $y = 0,0082x$

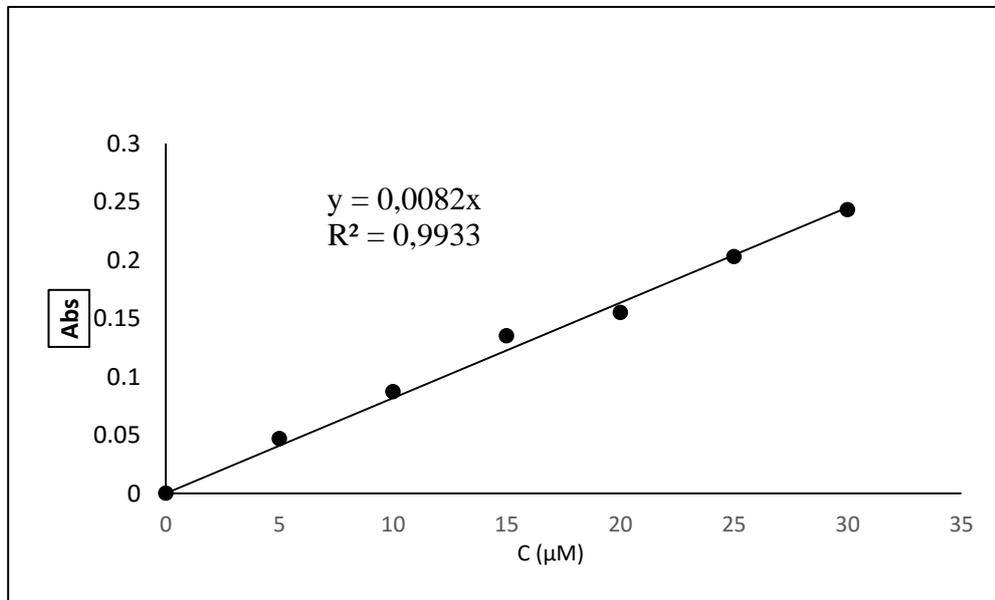


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du Red 6.

3.1.2. Spectre d'absorption du colorant « Red 6 »

La **figure 13** rapporte le spectre d'absorption dans le visible du colorant « Red 6 » en solution aqueuse. Ce spectre montre une seule bande d'absorption de 330 nm à 630 nm sur laquelle le polluant présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde de 520 nm.

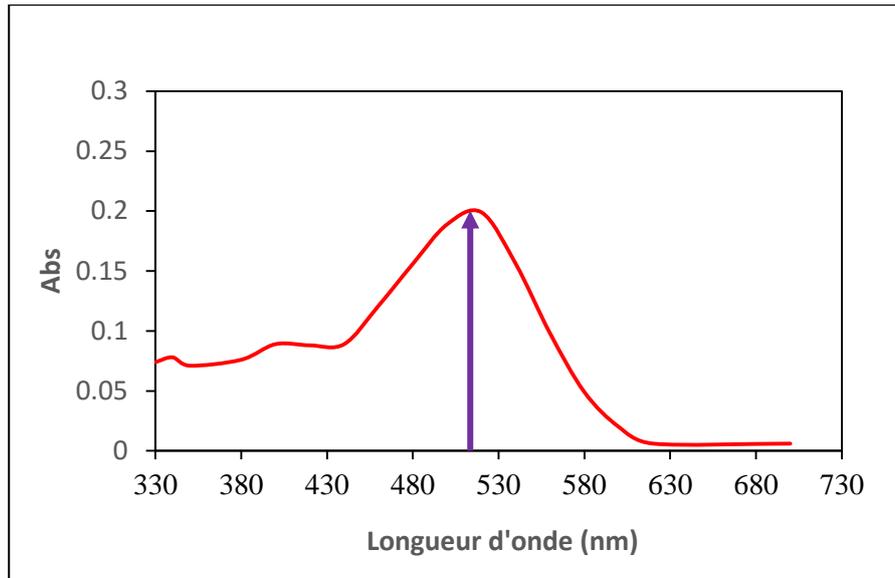


Figure 13 : Spectre d'absorption du colorant Red 6.

La **figure 14** présente la superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm) avec le spectre d'absorption du « Red 6 ».

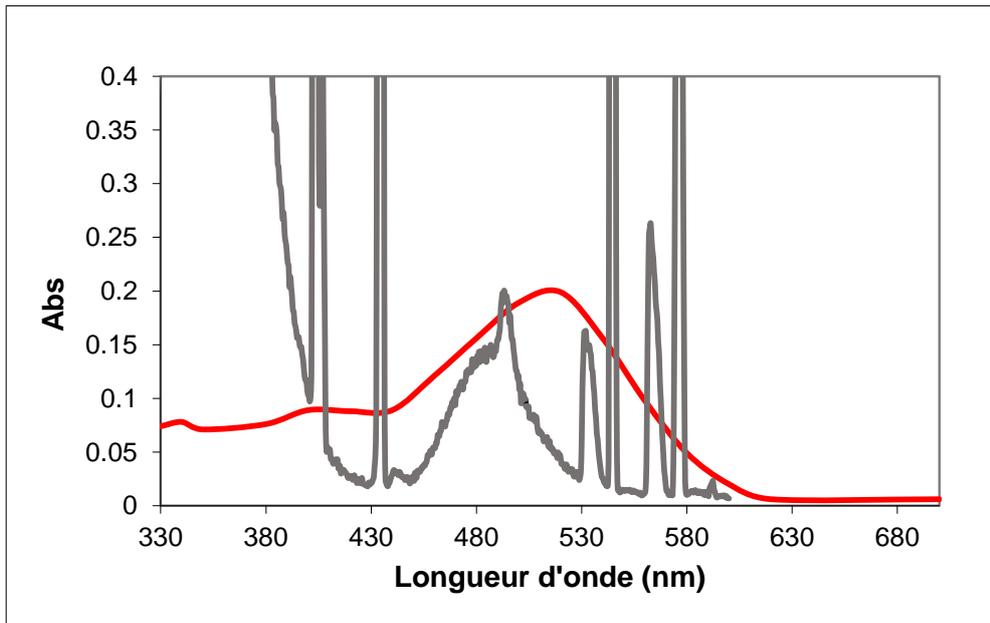


Figure 14 : Superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique avec le spectre d'absorption du colorant « Red 6 ».

Sur cette figure nous notons une zone de recouvrement sur la plage des longueurs d'onde de 400 à 600 nm ; par conséquent la photolyse du colorant « Red 6 » sous la lampe polychromatique simulant le rayonnement solaire est possible.

3.1.3. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV monochromatique

La figure 15 présente la cinétique de la photolyse de dégradation du colorant « Red 6 » en solution aqueuse sous irradiation monochromatique ($\lambda=254$ nm). On observe au bout de 5 heures, soit 300min d'irradiation, que 38,77 % du colorant ont été dégradés. Ce résultat montre que cette molécule se dégrade difficilement par photolyse directe sous lampe monochromatique.

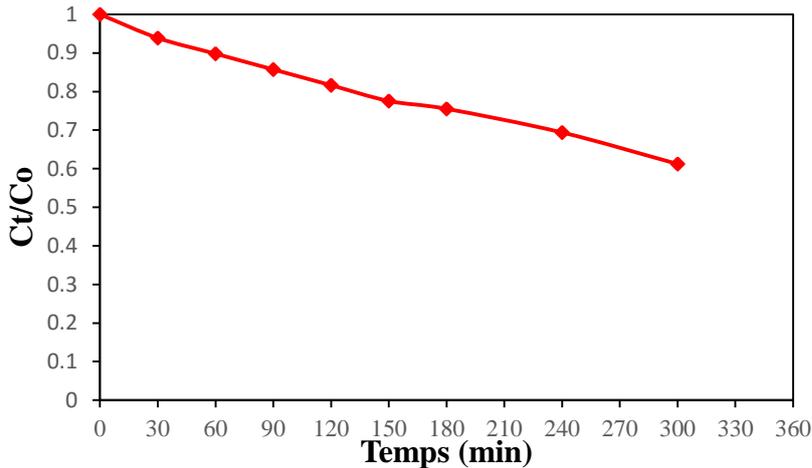


Figure 15 : Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière monochromatique ($\lambda=254$ nm).

3.1.4. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV polychromatique

L'étude cinétique a été faite dans les mêmes conditions que précédemment avec la lampe UV polychromatique (**figure 16**). Le résultat montre que seulement 24,49 % du produit initial ont été dégradés après 300min (soit 5 heures) d'irradiation. Il reste donc à la fin de l'expérience 75,51 % de « Red 6 » qui persiste dans la solution. Ceci montre également que cette molécule se dégrade difficilement par photolyse directe sous lampe polychromatique.

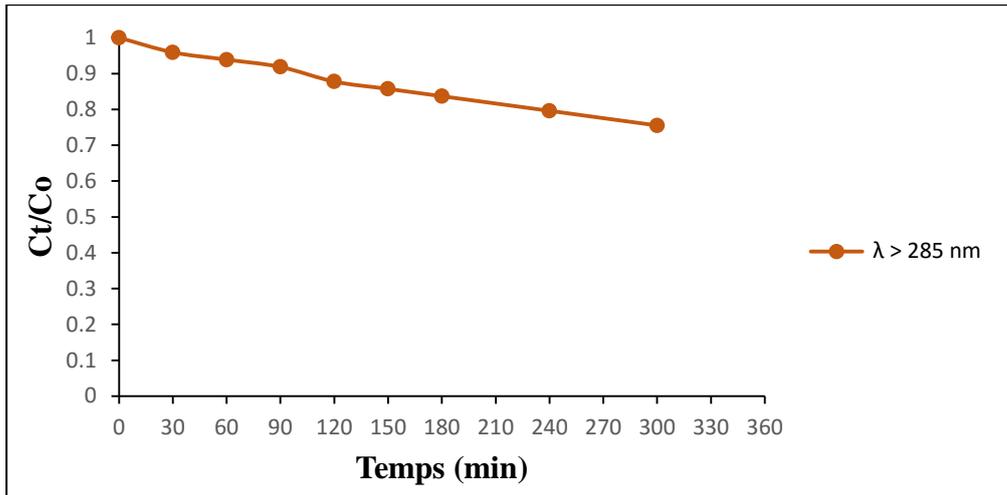


Figure 16 : Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$).

3.1.5. Etude comparative des cinétiques de la photolyse sous les deux lampes

L'étude comparative des cinétiques de disparition du colorant par irradiation monochromatique et par irradiation polychromatique est représentée par la courbe semi-logarithmique (Figure 17).

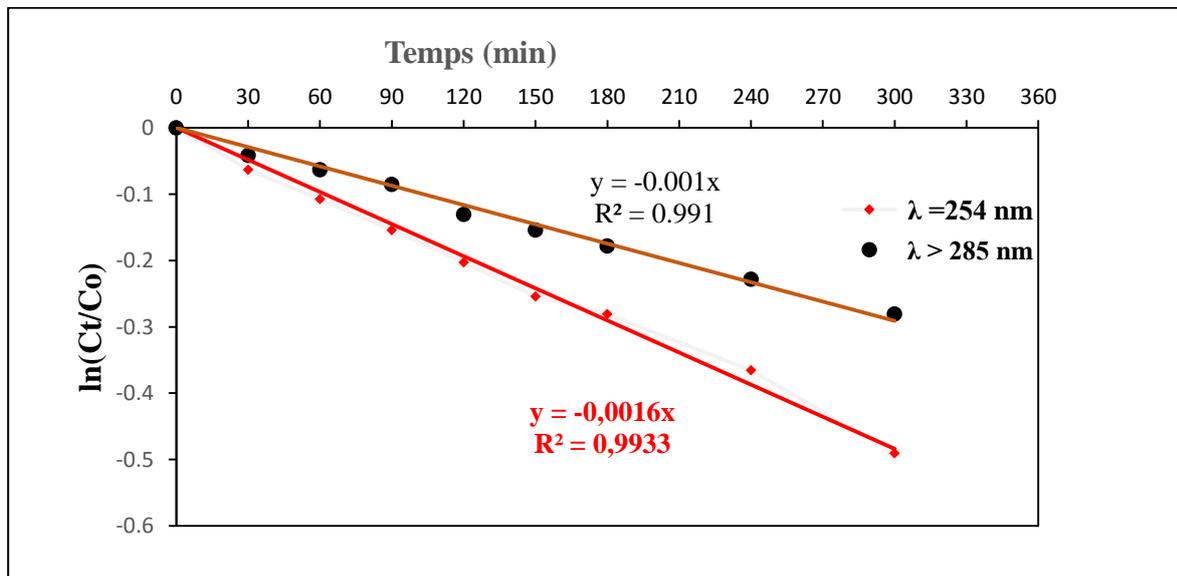


Figure 17 : Comparaison des cinétiques de dégradation en photolyse directe du « Red 6 » à lumière polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$).

Il ressort de cette étude que le colorant « Red 6 » se dégrade difficilement aussi bien sous irradiation monochromatique que sous irradiation polychromatique. Toutefois, la dégradation sous l'irradiation monochromatique ($\lambda = 254 \text{ nm}$) est plus rapide. Ces résultats sont semblables avec ceux obtenus par Chenini (2007) au cours de l'étude de la dégradation par voie

photochimique du colorant « **Orange G** » en solution aqueuse. Ces études ont montré que seulement 9,1% de la concentration initiale du colorant « **Orange G** » était éliminé après 5 heures d'irradiation avec la lampe monochromatique ($\lambda=254$ nm) contre 5% avec la lampe polychromatique ($\lambda>285$ nm).

Ces résultats peuvent s'expliquer par la différence d'énergie des flux photoniques entre les deux lampes utilisées. En effet, les radiations de la longueur d'onde $\lambda=254$ nm correspondant aux UV de haute énergie, libèrent une importante quantité de photons par rapport aux radiations de la longueur d'onde $\lambda >285$ nm (Diarra, 2013). Cela se traduit par les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les constantes de vitesse (**k**) présentés dans le **Tableau X**.

Tableau X : Constantes de vitesse, et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 ».

	Constante de vitesse apparente k (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)
Lampe monochromatique $\lambda=254$ nm	0,0016	433,22
Lampe polychromatique $\lambda > 285\text{nm}$	0,001	693,15

Conclusion partielle

L'étude cinétique de la photolyse directe du colorant « Red 6 » a montré que cette molécule peut subir une dégradation avec les lampes (monochromatique et polychromatique). Mais, le très faible taux de dégradation obtenu indique que la photodégradation de ce composé pourrait nécessiter la présence d'un catalyseur. Aussi pour comprendre le comportement du colorant « Red 6 » dans le milieu naturel nous avons continué notre étude en utilisant la lampe polychromatique dont les rayonnements sont assimilables aux rayonnements solaires.

3.2. CINETIQUE DE DEGRADATION PAR PHOTO-FENTON

3.2.1. Influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6

Afin de déterminer le pH du milieu aqueux le plus favorable à la dégradation par photo-Fenton du colorant Red 6 de concentration 15 $\mu\text{mol/L}$ et à la température de 25°C. Nous avons fait varier le pH de 2,8 à 8. Les résultats présentés sur la **Figure 18** indiquent une augmentation du taux de dégradation du colorant Red 6 de pH 2,8 jusqu'au pH 6. Au-delà de cette valeur, le taux de dégradation diminue.

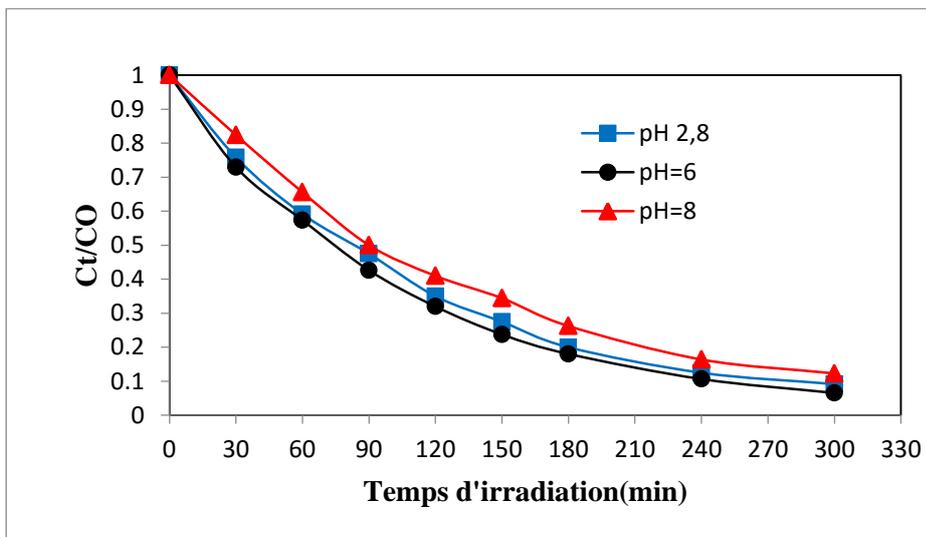


Figure 18 : Influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6.

La **Figure 19** présente l'évolution de la courbe de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation, cette courbe est bien linéaire avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,99 environ. On peut déduire que le processus de dégradation du colorant Red 6 par le procédé photo Fenton peut être représenté par des modèles cinétiques du pseudo ordre 1.

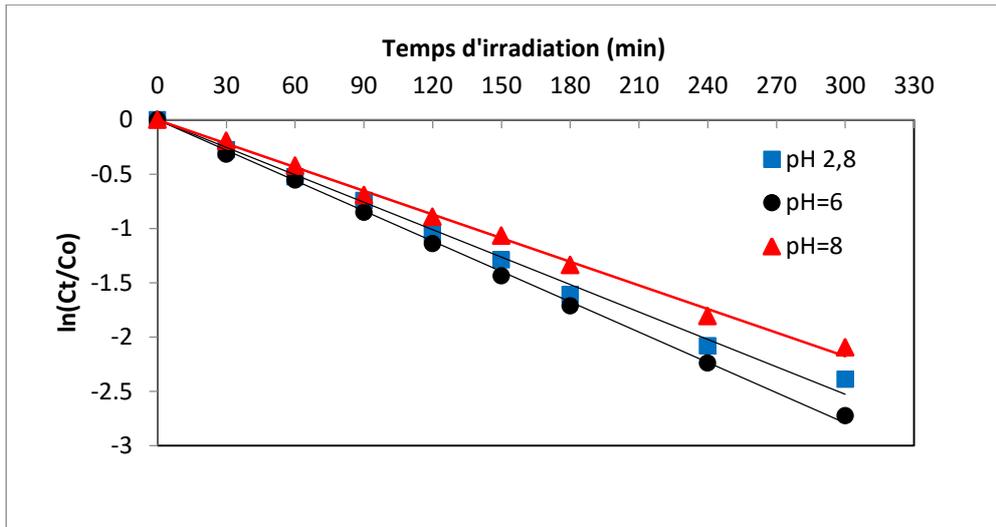


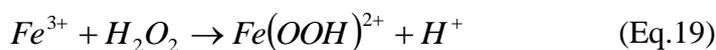
Figure 19 : Influence du pH sur la dégradation du colorant Red 6.

Dans ces conditions de pH , les constantes cinétiques apparentes (k_{app}) les taux de dégradation (%) et les temps de demi-vie ($t_{1/2}$), Coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le **Tableau XI**.

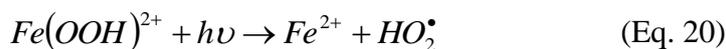
Tableau XII : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de pH.

pH	Taux de dégradation (%)	R^2	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
2,8	90,83	0,9935	0,0084	83
6	93,44	0,9985	0,0093	75
8	87,70	0,9962	0,0073	95

De pH 2,8 à pH 6, la vitesse de dégradation augmente. En effet, selon (Vazquez ,2002), Le fer(III) en présence de peroxyde d’hydrogène forme un complexe en milieu très acide selon l’équation ci-dessous.



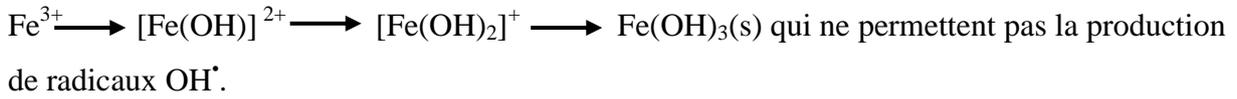
Sous l’effet des photons, ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d’hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de H_2O_2 peut se photolyser pour générer également des OH^\bullet dans la solution :



Au-delà du pH optimum 6, la vitesse de dégradation diminue au point d’être plus faible que la vitesse au pH 2,8. En effet en milieu basique, le colorant résiste à la dégradation comme le montre la **figure 18**. Cela pourrait être due à la formation de précipités de fer ($Fe(OH)_3$) selon la réaction suivante :



En outre, des résultats des études antérieures réalisées par (Pignatello, 1992), (Devi et al., 2010) ont montré qu’à pH basique, l’inactivité du réactif de Fenton est attribuée à une faible production de radicaux hydroxyles. En effet, pour des valeurs de $pH > 6$, le fer ferrique commence à précipiter sous forme d’hydroxydes de fer en diminuant la vitesse de décomposition du peroxyde d’hydrogène à cause de la faible réactivité entre l’hydroxyde de fer et le peroxyde d’hydrogène.

De plus, pour un $pH > 4$ le peroxyde d’hydrogène devient instable et se décompose en O_2 et H_2O . Ce qui entraîne une diminution de ces capacités d’oxydation. De même, il est connu que le potentiel d’oxydation du radical OH^\bullet diminue avec l’augmentation du pH (Fassi, 2014).

3.2.2. Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du colorant Red 6

Pour déterminer la concentration optimale du peroxyde d’hydrogène, nous avons fait varier sa concentration de 10,77 mM à 32,32mM à $pH=6$ et à $T=25^\circ C$. La **figure 20** présente les résultats obtenus.

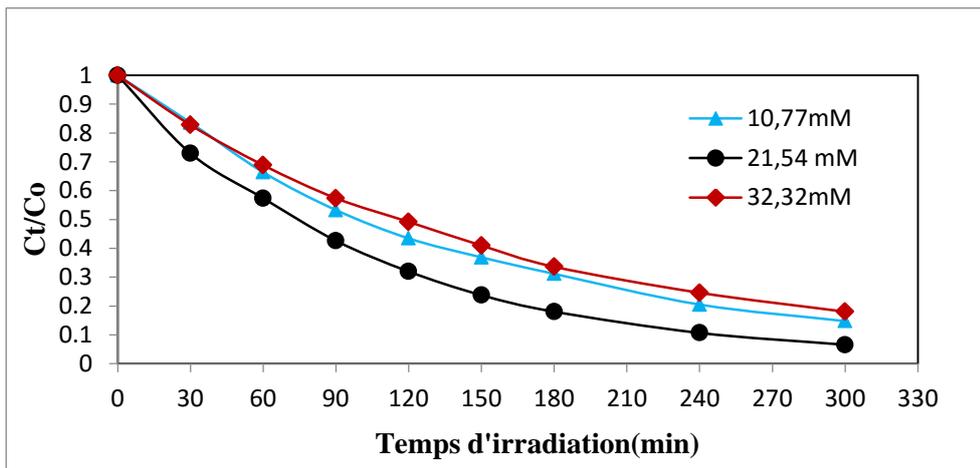


Figure 20 : Influence de la concentration de H_2O_2 .

Nous remarquons d’après la **figure 20** que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration en peroxyde d’hydrogène jusqu’ à une concentration optimale de 21.52 mM

avec un taux de dégradation de 93,44%. Au-delà de cette valeur optimale la vitesse de dégradation diminue. Ces résultats sont en rapport à ceux de (Dutta *et al.*, 2001) qui ont mis en exergue l'existence d'une concentration optimale de H₂O₂. Ils ont montré que lorsque la concentration de H₂O₂ était plus faible que la valeur optimale, les radicaux hydroxyles formés OH[•] attaquaient de préférence le noyau benzénique du polluant organique dans les eaux usées. Par contre, lorsque le H₂O₂ était en excès, il se mettait en concurrence avec le substrat en se combinant aux radicaux hydroxyles pour produire du HO₂[•], radical moins puissant que OH[•]. Ce radical moins puissant est responsable du ralentissement de la réaction et de la baisse du taux de dégradation.

La représentation de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation (C_t et C_0 représentent les concentrations du colorant Red 6 respectivement à t quelconque et à $t = 0$), est bien linéaire. On peut déduire que le processus de dégradation du colorant Red 6 par le procédé photo Fenton peut être représenté par des modèles cinétiques du pseudo ordre 1 (**figure 21**).

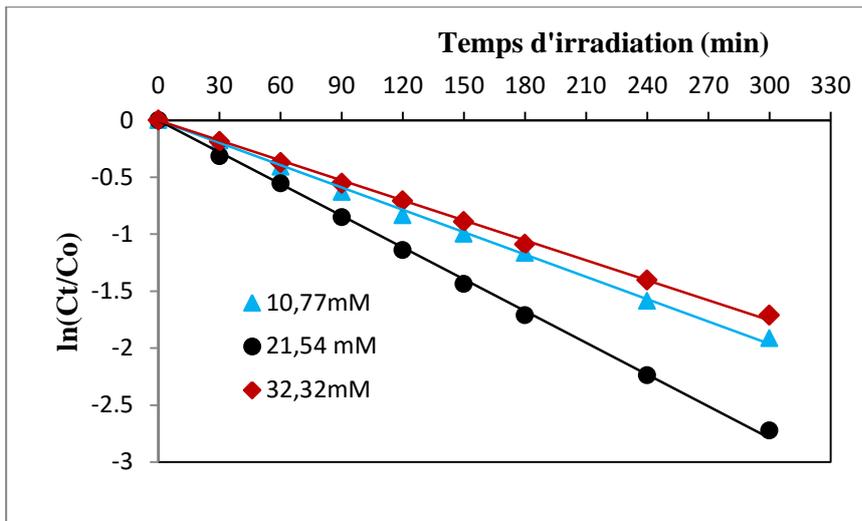


Figure 21 : Influence de la concentration de H₂O₂.

Dans ces conditions, les constantes cinétiques apparentes, les taux de dégradation et les temps de demi-vie sont récapitulés dans le **tableau XII**.

Tableau XIII : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs $[H_2O_2]$.

$[H_2O_2](mM)$	Rt (%)	R ²	$k_{app} (min^{-1})$	$t_{1/2} (min)$
10,77	85,24	0,9976	0,0065	106,638028
21,54	93,44	0,9981	0,0059	117,482573
32,32	81,97	0,9985	0,0093	74 ,5319549

3.2.3. Influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la dégradation du colorant Red 6

Pour élucider le rôle de la concentration initiale des ions Fe^{3+} sur l'élimination du colorant Red 6, une série d'expériences a été menée avec différentes concentrations de Fe^{3+} : 0,3 mM, 0.5 mM, 1 mM. La **figure 22** présente les résultats de l'effet de $[Fe^{3+}]$ sur la dégradation du colorant Red 6.

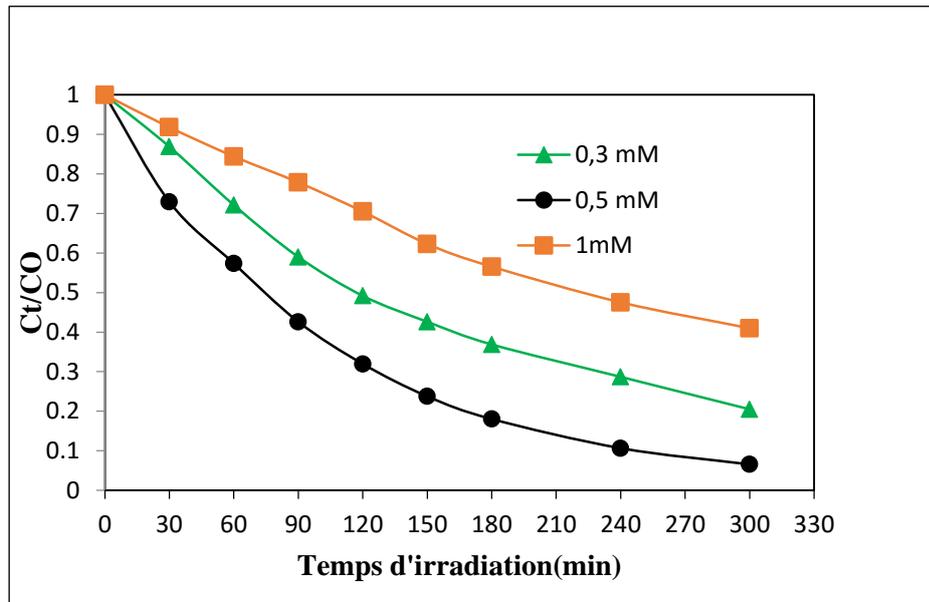


Figure 22: Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+} .

Nous observons que la vitesse de dégradation du colorant augmente avec la concentration des ions Fe^{3+} de 0,3 mM à 0,5 mM. Au-delà de cette valeur optimale (0.5 mM), la vitesse de dégradation diminue. A cette concentration, le taux d'élimination est de 93,44% après 300min d'irradiation en lumière polychromatique $\lambda >285nm$.

Par ailleurs, nos résultats présentés dans le **Tableau XIII** sont confirmés par ceux des travaux de (Issa, 2015). Aussi, a-t-il montré qu'une augmentation de la concentration en ions ferriques (Fe^{3+}) entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la

décomposition d'H₂O₂ en radicaux OH[•]. Cependant, cet effet n'est observable que pour les faibles doses en ions ferriques.

Tableau XIV : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs [Fe³⁺].

[Fe ³⁺] (mM)	Pourcentage de dégradation (%)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
0,3	79,51	0,9945	0,0054	128
0,5	93,44	0,9989	0,0093	75
1	59,02	0,9967	0,003	231

La représentation de ln (C_t/C₀) en fonction du temps d'irradiation est bien linéaire avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,99 environ. On peut déduire que le processus de dégradation du colorant Red 6 par le procédé photo Fenton peut être représenté par des modèles cinétiques du pseudo ordre 1 (**figure 23**)

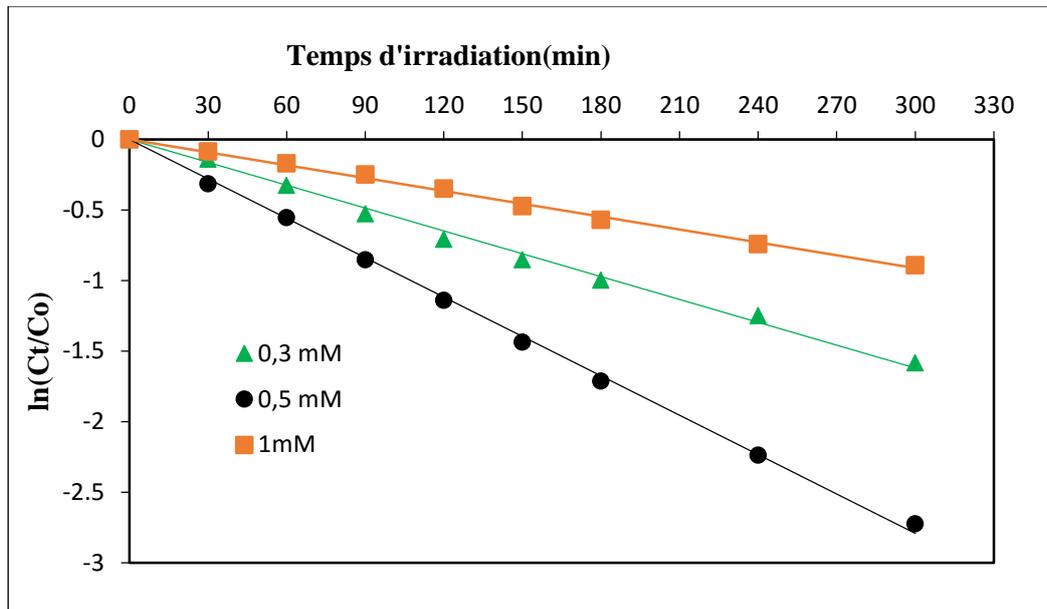


Figure 23 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation.

3.2.4. Evolution de la dégradation du colorant Red 6

Les résultats sur l'effet du pH, de la concentration en peroxyde d'hydrogène et en Fer nous ont permis de cibler des valeurs optimums pour l'optimisation du traitement du colorant Red 6 par procédé Fenton. Elles étaient de 6 pour le pH, 0.5 Mm pour $[Fe^{3+}]$ et 21.54 mM pour $[H_2O_2]$, avec la concentration $[Red\ 6]= 15\ \mu M$. Nous avons donc utilisé ces valeurs optimums pour effectuer la dégradation du colorant Red 6 en suivant au cours du traitement l'évolution de la concentration initiale du Red 6 sous la lampe polychromatique. La **figure 24** regroupe les résultats obtenus.

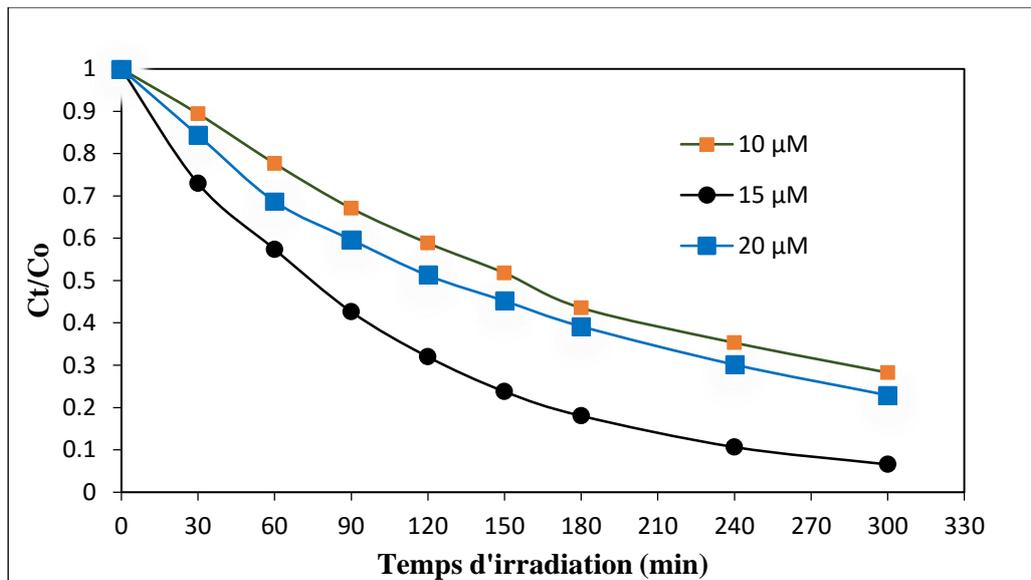


Figure 24 : Influence de la concentration initiale du colorant.

Comme le montre la **figure 24**, lorsque la concentration initiale du colorant Red 6 augmente, l'efficacité du procédé augmente et atteint une valeur optimale (15 μM). Au-delà de cette valeur optimale l'efficacité du procédé fenton diminue. Dans les conditions optimales de dégradation, après 300min de traitement du colorant Red 6 en solution de concentration 15 μM il ne reste plus que 6,56 % de polluant.

La représentation de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation est bien linéaire avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,99 environ. On peut déduire que le processus de dégradation du colorant Red 6 par le procédé photo Fenton peut être représenté par des modèles cinétiques du pseudo ordre 1 comme le montre la **figure 25**.

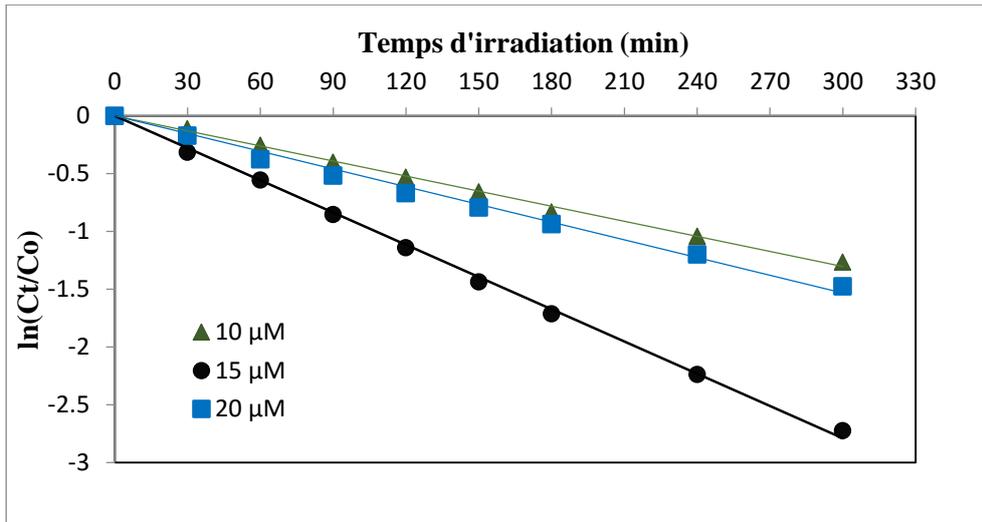


Figure 25 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation.

Tableau XV : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs de concentrations initiales du colorant Red 6.

[Red 6] µM	Pourcentage de dégradation (%)	Coefficient de corrélacion R ²	Constante cinétique apparente k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	71,76	0,9968	0,0043	161
15	93,44	0,9985	0,0093	75
20	77,10	0,9908	0,0051	136

La faible concentration du colorant Red 6 dans le milieu permet une diminution du pourcentage de dégradation, cela peut s'expliquer par le fait que la concentration en peroxyde d'hydrogène et ions ferriques est en excès dans le milieu. La diminution du pourcentage de dégradation initiale du colorant Red 6 au-delà de la valeur optimale peut s'expliquer par le fait que les molécules du colorant Red 6 entrent en compétition avec les radicaux hydroxyles à cause de leur présence accrue dans le milieu. En d'autres termes, il y a de moins en moins de radicaux hydroxyles pour oxyder les molécules du colorant Red 6.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette présente étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier l'élimination du colorant Red 6 par le procédé photo Fenton en phase homogène en milieu aqueux. Les conclusions suivantes peuvent être tirées d'après les résultats expérimentaux.

Il ressort de cette étude que le colorant « Red 6 » se dégrade difficilement sous la lampe polychromatique et sous la lampe monochromatique. Toutefois la dégradation sous la lampe polychromatique est plus lente (24,49 % dégradé en 300 min) que la lampe monochromatique (38,77 % dégradé en 300min).

Par contre, lors du processus photo-Fenton l'influence des paramètres tels que le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la concentration en ion ferrique nous ont permis d'obtenir des valeurs optimales respectives de 6 pour le pH, 21.54 mM pour le peroxyde d'hydrogène et 0,5 mM pour les ions ferriques.

Dans ces conditions optimales et pour une concentration initiale de 15 μ M de Red 6, le taux de dégradation du colorant sous la lampe polychromatique a été de 93,44% en 300 min d'irradiation.

Cette étude ouvre la voie vers d'autres recherches au niveau de la photodégradation du colorant « Red 6 » à savoir :

- l'étude de la photolyse dans différents milieux aqueux
- l'emploi d'autres procédés d'oxydation avancée
- l'étude de l'identification et de la toxicité des produits de dégradation.
- l'étude du couplage photolyse/ Adsorption sur charbon actif

REFERENCES

- Abdelwahab N.A. & Helaly F.M. (2017). Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50 : 162-171.
- Aliouche S. (2017). Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV. Thèse de Doctorat en chimie, Université des Frères Mentouri (Constantine, Algérie), 211 p.
- Anas S.L., Abdellatif A., Soufiane T., Layachi K., Mohammed B., Fouad B. & Mohammed .E.K (2015). Study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye using titanium-doped hydroxyapatite. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 4(1) : 9-67
- Aviska F., Drogui P., Mercier G. & Blais J.F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Journal of Water Science*, 22(4) : 535-564.
- Belaidi S. (2015). Dégradation des Diméthylphénols (Xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse. Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1 (Constantine, Algérie), 189 p.
- Beltran F.J., Aguinaco A., García-Araya J. F. & Oropesa A. (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*, 42(14) : 3799-3808.
- Ben Mansour H., Mosrati R., Corroler D., Bariller D., Ghedira K. & Chekir-Ghedira L. (2009). In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ Toxicol Chem*, 28 : 489-495.
- Bouanimba N. (2009). Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse. Mémoire de master, Université (Mentouri-Constantine, Algérie), 195 p.

- Chavan R.B.(2016). Environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile Industrial Dyeing, *WoodheadPublishing*: 515-561.
- Chebli D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (Sétif, Algérie), 210 p.
- Chenini H. (2007). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat, Université Mentouri (Constantine, Algérie), 176 p.
- Dalogo K.A.P. (2015). Caractérisation et décontamination des eaux contenant les colorants par les procédés d'adsorption et d'oxydation avancée: cas des effluents de teinture artisanale dans le district d'Abidjan. Thèse de doctorat, Université Nangui Abrogoua, (Abidjan-Côte d'Ivoire), 190 p.
- Devi L.G., Kumar S.G., Anantha Raju K.S. & Eraiah Rajashekhar K. (2010). Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: Influence of oxidation states of iron. *Chemical Papers*, 64(3) : 378-385.
- Diarra M. (2013). Traitement photochimique des effluents phytosanitaires issus du rinçage des fonds de cuve et des pulvérisateurs. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua, (Abidjan-Côte d'Ivoire), 170 p.
- Dirany A. (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. Thèse de Doctorat. Institut des Sciences et Technologie ParisTech, (Paris, France), 196 p.
- Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S. & Chaudhuri B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction . *Journal of Hazardous Materials*, 84 : 57-71.

- El-Ghenymy, Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Sirés I., Cabot P.L. & Brillas E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors, *Electrochim. Acta*, 130 : 568-576.
- Elmolla E.S. & Chaudhuri M. (2010). Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*, 256(1) : 43-47.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E. & Rodríguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4) : 1034-1042.
- Fassi S. (2014). Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1. (Constantine, Algérie), 181p.
- 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 résiduaires. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon.(Paris, France). 354 p.
- Forgacs E., Cserhati T. & Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 30(1) : 953-971.
- Ghiselli G., Jardim W.F., Litter M.I. & Mansilla H.D. (2004). Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167(1) : 59-67.
- Glaze W.H., Kang J.-W. & Chapin D.H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4) : 335-352.

- González O., Sans C. & Esplugas S. (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3) : 459-464.
- Guo J., Chen X., Shi Y., Lan Y. & Qin C. (2015). Rapid Photodegradation of Methyl Orange (MO) assisted with Cu (II) and tartaric acid. *Plos one* 10 (8): doi: 10.1371
- Haddou M. (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 Toulouse III-Paul Sabatier, (Toulouse, Paris). 196 p.
- Hammami S. (2008). A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes. Application to the depollution of industrial effluents. Thèse de Doctorat. Université de Tunis El Manar, (Tunis, Tunisie). 208 p.
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J. & Jones R. (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of hazardous materials*, 92(1) : 33-50.
- Iboukhoulef H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like (H₂ O₂/Cu) Thèse de Doctorat. Université de Tizi Ouzou, (Tizi Ouzou, Algérie), 139 p.
- Issa Hamoud H. (2015). Reactivity of cerium based-catalysts for catalytic oxidation of textile dye in fenton/photo-fenton process. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, (Nancy, France), 281 p.
- Kaan C.C., Aziz A.A., Ibrahim S., Matheswaran M. & Saravanan P. (2012). Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment—a review. *Studies on water management issues. INTECH*, 252(9) : 219-236.
- Kouadio D.L. (2011). Contamination des eaux par quelques antibiotiques et antiinflammatoires non-stéroïdiens et traitement photochimique : cas de la commune de Yopougon. Thèse de doctorat, Université d'Abobo Adjamé, (Abidjan, Côte d'Ivoire), 152 p.

- Lemlikchi W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de doctorat, Université, Mouloud (Tizi-Ouzou,Algerie), 177 p.
- Litter M.I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. Dans *Environmental photochemistry part II* (p. 325-366): Springer.
- Loaiza Ambuludi S. (2012). Study of the physical proprieties and mechanical behavior of basaltic rocks : kinetic, mechanistic and toxicological study of the ibuprofen degradation by electrochemical and photochemical oxidation processes. Thèse de Docteur en Sciences. Université Paris-Est, (Paris, France), 251 p.
- Lucas M.S. & Peres J.A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3) : 236-244.
- Ministère de l'Environnement et des Eaux et Forêts (2008). Réglementation des rejets et Emissions des installations classées pour la protection de l'Environnement. *Arrêté N°01164/ CIAPOL/SDIC*, 15 p.
- Ministère des Eaux et Forêts (2003). Gestion intégrée des ressources en eau en Côte d'Ivoire : Bilan et Perspectives, République de Côte d'Ivoire, 67 p.
- Monnet C. (1972). Contribution à l'étude de la dynamique et de la nature des suspensions d'un fleuve intertropical, le bandama, Côte d'Ivoire évolution des éléments Chimiques des eaux de son estuaire, pp 277-283.
- Moumenine S. (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire d'ingénierie, Université Abou Bekr Belkaid, (Tlemcen, Algérie), 57 p.
- Naidja L. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Thèse de Magister en Chimie. Université Frères Mentouri Constantine 1, (Constantine, Algérie). 122 p.
- Navarro R. R., Ichikawa H. & Tatsumi K. (2010). Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*, 80(4) : 404-409.

- Ntampeglitis K., Riga A., Karayannis V., Bontozoglou V. & Papapolymerou G. (2006). Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1) : 75-84.
- Oturan M. A., Oturan N. & Aaron J.J. (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *L'actualité chimique*, 277 : 57-64.
- Papić S., Vujević D., Koprivanac N. & Šinko, D. (2009). Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3) : 1137-1145.
- Pereira J.H., Vilar V.J., Borges M.T., González O., Esplugas S. & Boaventura R.A. (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *solar energy*, 85(11) : 2732-2740.
- Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5) : 944-951.
- Rozas O., Contreras D., Mondaca M.A., Pérez-Moya M. & Mansilla H.D. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3) : 1025-1030.
- Sievers M. (2011). Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*. Elsevier, 377-408.
- Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M. & Brillas E. (2007). Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66(9) : 1660-1669.
- Smahi Z. (2017). Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Université ABOU-BEKR Belkaid,(Tlemcem, Algérie), 260 p.

- Soro D.B. (2012). Photodégradation en milieu aqueux de trois pesticides : thiabendazole, diméthoate et diazinon. Thèse de Doctorat, Université d'Abobo Adjamé (Abidjan, Côte d'Ivoire), 172 p.
- Tapley K.N. & Fan Q. (2005). Chemical analysis of colorants. *Chemical Testing of Textiles, Woodhead Publishing* : p.270-315.
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk S. S., Balta T.H., Ceribasi I.H. & Sanin F.D. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of hazardous materials*, 136(2) : 258-265.
- Trabelsi H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat, Université de (Monastir, Tunisie), 159 p.
- Trovó A.G., Nogueira R.F., Agüera A., Fernandez-Alba A.R., Sirtori C. & Malato S. (2009). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, 43(16) : 3922-3931.
- Vazquez J.C. (2002). Evaluacion analitica y opimizacion de procesos de oxidacion avanzada en planta piloto solar, pp 52- 53
- Zamy C. (2004). Contribution à l'étude de l'hydrolyse et de la photolyse de quelques pesticides organophosphorés et de type carbamate en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de (Poitiers, France), 156 p.
- Zhou H. & Smith D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4) : 247-264.
- Zollinger H. (2003). Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. *Color Chemistry*, 2(43) : 5291-5292.

RÉSUMÉ

La présente étude a pour objectif d'étudier la cinétique d'élimination du colorant Red 6, par le procédé photo-Fenton en phase homogène en milieu aqueux. Les concentrations résiduelles du composé ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. La photolyse du colorant « Red 6 » en solution aqueuse a été faite avec une concentration de 15 µM à pH 6,33 et à 25°C respectivement sous lampe monochromatique ($\lambda = 254$ nm) et sous lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm). Au niveau de la photolyse directe du colorant « Red 6 » en solution aqueuse, la source lumineuse a une influence sur la cinétique de dégradation de la molécule. En effet, les résultats ont montré que le taux de dégradation sous la lampe monochromatique à $\lambda = 254$ nm est plus important (38,77 %) que celui obtenu sous la lampe polychromatique à $\lambda > 285$ nm (24,49 %) au bout de 5 heures. Ainsi, l'influence de certains paramètres sur l'élimination du colorant Red 6 ont été étudiés, à savoir le pH, les concentrations en peroxyde d'hydrogène, la concentration des ions ferriques, et la concentration initiale du colorant sous la lampe polychromatique à $\lambda > 285$ nm. Nous avons pu obtenir une valeur optimale du pH à 6, les concentrations optimales en peroxyde d'hydrogène et d'ions ferriques ont été respectivement de 21,54 mM et 0,5 mM. Enfin, l'étude de l'influence de la concentration de polluant a montré que la vitesse de dégradation augmente et atteint une valeur optimale à un taux de dégradation de 93,44%.

Mots clés : *Photolyse, photo Fenton, dégradation, colorant « Red 6 ».*

ABSTRACT

The objective of this study is to study the kinetics of elimination of the Red 6 dye, by the photo-Fenton process in homogeneous phase in aqueous medium. The residual concentrations of the compound were determined by UV-visible spectrophotometry. The photolysis of the dye "Red 6" in aqueous solution was carried out with a concentration of 15 µM at pH 6.33 and at 25 ° C. respectively under a monochromatic lamp ($\lambda = 254$ nm) and under a polychromatic lamp ($\lambda > 285$ nm). At the level of direct photolysis of the dye "Red 6" in aqueous solution, the light source has an influence on the kinetics of degradation of the molecule. Indeed, the results have shown that the degradation rate under the monochromatic lamp at $\lambda = 254$ nm is greater (38.77%) than that obtained under the polychromatic lamp at $\lambda > 285$ nm (24.49%) at the end. Thus, the influence of certain parameters on the elimination of the dye Red 6 were studied, namely the pH, the hydrogen peroxide concentrations, the concentration of ferric ions, and the initial concentration of the dye under the polychromatic lamp at $\lambda > 285$ nm. we were able to obtain an optimal pH value at 6, the optimal concentrations of hydrogen peroxide of 21.54 mM and ferric ions of 0.5 mM. Finally, the study of the influence of the pollutant concentration has shown that the degradation rate increases and reaches an optimal value at a degradation rate of 93.44%.

Keywords: *Photolysis, Fenton photo, degradation, dye " Red 6"*