

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés

N° :...../2024

Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme Master en Génie des

Procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Elaboration d'un oxyde mixte pour la dégradation
du méthyle orange par des procédés d'oxydation
avancée**

Présenté Par :

- Rimouche Nouha
- Boukella Nissa

Encadré Par : Pr. Rida. K

Jury de Soutenance

Président : Pr, F. Bouremmad

Univ MSB jijel

Encadreur : Pr, K. Rida

Univ MSB jijel

Examineur : Dr, N. Chabou

Univ MSB jijel

Jury de l'incubateur : Pr, N. Mahamdioua

Univ MSB jijel

Ingénieur : Mekidach

Promotion : 2023 /2024

Remerciements

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

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadrant, Monsieur **Rida Kamel**, professeur au département de génie des procédés de l'université de Jijel, pour avoir accepté de nous encadrer et de diriger ce travail. Nous lui exprimons notre gratitude sincère pour le temps et l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire, ainsi que pour ses critiques constructives, ses précieux conseils et son aide précieuse.

Nous remercions également vivement les membres de jury, Madame **F. Bouremmad** et Madame **N. Chabou**, de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.

Nous remercions tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.

Nous remercions le doctorant **Bouider Badis** du département de génie des procédés de l'université de Jijel pour ses conseils, ses remarques et son aide tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous sommes reconnaissants pour sa disponibilité permanente et son suivi continu.

Nous tenons également à remercier toute l'équipe du laboratoire, en particulier Madame **Fatima** et Madame **Linda**. Un grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur encouragement, et les bons moments partagés qui ont rendu possible la réalisation de ce travail.



Dédicaces

À l'âme de **ma mère**, que Dieu la garde dans son paradis,
et à **mon père**, en témoignage de ma reconnaissance pour leur
amour, leur affection ainsi que les sacrifices qu'ils ont consentis
pour mon éducation et ma formation.

À mes frères et à ma petite sœur **Rihab** pour leur soutien,

À toute ma famille,

À tous mes amis Nouha, Amina, Safia, Roumaïssa, Lina,

Manel, Samira et Imen.

À vous

Tous,

Je dédie ce modeste travail.

Nissa





Dédicaces

Je dédie ce mémoire

À mes **chers parents** qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenue tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, j'espère qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

À mes petits anges **Rahaf** et **Joud**, votre présence a été une source de réconfort et de joie.

À mes chers frères **Abdenmour** et **Achref**.

À tous ceux et celles qui sont chers à mon cœur.

À mes amies **Nissa** et **Roua**.

À tous mes collègues du Spécialité Génie des Procédés de l'environnement.

Nouha



Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Introduction.....3

I.1. Pollution de l'eau3

I.2. Généralités sur les colorants3

I.2.1. Impact des colorants sur l'environnement3

I.3. Procédés de traitement des eaux colorés4

I.3.1. Méthodes biologiques4

I.3.2. Méthodes physiques4

I.3.3. Procédés chimique5

I.3.4. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)5

I.3.5. Procèdes catalytiques homogènes7

I.3.5.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)7

I.3.5.2. Procédé Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)9

I.3.6. Procèdes catalytique hétérogène10

I.3.6.1. Procédé Fenton hétérogène10

I.3.6.2. Procédé photo Fenton hétérogène11

I.3.6.3. Procédé photo catalyse hétérogène solaire.....	12
I.4. Structure spinelle	13
I.5. Méthode de préparation d'un catalyseur massique.....	14
I.5.1. Synthèse par Co-précipitation.....	14
I.5.2. Synthèse par méthode sol gel	14

Références

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Polluant et réactifs.....	15
II.1.1. Polluant étudié	15
II.1.2. Réactifs chimiques	16
II.2. Protocole de préparation de la spinelle Fe ₃ O ₄	16
II.3. Méthodes de caractérisations	18
II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	18
II.3.2. Analyse texturale par BET	18
II.3.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH _{PCN})	20
II.4. Analyse des solutions par spectrophotométrie UV/Visible.....	20
II.4.1. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible	20
II.4.2. Procédure de dosage de MO	21
II.4.2.1. Préparation de la solution mère	21
II.4.2.2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max})	21
II.4.2.3. Établissement de la courbe d'étalonnage	23
II.5. Procédures expérimentales	24
II.5.1. Procédé d'adsorption	24
II.5.2. Procédé de la catalyse homogène : Fenton et photo-Fenton	25

II.5.3. Procédé de la catalyse hétérogène : Fenton et photo-Fenton.....	26
---	----

Références

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de Fe ₃ O ₄	28
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	28
III.1.2. Mesure de la surface spécifique par analyse (BET).....	29
III.1.3. Détermination de pH de la charge nulle (pH _{PCN})	29
III.2. Etude d'élimination de MO sur Fe ₃ O ₄ par adsorption	30
III.2.1. Effet de pH de la solution.....	31
III.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	32
III.3. Etude de la dégradation catalytique de méthyle orange par les POAs.....	33
III.3.1. Procédé Fenton homogène.....	33
III.3.1.1. Etude de l'influence de pH de la solution.....	33
III.3.1.2. Modélisation de la cinétique.....	35
III.3.2. Procédé Photo-Fenton homogène.....	36
III.3.3. Procédé Fenton hétérogène.....	37
III.3.3.1. Effet de pH de la solution	37
III.3.3.2. Effet de la concentration initiale de H ₂ O ₂	38
III.3.4. Procédé Photo-Fenton hétérogène	39
III.3.4.1. Effet du pH de la solution.....	39
III.3.4.2 Optimisation de la concentration initiale de H ₂ O ₂ à pH acide	40
III.4. Etude comparative entre les procédés d'oxydations avancées réalisés.....	41

Références

Conclusion Générale.....	43
--------------------------	----

Résumé

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure I.1 Procédés d'oxydations avancés (POA)	6
Figure I.2 Mécanisme de la réaction de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	9
Figure I.3 Mécanisme de procédé photo Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	10
Figure I.4 Principe de la photo catalyse hétérogène solaire	12
Figure I.5 Structure type spinelle	13

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 Protocole de préparation de Fe_3O_4 par la méthode de co-précipitation.	17
Figure II.2 Photo numérique du spectrophotomètre UV-visible utilisé	21
Figure II.3 Spectre UV-visible du MO à différentes valeurs du pH.	22
Figure II.4 Structure moléculaire de MO au milieu acide et basique.	23
Figure II.5 Courbe d'étalonnage du MO à $\text{pH} = 3$	23
Figure II.6 Courbe d'étalonnage du MO à $\text{pH} = 7,5$	24
Figure II.7 Représentation schématique des expériences d'adsorption	25
Figure II.8 Schéma de dispositif expérimental de procédé Fenton homogène.	25
Figure II.9 Schéma de dispositif expérimental du procédé photo-Fenton homogène.	26
Figure II.10 Schéma de dispositif expérimental de procédé Fenton hétérogène	26
Figure II.11 Schéma de dispositif expérimental de la photo-catalyse hétérogène	27

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 Spectre de diffraction des rayons X de la Fe_3O_4 préparé.	28
Figure III.2 Détermination de la surface spécifique de Fe_3O_4 par la méthode BET.....	29

Figure III. 3 Point de charge nulle de Fe_3O_4	30
Figure III.4 Effet de pH sur la capacité d'adsorption de MO en fonction du temps.	31
Figure III.5 Effet de pH sur la dégradation de MO par procédé Fenton homogène.	34
Figure III.6 Effet de pH sur la dégradation de MO par procédé Photo-Fenton homogène. ..	36
Figure III.7 Effet de pH sur la cinétique de dégradation de MO par Fenton hétérogène.	37
Figure III.8 Effet de concentration de H_2O_2 sur la dégradation de MO par procédé Fenton hétérogène.	38
Figure III. 9 Couplage adsorption/photo-Fenton hétérogène pour la dégradation de MO par Fe_3O_4 dans un milieu acide et libre	39
Figure III.10 Effet de concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de dégradation de MO par procédé photo-Fenton hétérogène.....	40

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 Comparaison des pouvoir oxydants de quelques oxydants chimiques	6
--	----------

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableaux II.1 Les propriétés physico-chimiques du MO.....	15
--	-----------

Tableau II.2 les produits chimiques utilisés	16
---	-----------

Tableau II.3 Répartition des pores d'un adsorbant.....	19
---	-----------

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MO sur Fe ₃ O ₄	32
--	-----------

Tableau III.2 Paramètres cinétique de la dégradation de MO par procédé Fenton homogène.	35
---	-----------

Tableau III.3 Etude comparative entre les différents procédés d'oxydations avancées réalisés	42
--	-----------

Liste des abréviations

POA : procédé d'oxydation avancée.

OH• : Radical hydroxyle.

DBO : Demande Biologique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

MO : Méthyle orange.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

UV : Ultra-violet.

UV-VIS : Ultraviolet- Visible.

DRX : Diffraction des rayons X.

BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH_{PCN} : pH de point de la charge nulle.

pH_i : Potentiel d'Hydrogène initiale.

pH_f : Potentiel d'Hydrogène finale.

k : Constante de vitesse d'oxydation.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

Introduction Générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui utilisés à outrance. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont l'effet sur la santé publique est néfaste.

Différentes méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux, les méthodes les plus populaires sont faites par la voie physicochimique. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées elle est facile à mettre en œuvre pour éliminer les colorants. Il existe plusieurs adsorbants, le plus connu est le charbon actif qui reste un matériau très coûteux pouvant être remplacé par d'autres matériaux qui ont la capacité d'adsorber des polluants organiques et inorganiques à faible coût. Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés par des composés organiques, les procédés d'oxydation avancée (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les POAs sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), espèce très fortement oxydante et extrêmement réactive. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique.

En raison de leurs qualités exceptionnelles, telles que leur séparabilité, leur non-toxicité et leur surface spécifique élevée, leurs excellentes performances de recyclage, leur biocompatibilité et stabilité en température la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite (Fe_2O_3) ont récemment suscité un grand intérêt dans les procédés de traitement des eaux usées.

Ce travail a pour objectifs :

- La préparation de la magnétite Fe_3O_4 par la méthode de la co-précipitation.
- L'utilisation de la spinelle Fe_3O_4 comme catalyseur pour la dégradation du méthyle orange par les POAs en phase hétérogène : Fenton/photo-Fenton.
- Comparer les résultats de la dégradation du méthyle orange obtenues par les POAs en phase hétérogène et en phase homogène.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons divisé notre travail en de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une mise au point bibliographique sur la pollution de l'eau par les colorants et les procédés de traitement des colorants en particulier les procédés d'oxydation avancée.

- Nous présentons dans le deuxième chapitre le protocole expérimental de préparation de la spinelle Fe_3O_4 , les différentes techniques de caractérisation (DRX, BET et pH_{PCN}) ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques pour le suivi du processus d'oxydation avancés.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes études réalisées. En premier lieu les résultats de caractérisation de la spinelle Fe_3O_4 obtenus par les techniques de DRX, BET et pH_{PCN} suivis des résultats de la dégradation de Méthyle Orange par les POAs en phase homogène et hétérogène.

Enfin, nous avons terminé notre mémoire par une conclusion générale résumant les résultats essentiels du présent travail accompagné de perspectives futures qui pourraient prolonger cette recherche.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1]. Par conséquent il est peut-être utile de discuter, ne serai ce que brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment [2].

I.1. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est tout changement chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants. Lorsque les humains boivent de l'eau contaminée, ils ont souvent de graves problèmes de santé [3].

L'eau est vitale pour la vie, pour répondre aux besoins humains et environnementaux, l'eau doit être de haute qualité. Si la qualité de l'eau est compromise, cela menace l'équilibre global.

Les polluants les plus épanchés sont les colorants, une fois dissous dans l'eau, ils sont parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradable donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement [4].

I.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre [5].

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [6]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [7].

I.2.1. Impact des colorants sur l'environnement

La majorité des colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($<1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité

considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [8]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.3. Procédés de traitement des eaux colorés

De nos jours, de nombreuses méthodes de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées. Parmi ces méthodes on trouve quelques procédés : biologiques, physiques et chimiques.

I.3.1. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la décomposition des polluants organiques présents dans l'eau par les microorganismes. Ces méthodes biologiques se font selon deux types de traitements :

- **Traitements en aérobie** en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. Ce traitement est efficace pour diminuer la DBO, DCO et les produits organiques suspendus et volatils, nitrates, phosphates, ... [9].
- **Traitement anaérobie** contrairement au traitement aérobie, la digestion des polluants organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [10], de l'azote et du soufre [11].

I.3.2. Méthodes physiques

Lorsque la dépollution par voie biologique est peu ou pas efficace, l'introduction des méthodes physiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement soit en traitement complémentaire à l'épuration par la méthode biologique. Parmi ces méthodes on peut citer :

- **Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants les plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volcaniques, oxydes de métal, zéolites et récemment des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone [9]. A retenir, que ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants.

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse.

La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » [11]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO (demande chimique en oxygène) et des solides en suspension [12], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

- **Coagulation – floculation**

Ce procédé implique la dispersion d'un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [13,14].

I.3.3. Procédé chimique

Les procédés d'oxydation classiques ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en employant des oxydants puissants tels que H_2O_2 , Cl_2 et O_3 .

Toutefois, ces procédés présentent des inconvénients [15] de sorte que les polluants se décomposent partiellement, et/ou les composés finaux peuvent être plus toxiques que les polluants parents, d'où la nécessité d'utiliser des produits d'oxydation encore plus performant comme les procédés d'oxydation avancés (POA).

I.3.4. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être subdivisés en quatre groupes [16].

- Oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3)

- Photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV)
- Oxydation sono chimique
- Oxydation électrochimique

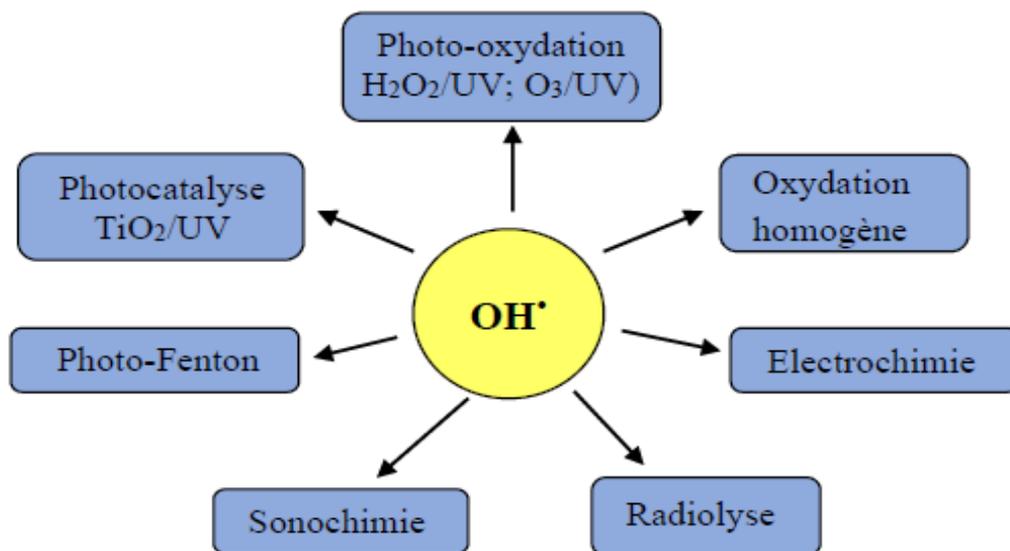


Figure I.1 Procédés d'oxydation avancé (POA)

Ces procédés sont le plus souvent basés sur la production de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), qui représentent les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine de traitement de l'eau et des effluents industriels avec une vitesse d'oxydation plus élevée à celle de l'ozone. Le **Tableau I.1** regroupe le potentiel d'oxydation de certains oxydants chimiques.

Tableau I.1 Comparaison des pouvoirs oxydants de quelques oxydants chimiques

Oxydant	Potentiel redox E° (V/ENH)	Oxydant	Potentiel redox E° (V/ENH)
$\text{OH}\cdot$	2,80		
$\text{O}\cdot$	2,42		
O_3	2,07		
H_2O_2	1,78		
Cl_2	1,36		
O_2	1,23		

I.3.5. Procèdes catalytiques homogènes

I.3.5.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton (**Fenton, 1894**) et fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [17]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' H_2O_2 et de Fe^{2+} [18].



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

- Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation ci-dessus réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler avec un danger moindre pour l'environnement.
- Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) ne génèrent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques [19]. De sorte que les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

a-Principe

Le procédé Fenton est basé sur la génération des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à pH acide à partir d'un transfert d'électron entre le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer qui agissent comme catalyseur [20]. Les ions ferriques conduisent aussi à la génération des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) mais selon une série de réactions plus longue. Ainsi, il a été démontré qu'en milieu acide, outre les radicaux hydroxyles formés lors de la décomposition des molécules d' H_2O_2 la présence de Fe^{2+} , les radicaux moins réactifs et moins oxydants tels que HO_2^\bullet et O_2^\bullet sont aussi produit [17].

b-Mécanisme réactionnel

En absence ou en présence des substrats organiques ou minéraux, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu en fonction des conditions opératoires (pH, concentration en réactifs Fenton, ...). En effet, le système Fenton est assez complexe du point de vue réactions régénérées. Ces réactions peuvent être découpés en étapes suivantes :

- Etape d'initiation : celle-ci correspond à la formation des radicaux hydroxyles. Elle comprend la formation et la décomposition des complexes hydroperoxydes de Fe^{2+} en ions ferriques et en radicaux hydroperoxydes.
- Etape de propagation : dans cette étape, les radicaux hydroxyles produits réagissent avec les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier joue le rôle de générateur et de piègeur des radicaux hydroxyles. Cependant, le couple $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^\bullet$ existe simultanément dans le milieu.
- Etape de terminaison : cette étape implique les réactions entre tous les radicaux dans le milieu réactionnel.

Ainsi, les radicaux hydroxyles OH^\bullet oxydent les composés organiques s'ils sont présents dans les milieux réactionnels selon les réactions générant le radical R^\bullet . Ce dernier peut par la suite, être oxydé soit par Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 ou OH^\bullet (réactions 2 à 5) ou polymérisés (réaction 6) :



Il faut noter que d'autres études montrent que les ions intermédiaires comme les ions ferryl (FeO^{2+}) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des OH^\bullet [20]. D'autre part, le système Fenton peut être influencé par la présence des anions inorganiques (An^-) qui constituent des ligands avec les ions du fer [19].

La **Figure I.2** illustre la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions de fer en milieu acide qui passe par la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes en mettant en jeu la formation des complexes du fer [18].

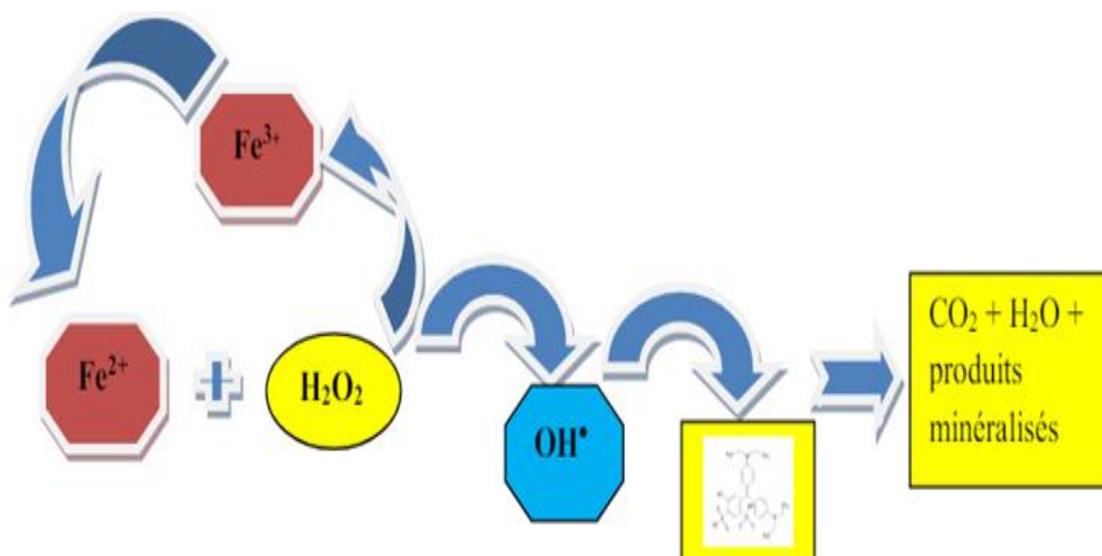


Figure I.2 Mécanisme de la réaction de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

I.3.5.2. Procédé Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. L'irradiation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système permet de générer in situ le Fe^{2+} , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu. La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical $\cdot\text{OH}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. La production des $\text{OH}\cdot$ à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 est négligeable, car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visible. Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles. La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits in situ à la fois par photolyse de Fe^{3+} et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydrox ferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique. L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de cette

dernière. Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves dans la dégradation de substances biorécalcitrantes telles que les colorants et les pesticides [21].

I.3.6. Procèdes catalytiques hétérogènes

I.3.6.1. Procédé Fenton hétérogène

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide [22]). L'activité de ce catalyseur sera plus importante que l'aire spécifique (m^2/g), c'est-à-dire que le solide sera plus poreux et rugosité, Ils sont faciles à isoler, thermiquement stable [23].

Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation [24], ces étapes sont les suivantes :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur. (Processus physique)
- Adsorption des réactifs sur le catalyseur. (Phénomène chimique)
- Interaction en surface des réactifs adsorbés. (Phénomène chimique)
- Désorption des produits de la surface du catalyseur. (Phénomène chimique)
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur. (Processus physique)

I.3.6.2. Procédé photo Fenton hétérogène

Le procédé de photo Fenton hétérogène implique les photos réactions produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. Si la photo excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, le procédé de photo Fenton hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [25].

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer [26] :

- La présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$).
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration en catalyseur.

- La concentration initiale en polluant.
- Le flux lumineux.
- La température.
- La présence d'ions en solution.

L'irradiation par rayonnement UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption des photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap. Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron (e^-/h^+) libres dans la bande de conduction et en photon-trou dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron : les (e^-/h^+) vers les molécules accepteuses et les vers les molécules donneuses, et ce, en fonction de potentiel redox de chaque adsorbat. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical su peroxyde, hyper oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle) [27,28].

Ces derniers oxydent les substances organiques en produits finaux de réaction CO_2 , H_2O et sels minéraux [29].

I.3.6.3. Procédé photo catalyse hétérogène solaire

La dépollution catalytique en phase hétérogène est un procédé qui est développé rapidement dans l'ingénierie de l'environnement et qui utilise les semi-conducteurs comme l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de zirconium (ZrO_2), ... en présence d'irradiations pour la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Cette technique est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux qui accélère la réaction en faisant intervenir les paires électron/trou et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes [30] :

- 1- Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif sur la surface du catalyseur.
- 3 - Réactions sur la phase adsorbée.
- 4 - Désorption des molécules produites.

5 - Dispersion de ces produits vers la phase fluide.

L'activation photo catalytique du semi-conducteur sous l'irradiation ultra-violette ou visible est illustrée sur la **Figure I.4**.

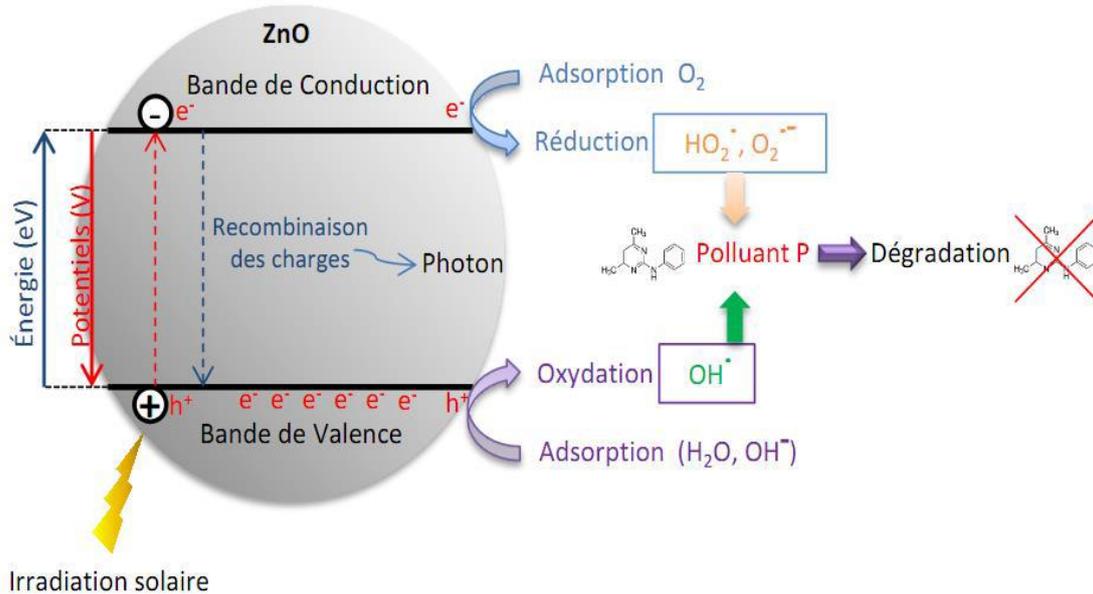


Figure I.4 Principe de la photo catalyse hétérogène solaire

I.4. Structure spinelle

Les spinelles sont des matériaux cristallins de formule générale AB_2X_4 . X représente les anions (exclusivement O^{2-}) qui forment une structure cubique à faces centrées (CFC) appartient au groupe d'espace $Fd3m$, A et B sont des cations métalliques bivalents et trivalents respectivement, ils sont situés dans les sites interstitiels : tétraédriques et octaédriques de la maille CFC [31].

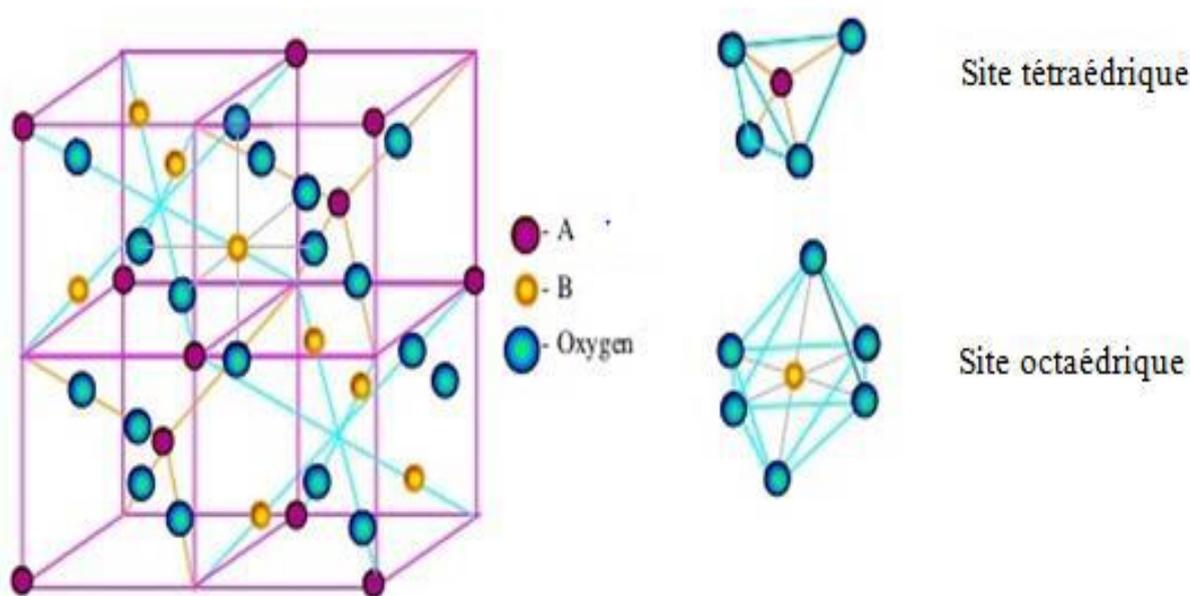


Figure I.5 Structure type spinelle

Ils peuvent aussi être utilisés comme catalyseur. De ce point de vue, ils sont intéressants car :

- Simples à fabriquer.
- Disponibles et peu chers.
- Bonne stabilité thermique et mécanique.
- Leur structure offre, théoriquement, une dispersion atomique du métal actif (présent dans les sites interstitiels) [31].

La magnétite, minéral naturel, de formule chimique Fe_3O_4 (FeFe_2O_4) est l'un des matériaux magnétiques le plus anciennement connu. La structure spinelle à laquelle elle appartient a été établie pour la première fois par W. H. Bragg [32] et S. Nishikawa [33] par diffraction des rayons X. Ces conclusions ont été largement confirmées par des études de diffraction des neutrons : Shull et al [34] ont montré que Fe_3O_4 était un spinelle inverse.

La formule chimique générale des ferrites de structure spinelle est MnFe_2O_4 , où Mn désigne un ion métallique bivalent. Dans le cas de la magnétite, cet ion bivalent est un ion de l'un des éléments de transition : Fe^{2+}

I.5. Méthode de préparation d'un catalyseur massique

Les méthodes les plus courantes sont classées en deux types :

- Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide).
- Synthèse par voie humide.

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec autres avantages :

- L'homogénéité.
- L'uniformité de la forme des particules.

I.5.1. Synthèse par Co-précipitation

La co-précipitation est un procédé de synthèse en solution, qui permet une précipitation simultanée de deux cations M^{n+} et M^{m+} . généralement, après le mélange de deux solutions contenant les métaux cationiques. La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Après dissolution des masses adéquates d'oxydes métallique, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées, l'ajout d'un agent précipitant est nécessaire pour accélérer la coexistence des deux cations. Après filtration, le précipité est récupéré puis lavé, une vérification de la précipitation totale est effectuée sur le liquide récupéré.

Les précipités obtenus sont en général amorphes ou mal cristallisés. Leurs chauffages entrent 60°C et 75°C et conduit à un oxyde mixte dont la formulation nous révèle la proportion dans laquelle les éléments de départ M^{n+} et M^{m+} coexistant dans le précipité [35].

I.5.2. Synthèse par méthode sol gel

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forme un réseau d'oxydes (le gel), un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique sous différentes formes : poudres ou film selon l'application envisagée [36].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des grains [37], la simplicité, et la rapidité.

Références

- [1] Khammi S et al., Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes), Mémoire magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, (2015).
- [2] Michel G et al., Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime, édition quae, p ,22, (2010).
- [3] Belouettar L, Djerad S., Etude de décoloration du méthyle orange en milieu hétérogène, Université Badji Mokhtar Annaba, (2020).
- [4] Benamraoui, F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister : Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2014).
- [5] Merouani D.R., Traitement de colorants azoïque et anthraquinoniques par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat. Université des sciences et technologies - Lille et Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2011).
- [6] Benaïssa A., Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie, (2012).
- [7] Guivarch E.Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [8] Manahan S.E., Environmental chemistry, Lewis publisher, 6e Ed, U.S.A, (1994).
- [9] Gupta V.K, Ali I, Saleh T.A, Nayaka A, et al., Chemical treatment technologies for wastewater recycling. RSC Advances 2(16), 6380-6388, (2012).
- [10] Ménana. H., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, (2010).
- [11] Vendeivere P.C, Bianchi R.W., Verstraet, Treatment and reuse of the textile wetprocessing industry : review of emerging technologies. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72(4), 289-302, (1998).

- [12] Crini G, Badot P-M, et al ., Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France, (2007).
- [13] Ertas M, B. Acemioglu, M. H. Almaa, M. Usta. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), 421–427, (2010).
- [14] Huan-Ping Jing , Chong-Chen Wang , ab Yi-Wen Zhang et al., Removal of methylene blue using acid and heat treatment of clinoptilolite. *Desalination and Water Treatment*, 24(1-3), 61–66, (2010).
- [15] Wang L, Zhang J, Wang A. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on to chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite. *Desalination*, 266(1), 33–39, (2011).
- [16] Zendejdel M, Kalateh Z, Alikhani H. Efficiency evaluation of nat zeolite and TiO₂/nat zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 8(3), 265, (2011).
- [17] Ozer C, Imamoglu M, Turhan Y, Boysan F. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(7), 1283–1293, (2012).
- [18] Zaviska F, Drogui P, Mercier G, blais J.F. Procédé d'oxydation avancé dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water science*, 22(4), 535-564, (2009).
- [19] Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2013).
- [20] Babuponnusami A, Muthukumar K, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572,(2014).
- [21] De Laat J, Légubé B, Truong G., A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715-723,(2004).

- [22] Barbusinski K., Fenton reaction controversy concerning the chemistry .*Ecological Chemistry and Engineering*,16, 347-358, (2009).
- [23] Yahiaoui I., Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie (2013).
- [24] Turgeon F., cours de catalyse (document power point) document télé accessible l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/15358696/> ».
- [25] Germain J, et al. Catalyse, Encyclopædia Universalis, (2020).
- [26] Gallezot P., La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable, actualité chimique, 2011, 353-354.(2011).
- [27] Cosyns J, et al. Catalyse de contact conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Technip, 621p, ISBN 2710803291. (1978).
- [28] Luma N.H., Tandem Reactions Using Multi-task Catalysts. Thèse de doctorat : Université de bordeaux 1, 2011, 115 p. (2011).
- [29] Herrmann J. M., « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to theremoval of various types of aqueous pollutants », *Catalysis. Today*, vol. 53, no 1, p. 115-129. (1999).
- [30] Zhao Q, Yan Z, Chen C, and Chen J., Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction / Evolution Reaction Application, and beyond, *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp.10121–10211, (2017).
- [31] Bragg W.H, *Nature* 95, 561, 1915 ; *Phil. Mag.* 30, 305-315, (1915).
- [32] Nishikawa S, *Proc. Tokio Math. Phys. Soc.* 8, 199-209, (1915).
- [33] Shull C.G et Smart J.S., *Phys. Rev.* 76, 1256-1257, (1949).
- [34] Shull C.G, E. Wollan O et Koehler W.C, *Phys. Rev.* 84, 912-921, (1951).
- [35] Chabani H, Chellouch F., Synthèse et analyse structurale des doubles pérovskites $Gd_{1.2}Ca_{1.8}Mn_2O_{y}Fx$ ($x=0, x=2$). Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel, (2010).

[36] Ibanez M.V., Guide d'onde planaires de Y_2O_3 , $Y_2O_3 : Tb^{3+}$ et de YAG élaborés par voie sol-gel : analyse structurale et optique". Thèse Doctorat, Université Claud Bernard Lyon1, (2002).

[37] Bechade E., "Synthèse, structurale et mécanismes de conduction ionique", Thèse Doctorat, Université de Limoges, (2008).

Chapitre II

Matériels et méthodes

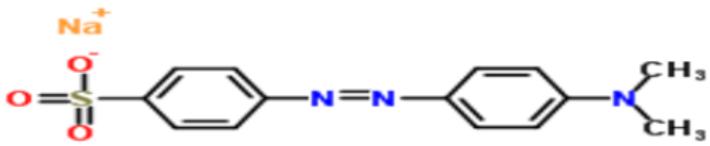
Ce chapitre présente la méthode de préparation de la spinelle Fe_3O_4 , les techniques de caractérisation à savoir : DRX, BET et pH_{PCN} et les méthodes expérimentales et analytique pour le suivie du processus d'adsorption et d'oxydation avancés au milieu homogène et hétérogène.

II.1. Polluant et réactifs

II.1.1. Polluant étudié

Le colorant modèle que nous avons choisi pour réaliser l'objectif de cette étude est le méthyle orange. Ce colorant est un composé organique anionique de formule globale $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ et appartient à la catégorie des colorants azoïques. Le méthyle orange présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu libre et basique. L'ensemble des propriétés physico-chimiques de MO sont résumés dans le **Tableau II.1**

Tableau II.1 Les propriétés physico -chimiques du MO [1].

Nom IUPAC	sodium ;4-[[4-(diméthylamino) phényl] diazenyl] benzenesulfonate
Structure	
Nom chimique	L'orange de méthyle ; 547-58-0 ; Orange III ; Gold Orange ; Eniamethyl Orange ; Helianthine
Formule moléculaire	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Masse molaire	327,334 g/mol
Etat physique	Solide (poudre orange-jaune)
Solubilité	Soluble dans l'eau et plus soluble dans l'eau chaude (200 mg/Là25 °C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther et l'alcool.
λ_{max}	A pH acide $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ A pH basique $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$

II.1.2. Réactifs chimiques

L'ensemble des réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont regroupés dans le **Tableau II.2**

Tableau II.2 les produits chimiques utilisés.

Composés	Formule	Utilisation	Masse molaire (g/mol)
Chlorure ferrique (III)	FeCl ₃	Préparation de Fe ₃ O ₄	162,2
Chlorure de fer (II) tétrahydraté	FeCl ₂ .4H ₂ O	Préparation de Fe ₃ O ₄	198,81
Ammoniaque	NH ₄ OH	Préparation de Fe ₃ O ₄	35,04
Le chlorure d'hydrogène	HCL	Ajustement de pH	36,46
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Réactif de Fenton	34,0147

II.2. Protocole de préparation de la spinelle Fe₃O₄ par co-précipitation

Cette méthode consiste :

- Mettre en solution 2 moles de chlorure de fer (III) FeCl₃ (2.802g) et 1 mole de chlorure de fer (II) hydraté FeCl₂.4H₂O (1.71g).
- La Co-précipitation du mélange est réaliser par l'ajout de l'ammoniaque NH₄OH (2.5M) goutte à goutte jusqu'à 10 < pH < 11.
- L'agitation a reflux à T = 80°C pendant 30min.
- Le précipité obtenu est lavé par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre, puis séché dans l'étuve à 80°C pendant 12 heures.
- La poudre obtenue est ensuite broyée.

Les étapes de préparation sont résumées sur la **Figure II.1**

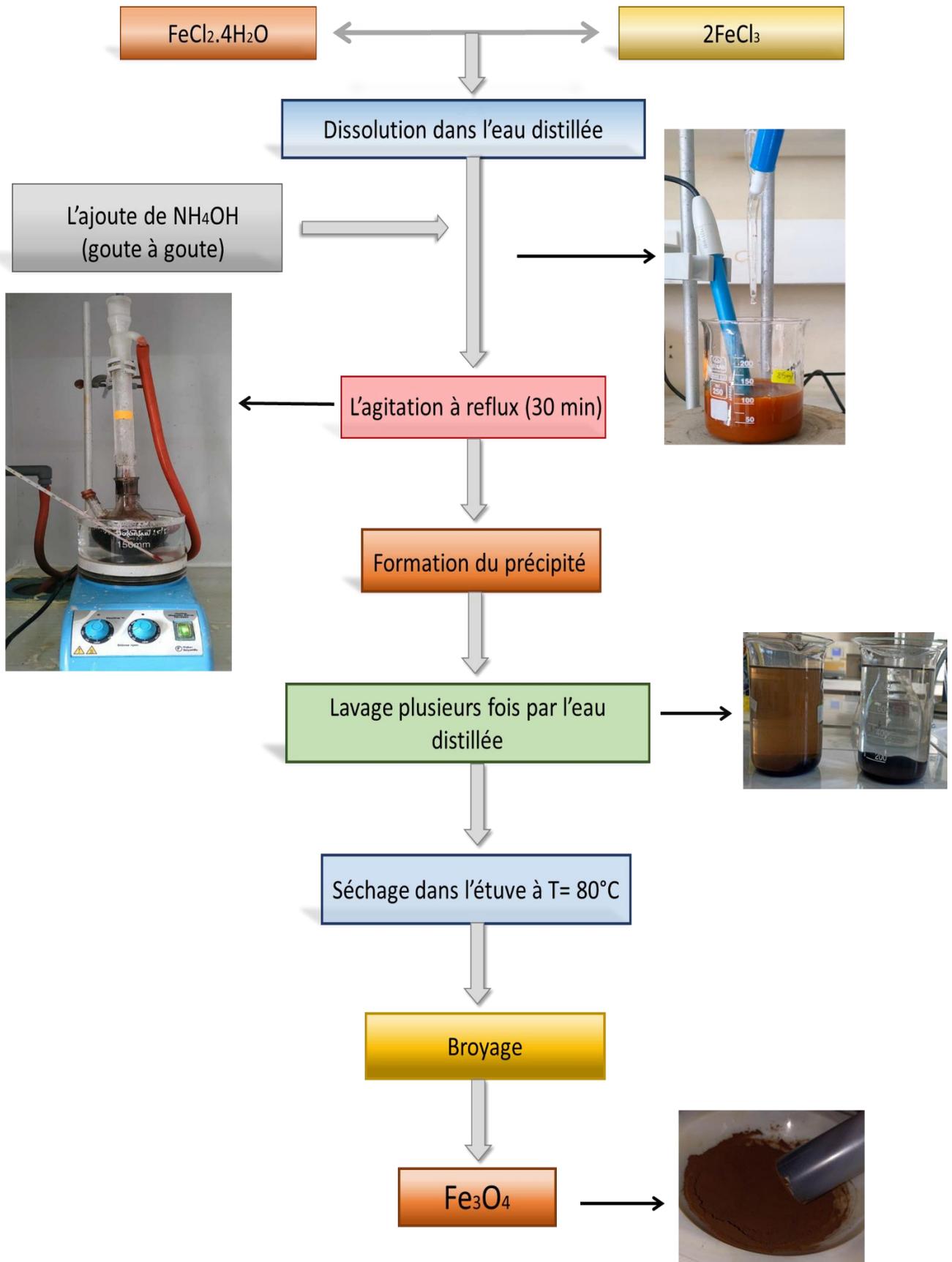


Figure II.1 Protocole de préparation de Fe_3O_4 par la méthode de co-précipitation.

II.3. Méthodes de caractérisations

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline des matériaux examinés, ainsi que la taille et l'orientation des grains cristallins [2]. Cette méthode consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X sous un angle θ , puis à mesurer l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ [3].

L'analyse DRX de la phase préparée a été effectuée avec un diffractomètre de type XPERT-PRO en utilisant une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sous une tension accélératrice de 40 kV et un courant de 40 mA. Un intervalle de 2θ varie de 10° à 80° avec un pas de $0,017^\circ$ au centre CRAPC-Bejaia.

II.3.2. Analyse texturale par BET

La détermination de la surface spécifique est généralement basée sur le principe d'adsorption de l'azote (N_2) à basse température ($T = 77\text{K}$ correspond à la température d'ébullition de l'azote) suivant la méthode de BET (**B**runauer, **E**mmett **T**eller), cette méthode permet de déterminer le volume (V_m) nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche par les molécules N_2 . Le modèle BET représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative (P/P_0) :

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.1})$$

Où

P : pression d'équilibre

P₀ : pression saturée de vapeur de l'adsorbat à la température de l'expérience.

V : volume de vapeur adsorbée.

V_m : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche mono moléculaire.

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

La surface spécifique est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire (V_m) qui est la quantité de gaz nécessaire pour couvrir la surface avec une couche mono moléculaire.

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m} \quad (II.2)$$

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro).

a_m : La surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$) [4].

Selon l'IUPAC, la répartition des pores d'un adsorbant présentée dans le **tableau II.3** permet de distinguer les micropores, les mésopores et les macropores en fonction de leur taille, de leur volume et de leur surface spécifique.

Tableau II.3 Répartition des pores d'un adsorbant [4].

	Rayon moyenne des pores (mm)	Volume poreux (cm^3/g)	Surface spécifique (m^2/g)
Micropores	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2-50	0.02-0.1	20-70
Macropores	> 50	0.2-0.8	0.5-2

Les propriétés texturales ont été étudiées par la méthode de BET à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un analyseur de surface Micrométriques (Micro Active pour TriStar II Plus 2.00) à l'université de Mersin (Turquie).

II.3.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle (les charges positives sont égales aux charges négatives). La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{PCN} et positivement à pH inférieur à pH_{PCN}. La méthode utilisée pour la détermination du point de charge nulle de Fe₃O₄ est celle décrite par Ferro- Garcia et al [5]. Cinq solutions de 50 mL de NaCl à une concentration de 0,01 M, contenant chacune 0,04 g de Fe₃O₄, ont été préparées, avec des pH compris entre 2 et 12. Le pH a été ajusté par l'addition d'une solution de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M), et le pH final a été mesuré après 24 heures d'agitation. L'évolution de $|\Delta\text{pH}|$ en fonction du pH initial (pH_i) a été tracée. Le point d'intersection de cette courbe avec la droite $y = 0$ correspond au pH_{PCN} du matériau.

II.4. Analyse des solutions par spectrophotométrie UV/Visible

La méthode d'analyse utilisée pour le suivi de la décoloration de la solution aqueuse est la spectrophotométrie UV-visible. La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

II.4.1. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [6].

La loi d'absorption (Loi de Beer Lambert) est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible ainsi que le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante [3] :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.L. C \quad (\text{II.3})$$

A: Densité optique (ou absorbance).

I₀ : Faisceau de la lumière monochromatique incident.

I : Faisceau de la lumière sortant.

L : Epaisseur de la cuve d'analyse (1cm),

C : Concentration de la substance absorbante.

ϵ : Constante de proportionnalité.

L'analyse par la spectroscopie UV-Visible a été réalisée au laboratoire MPCA de l'Université de Jijel à l'aide d'un spectrophotomètre **UV_1601 SHIMADZU**.



Figure II.2 Photo numérique du spectrophotomètre UV-visible utilisé.

II.4.2. Procédure de dosage de MO

II.4.2.1. Préparation de la solution mère

La solution mère de MO ($C = 100 \text{ mg/L}$) a été préparée en mettant une quantité de 0.1 g de MO dans un litre d'eau distillée. Des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

II.4.2.2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})

Une analyse du spectre UV-visible d'une solution aqueuse de Méthyle orange à une concentration de 10 mg/L, effectuée à différentes valeurs de pH (acide et neutre), dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 600 nm, a permis d'identifier la longueur d'onde correspondant au pic d'absorbance maximal (λ_{max}).

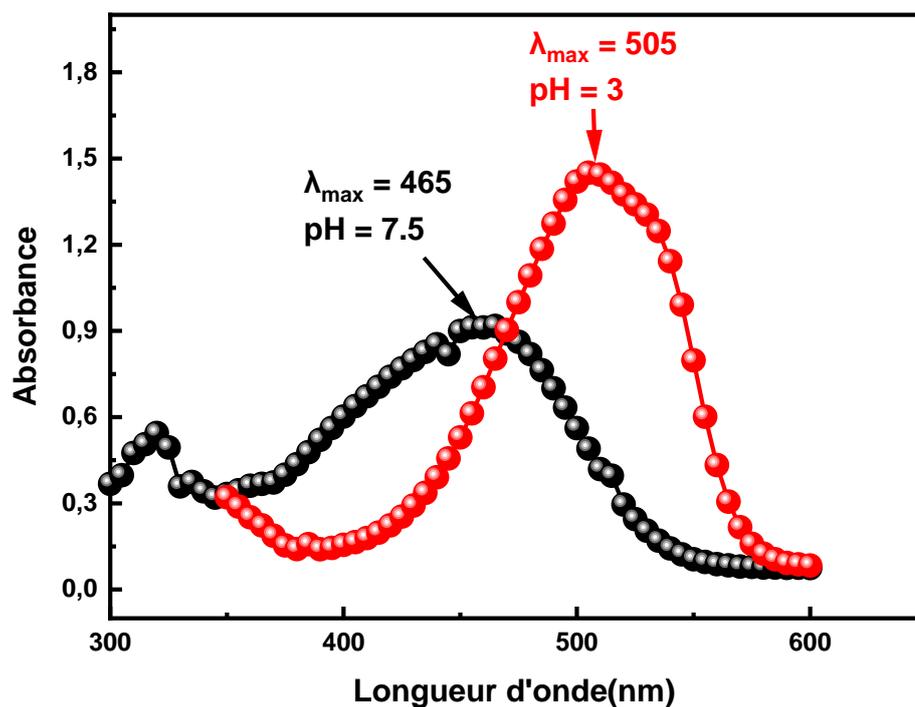


Figure II.3 Spectre UV-visible du MO à différentes valeurs du pH.

D'après la **Figure II.3**, l'observation de deux pics d'absorption maximale à des longueurs d'onde spécifiques dans des milieux libre et acide pour MO peut être interprétée comme une manifestation de sa nature acido-basique. La présence de deux pics distincts à 465 nm en milieu libre et à 505 nm en milieu acide suggère que MO existe sous deux formes structurales différentes : une forme quinonoïde et une forme benzoïde (**Figure II.4**).

Ces variations dans les valeurs des pics d'absorption indiquent des changements dans la structure moléculaire de MO en fonction du pH du milieu, mettant en évidence son comportement réactif et ses propriétés distinctes dans des environnements acides, et libre [7].

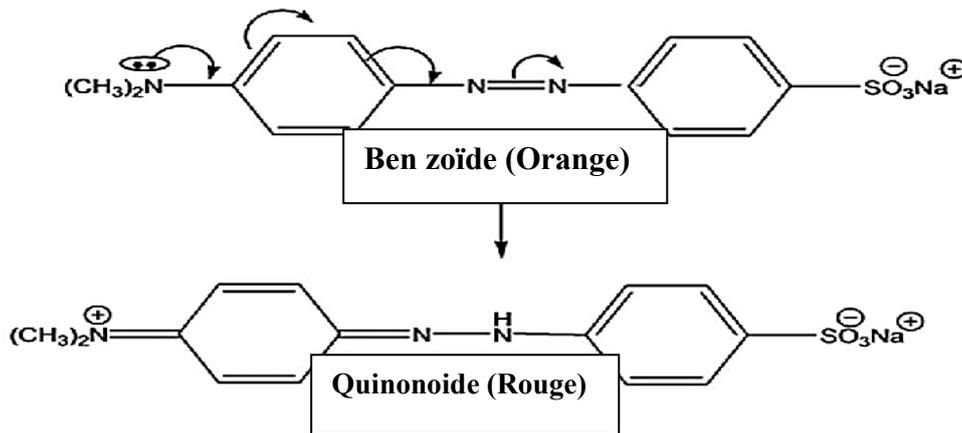


Figure II.4 Structure moléculaire de MO au milieu acide et basique.

II.4.2.3. Établissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée à deux différents pH = 3 et pH = 7.5. En utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde à 465 nm à pH libre et à 505 nm à pH acide, les courbes d'étalonnage suivantes ont été obtenues :

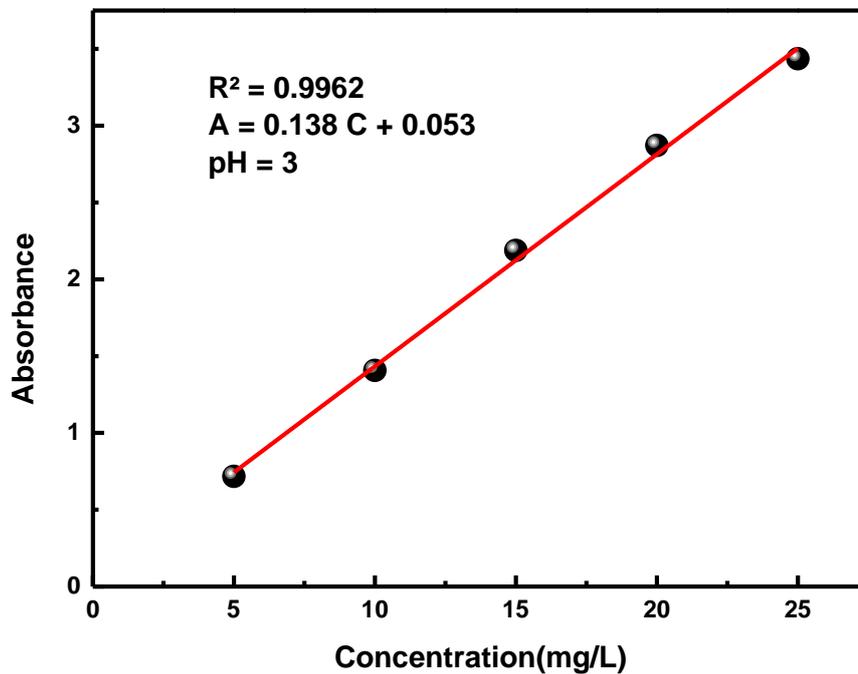


Figure II.5 Courbe d'étalonnage du MO à pH= 3

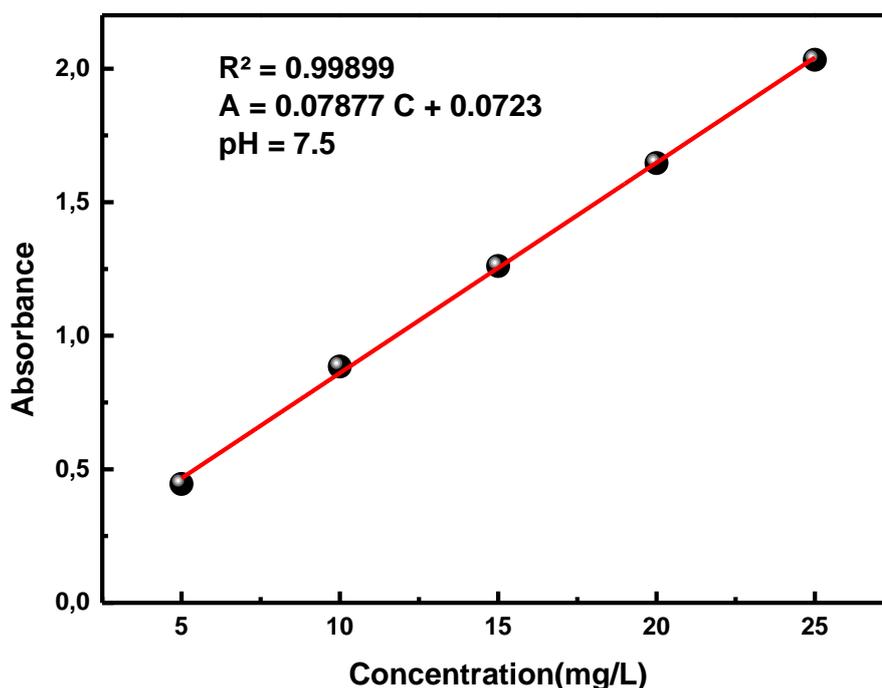


Figure II.6 Courbe d'étalonnage du MO à pH = 7,5.

Les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation de 0.99. Ces courbes nous ont permis de calculer la concentration après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

II.5. Procédures expérimentales

II.5.1. Procédé d'adsorption

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre, et d'examiner l'influence de pH de la solution de MO sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour deux pH (pH acide et pH libre) en gardant les autres paramètres constants ($[MO] = 50\text{mg/L}$, Rapport : masse d'adsorbant/ Volume de la solution ($R = 0.8\text{ g/L}$), Température ambiante). Des prélèvements ont été effectués à différents temps de contact, jusqu'à 180 minutes. Après centrifugation, la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant a été déterminée par spectroscopie UV-visible.



Figure II.7 Représentation schématique des expériences d'adsorption [8].

II.5.2. Procédé de la catalyse homogène : Fenton et photo-Fenton

L'oxydation du méthyle orange par le procédé Fenton homogène a été réalisée en préparant 150 ml d'une solution de MO à une concentration de 50 mg/L, avec l'ajout de 0,5 mM de Fe^{2+} et de 5 mM de H_2O_2 à deux pH (pH=3 et pH=7,5). Des prélèvements d'échantillons ont été effectués à intervalles réguliers de 5 minutes.



Figure II.8 Schéma de dispositif expérimental de procédé Fenton homogène.

Pour le procédé photo Fenton homogène, le mélange réactionnel précédent est exposé directement au rayonnement solaire comme c'est indiqué sur la **Figure II.9**.

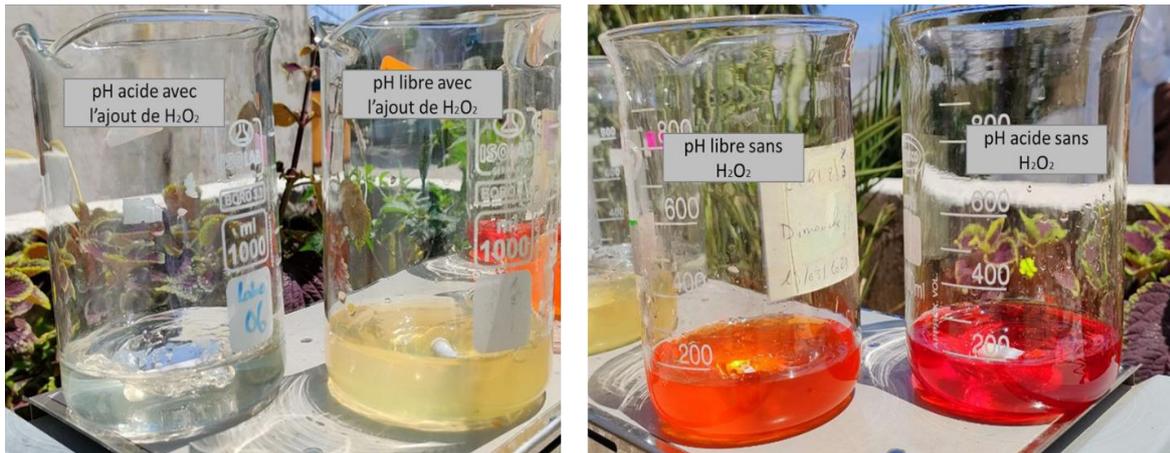


Figure II.9 Schéma de dispositif expérimental du procédé photo-Fenton homogène.

II.5.3. Procédé de la catalyse hétérogène : Fenton et photo-Fenton

Avant de commencer l'étude de l'oxydation catalytique de MO à l'aide de la spinelle Fe_3O_4 , l'adsorption de MO sur le Fe_3O_4 a été réalisée en mode batch pour confirmer l'équilibre d'adsorption. Les expériences catalytiques ont été effectuées dans les conditions suivantes : $[\text{MO}] = 50\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\text{mM}$, $R = 0.8 \text{ g/L}$. La cinétique de l'oxydation a été suivie en prélevant des échantillons à des intervalles de temps réguliers 30 minutes. La concentration résiduelle du colorant dans la solution à différents moments de l'échantillonnage a été déterminée par spectroscopie UV-visible, aux longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorbance : 465 nm pour un pH de 7.5 et 505 nm pour un pH de 3.



Figure II.10 Schéma de dispositif expérimental de procédé Fenton hétérogène.

Pour le procédé photo Fenton hétérogène, le mélange réactionnel précédent est exposé directement au rayonnement solaire comme c'est indiqué sur la **Figure II.11**.



Figure II.11 Schéma de dispositif expérimental de la photo-catalyse hétérogène

Références

- [1] Gadiri A., Préparation des composites Bentonite-dérives De P4vp application a la rétention des colorants textile. Mémoire de Magister, Université Abou BekrBelkaid - Tlemcen, (2014).
- [2] Kharroubi K, Belmehdi F., Traitement d'un polluant organique le Bleu Méthylène dans l'eau par les nanoparticules. Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, (2020).
- [3] Manaa Z., Élimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goethite et argile synthétique): étude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution,(2018).
- [4] Konan K.L., Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2006).
- [5] Ferro-Garcia M.A, Rivera-Utrilla J, Bantista-Toledd I, Moreno-Castilla A.C., Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions. 14, 1880-1886. (1998).
- [6] Benaissa A., Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [7] Basahel S.N, Tarek A, et al. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange, Nanoscale Research Letters,(2015).
- [8] Salhi M., Synthèse par chimie douce des matériaux hydroxydes/oxydes à base de cuivre : Application à l'élimination des colorants. Thèse de doctorat, Université Mohamed Seddik Benyahia jijel, (2024).

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. Les résultats obtenus sont regroupés en trois parties :

- La première partie traite les résultats de la caractérisation par DRX, BET et pH_{PCN} de la spinelle Fe_3O_4 préparée.
- La deuxième partie aborde l'étude de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur Fe_3O_4 .
- La troisième partie résume les résultats obtenus de l'étude de la dégradation catalytique de méthyle orange par les procédés d'oxydation avancée.

III.1. Caractérisation de Fe_3O_4

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure III.1**, illustre le spectre de diffraction des rayons X de notre oxyde.

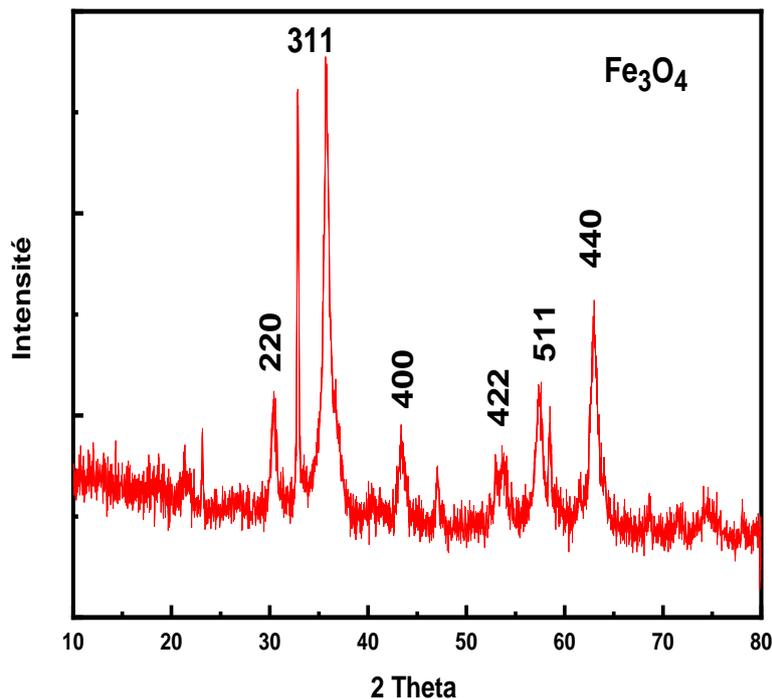


Figure III.1 Spectre de diffraction des rayons X de la Fe_3O_4 préparé.

Le spectre révèle la nature cristalline de notre oxyde. Une série de pics caractéristiques de la magnétite (Fe_3O_4) ($2\theta = 30,15^\circ, 35,52^\circ, 45,17^\circ, 53,56^\circ, 58,23^\circ, 64,01^\circ$) a été observée, correspondant aux plans cristallins (220), (311), (400), (422), (511) et (440), respectivement. Ces pics sont cohérents avec les données standard pour la phase magnétite (ASTM 89-1397).

III.1.2. Mesure de la surface spécifique par analyse (BET)

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Celle de BET représenté sur la **Figure III.2** nous a permis d'accéder à la surface spécifique de notre catalyseur. La surface obtenue est de $68.29 \text{ m}^2/\text{g}$.

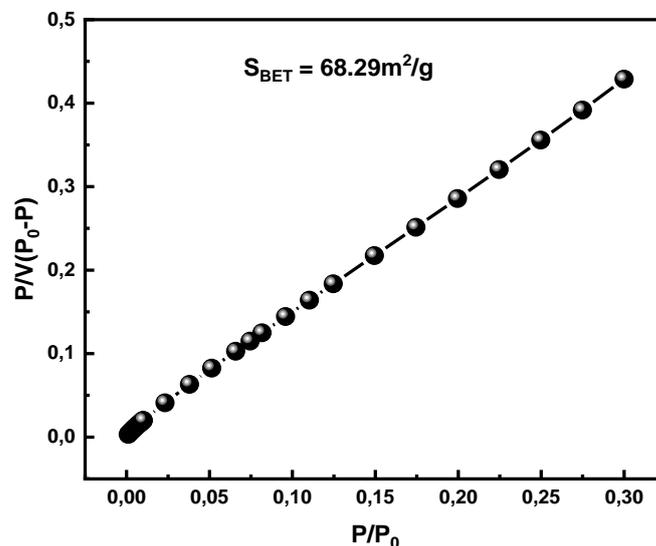


Figure III.2 Détermination de la surface spécifique de Fe_3O_4 par la méthode BET.

Basé sur une surface spécifique de $68.29 \text{ m}^2/\text{g}$ et selon la classification de l'IUPAC, il est probable que les pores soient mésoporeux, car cette valeur correspond généralement à des pores dont les diamètres se situent entre 2 et 50 nanomètres.

III.1.3. Détermination de pH de la charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer dans le cas de l'adsorption de molécules ioniques. En effet la connaissance de ce paramètre pour les adsorbants nous permet de prévoir la possibilité de l'adsorption de ces molécules dans un domaine pH donné.

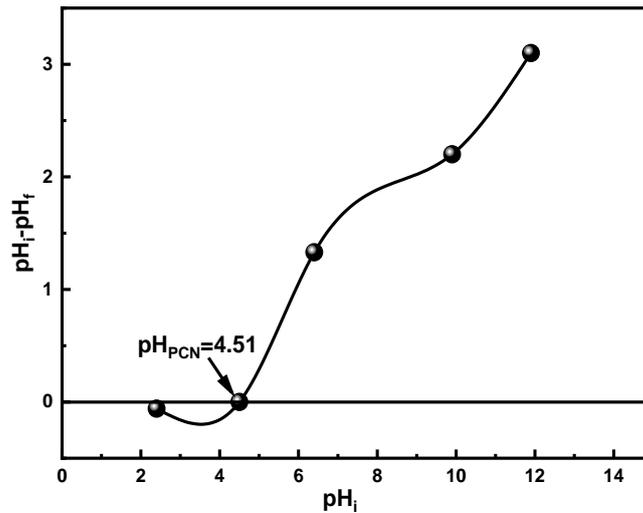


Figure III. 3 Point de charge nulle de Fe₃O₄

D'après la courbe présentée sur la **Figure III.3**, qui relie la différence de ($pH_i - pH_f$) au pH_i , le pH_{PCN} de Fe₃O₄ synthétisé est égal à 4,51. Il est à noter que les domaines de pH sont divisés en trois parties distinctes [1].

- Si le $pH_{PCN} > pH_i$: (le milieu est acide), les groupes fonctionnels de la surface de Fe₃O₄ sont protonés par un excès de protons H⁺, ce qui confère une charge globale positive à la surface.
- Si le $pH_{PCN} = pH_i$: c'est le point de zéro de charge (PZC ou PCN), ce qui signifie que la surface de Fe₃O₄ est électriquement neutre, avec des charges positives et négatives équilibrées.
- Si le $pH_{PCN} < pH_i$ (le milieu est basique), les groupes fonctionnels de la surface sont déprotonés par la présence d'ions OH⁻ dans la solution, ce qui induit une charge négative sur la surface de Fe₃O₄.

III.2. Etude d'élimination de MO sur Fe₃O₄ par adsorption

Afin de montrer l'effet de pH sur la capacité d'adsorption de méthyle orange sur Fe₃O₄, la cinétique d'adsorption a été étudiée à deux pH différents pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption.

III.2.1. Effet de pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle essentiel dans l'adsorption des colorants organiques, car le changement de pH affecte principalement la charge de la surface adsorbant et l'ionisation de l'adsorbat [2]. Pour montrer l'effet du pH sur l'élimination de MO par l'oxyde de fer (Fe_3O_4) deux cinétiques d'adsorption ont été réalisées à deux pH différents (3 et 7.5) dans les conditions suivantes : une concentration initiale de MO de 50 mg/L, un rapport adsorbant/solution de 0.8g/L et agitation magnétique pendant 180 min à 20 °C. La **Figure III.4** montre les résultats de l'effet du pH sur la variation de la quantité de MO adsorbée par le Fe_3O_4 et qui se déroule en deux phases distinctes :

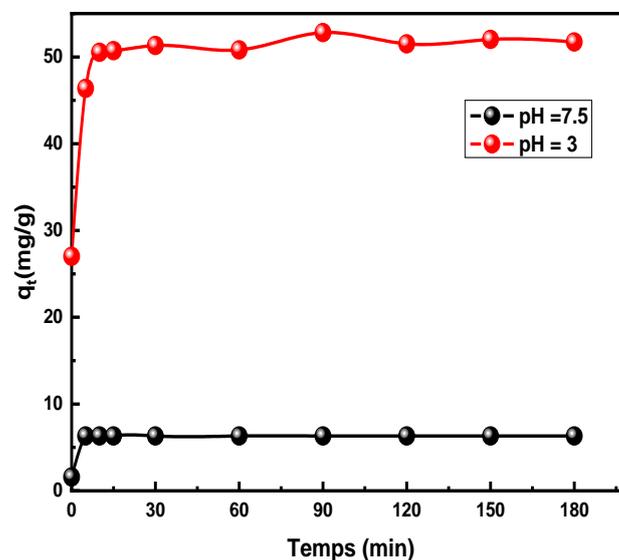


Figure III.4 Effet de pH sur la capacité d'adsorption de MO en fonction du temps.

Dans un milieu acide à pH = 3, une adsorption rapide du méthyle orange a été observée lors de la première phase, qui s'est déroulée sur une période d'environ 15 minutes, avec un taux d'adsorption enregistré de 66%. La seconde phase a montré un plateau correspondant à la capacité d'adsorption à l'équilibre, atteignant une valeur de 50,21 mg/g lorsque le temps a été 15 minutes, avec un pourcentage d'élimination de 66%. À ce stade, une saturation des sites d'adsorption a été observée.

Dans un milieu libre à pH = 7.5, l'adsorption du méthyle orange sur le Fe_3O_4 a été enregistrée un taux de 7,62% sur une période de 15 minutes, ce qui est considéré comme très faible. Donc, le temps d'équilibre de la dégradation de MO par Fe_3O_4 est de 15 minutes.

Ces résultats soulignent l'importance du pH dans le processus d'adsorption étudié. Il est observé une dégradation importante à pH acide (pH=3) par rapport à pH libre (pH=7,5). Cette différence peut s'expliquer par le pH_{PCN} (=4,51) et la charge du méthyle orange. En dessous de cette valeur critique ($pH=3 < pH_{PCN}$), la surface de l'adsorbant est entourée d'ions H^+ , favorisant une interaction optimale avec le méthyle orange, un colorant anionique. En revanche, lorsque le pH dépasse cette valeur critique ($pH=7,5 > pH_{PCN}$), la concentration en ions H^+ diminue, réduisant l'efficacité de l'interaction. Cela souligne l'importance cruciale du contrôle du pH pour optimiser les processus d'adsorption.

III.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption de MO sur Fe_3O_4 deux modèles cinétique d'adsorption ont été appliqués : modèle de pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre. La modélisation des données expérimentales par ces modèles est présentée dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MO sur Fe_3O_4 .

pH	Modèle de pseudo premier ordre			Modèle de pseudo deuxième ordre			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	R^2	k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($g/mg.min^{-1}$)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
7.5	6.320	0.166	0.001	3.462	0.996	0.012	8.500
3	52.010	0.410	0.026	3.587	0.999	0.061	51.948

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de MO est choisi selon le facteur de corrélation (R^2), plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [3].

D'après les résultats du **Tableau III.1**, les faibles valeurs du coefficient de régression (R^2) pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre aux deux pH étudiés ainsi que les capacités d'adsorption calculées montrent que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption. Les coefficients de corrélation modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre sont plus proches de 1, et les quantités d'adsorption calculées avec ce modèle sont similaires aux valeurs expérimentales. Cela confirme que l'adsorption de MO sur Fe_3O_4 suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre pour les deux pH étudiés. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque le pH de la solution augmente ceci revient à l'augmentation de l'interaction sur les sites

d'adsorption par contre l'interaction diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles valeurs de pH ($\text{pH} > 5$) [4].

III.3. Etude de la dégradation catalytique de méthyle orange par les POAs

Dans cette partie nous avons étudié la dégradation catalytique de MO avec l'oxyde de fer (Fe_3O_4) par quatre procédés d'oxydations avancées à deux pH différents (3 et 7,5) nommés : Fenton homogène, Photo-Fenton homogène, Fenton hétérogène et Photo-Fenton hétérogène.

L'objectif principal de cette partie est d'examiner comment la dégradation du méthyle orange en solution aqueuse est influencée par le pH de la solution et la concentration de peroxyde d'hydrogène, afin de déterminer les conditions optimales de pH et de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pour améliorer l'efficacité de la dégradation.

III.3.1. Procédé Fenton homogène

Dans le procédé Fenton homogène, l'efficacité de dégradation est influencée par la concentration des ions Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 et le pH de la solution. Cependant, c'est le pH du milieu qui est considéré comme le paramètre le plus important, car il influence directement le taux de production des radicaux hydroxyles via la concentration des ions de Fe^{2+} libre dans la solution.

III.3.1.1. Etude de l'influence de pH de la solution

Pour montrer l'effet de pH sur la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton homogène, la cinétique de dégradation a été étudiée à deux valeurs de pH (3 et 7.5) dans les conditions suivantes : $[\text{MO}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$.

La **Figure III.5** met en évidence l'évolution temporelle de la concentration réduite (C_t/C_0) de MO en fonction du temps pour le procédé Fenton homogène.

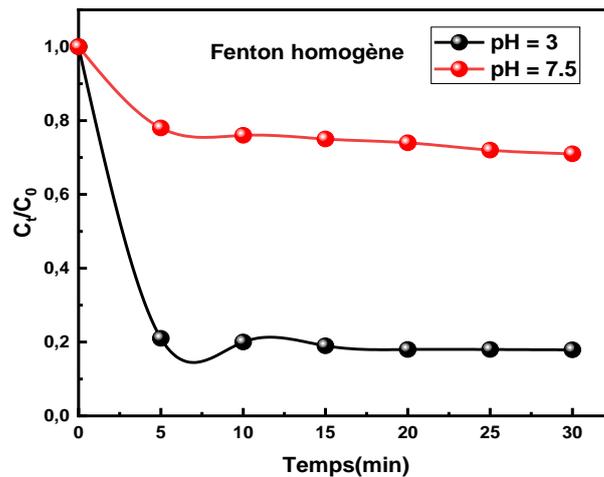


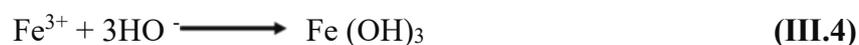
Figure III.5 Effet de pH sur la dégradation de MO par procédé Fenton homogène.

La **Figure III.5** montre que l'oxydation du MO est influencée par le pH de la solution. Une dégradation rapide et significative de MO a été observée à un pH=3, avec un taux de dégradation de 95% enregistré après 10 minutes. En revanche, à un pH libre, une dégradation moindre est constatée par rapport au pH acide, avec un taux de rendement de 25% durant 10 minutes.

Pour le pH du milieu est égal à 3, les ions ferreux sont rapidement oxydés par H_2O_2 pour produire les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont des réactifs oxydants puissants [5]. Ces radicaux réagissent ensuite avec le colorant de la solution et la dégradation s'effectue selon les réactions :



À un pH égal à 7,5, la diminution de rendement qui a été observée peut-être expliquée par le ralentissement des réactions (III. 1, 2). Cette diminution du taux de dégradation s'explique par le fait que, sous des valeurs de pH supérieures à 7,5, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ [6]. (Voir l'annexe diagramme de spéciation de Fe^{2+} et Fe^{3+}).



Ce précipité étant très stable ($K_S=10^{-38}$) [7], la concentration d'ion Fe^{3+} en solution reste très faible et donc la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de radicaux $HO\bullet$, devient l'étape cinétiquement limitant du procédé [8].



Plusieurs études rapportent que le pH influe d'une manière dramatique dans la transformation des colorants synthétiques en solution aqueuse, et la valeur optimale est comprise dans l'intervalle 2 à 4 [9-10].

III.3.1.2. Modélisation de la cinétique

L'étude cinétique est un paramètre important pour l'oxydation des colorants par le procédé Fenton homogène. Cependant, il n'est pas facile de la mettre en détail parce que plusieurs réactions interviennent simultanément dans ce procédé [4].

Dans cette étude le modèle zéro, premier et le deuxième ordre de la cinétique sont utilisés pour étudier le mécanisme de dégradation de MO par le procédé Fenton homogène en fonction du pH de la solution. Les expressions individuelles de ces modèles ainsi que leurs équations différentielles sont présentées comme suit :

- **Ordre Zéro :** $\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_0 \longrightarrow C = -k_0 t + C_0$
- **Ordre Un :** $\left(\frac{dC}{dt}\right) = k_1 C \longrightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t$
- **Ordre deux :** $\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_2 C^2 \longrightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$

Les résultats obtenus sont présentés de manière illustrative dans le **Tableau III.2**, comme suit :

Tableau III.2 Paramètres cinétique de la dégradation de MO par procédé Fenton homogène.

pH	Ordre Zéro		Ordre un		Ordre deux	
	k_0 (mol/L.s)	R^2	k_1 (s ⁻¹)	R^2	k_2 (L/mol.s)	R^2
7.5	0.01019	0.91305	0.00412	0.90879	0.00099	0.90438
3	0.01393	0.90926	0.01522	0.91446	0.01959	0.918

Ces résultats démontrent que le meilleur rendement pour la réaction de dégradation de la MO est obtenu à un pH de 3, avec une constante de vitesse plus élevée. Cela signifie que la réaction de décomposition de la MO est plus rapide dans cette zone de pH.

D'après les valeurs du coefficient de corrélations R^2 calculées qui sont très proches, pour les trois modèles et pour les deux pH, il est difficile de sélectionner le meilleur modèle qui valide cette cinétique.

III.3.2. Procédé Photo-Fenton homogène

Dans cette expérience, le mélange réactionnel a été exposé à la lumière du jour, contrairement aux réactions menées dans le cadre du procédé Fenton homogène. Les résultats obtenus ont été consignés dans la **Figure III.6**, qui représente le rapport C_t/C_0 en fonction du temps de dégradation de MO par procédé Photo-Fenton en phase homogène.

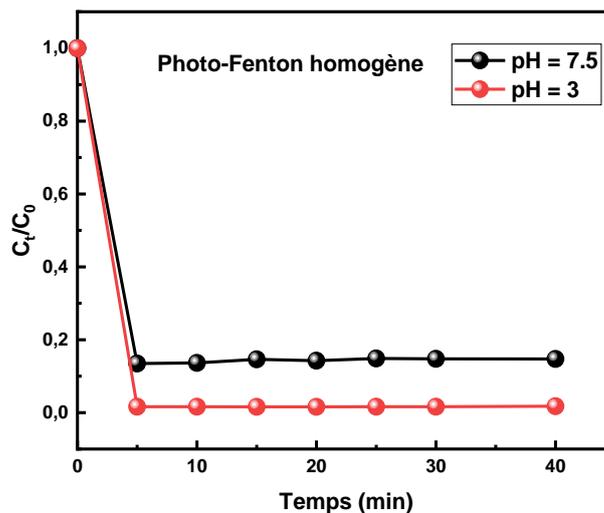
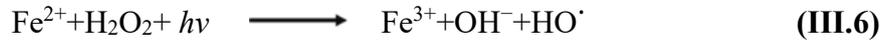


Figure III.6. Effet de pH sur la dégradation de MO par procédé Photo-Fenton homogène.

Les résultats obtenus sur la **Figure III.6** révèlent une similarité dans les courbes de dégradation de MO pour les deux pH étudiés. Par ailleurs, les différences de couleur observées (un blanc jaunâtre à pH libre et une couleur transparente à pH acide) indiquent probablement des effets secondaires distincts des réactions, comme la formation de produits réactionnels invisibles ou moins colorés dans le cas du photo-Fenton homogène (pH acide). De plus, l'effet du pH sur la vitesse de réaction est notable. Dans un milieu acide, où le pH est plus bas, la réaction de Fenton est plus efficace, accélérant la dégradation de la matière organique.

Enfin, l'exposition aux rayons solaires a un effet supplémentaire sur l'accélération du processus photo-Fenton homogène. Les résultats montrent que la présence de lumière solaire augmente l'efficacité de formation des radicaux hydroxyles, accélérant ainsi la réaction. Cet effet peut être représenté par l'équation réactionnelle suivante :



III.3.3. Procédé Fenton hétérogène

Dans cette partie, l'objectif était de déterminer les conditions optimales de pH et de concentration de peroxyde d'hydrogène pour la dégradation de méthyle orange en solution aqueuse par le procédé Fenton hétérogène, en utilisant Fe_3O_4 comme catalyseur.

III.3.3.1. Effet de pH de la solution

La **Figure III.7**, présente l'évolution temporelle de la concentration réduite (C_t/C_0) de MO en fonction du temps pour le procédé d'adsorption suivi du procédé Fenton hétérogène.

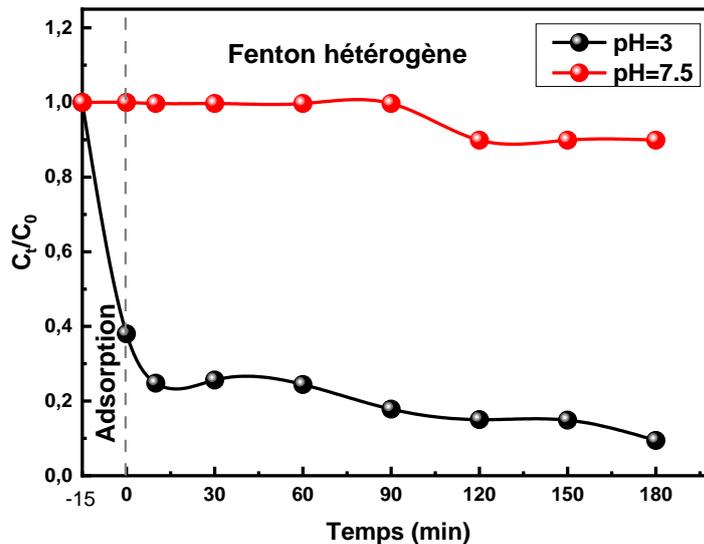


Figure III.7 Effet de pH sur la cinétique de dégradation de MO par Fenton hétérogène.

L'équilibre d'adsorption a été établi pendant 15 minutes avant le début de l'oxydation. Pendant cette phase, une adsorption plus importante de MO a été observée dans le milieu acide

par rapport au milieu libre, avec un rendement de 65%. Après l'ajout de H_2O_2 , une dégradation significative de 85% a été constatée à pH acide.

À partir de ces résultats, la meilleure dégradation du méthyle orange par le procédé de type Fenton hétérogène est obtenue à pH acide. Cela peut principalement être attribué à la valeur inférieure du pH qui rend le Fe^{2+} à la surface de Fe_3O_4 plus facilement pour activer le H_2O_2 et générer un radical hydroxyle (OH^\bullet) [11-12]. Deuxièmement, il a été rapporté qu'une petite partie du Fe^{2+} dans Fe_3O_4 est libérée dans la solution acide, ce qui améliore le processus de dégradation du colorant [12], tandis que l'augmentation de la valeur du pH réduit le Fe^{2+} contenu en formant Fe^{2+} complexes, ce qui est défavorable à la dégradation du colorant [12-13]. Troisièmement, en plus du Fe^{2+} , le Fe^{3+} dans Fe_3O_4 peut être libéré dans la solution lorsque la valeur du pH est inférieure à 5 [12-14]. A une valeur de pH relativement plus élevée, le Fe^{3+} en solution se transformera facilement en hydroxydes (tel que : $FeOH^{2+}$, $FeOH^+$ et $Fe(OH)_3$) qui s'adsorbent sur le Fe_3O_4 et ainsi diminuer l'activité catalytique de Fe_3O_4 [11]. Ainsi, ce phénomène suggère que l'oxyde de fer préparé (Fe_3O_4) convient à une application dans un environnement d'acidification. Ce phénomène est en bon accord avec d'autres catalyseurs qui montre une valeur de pH optimale d'environ 3[14-15].

III.3.3.2. Effet de la concentration initiale de H_2O_2

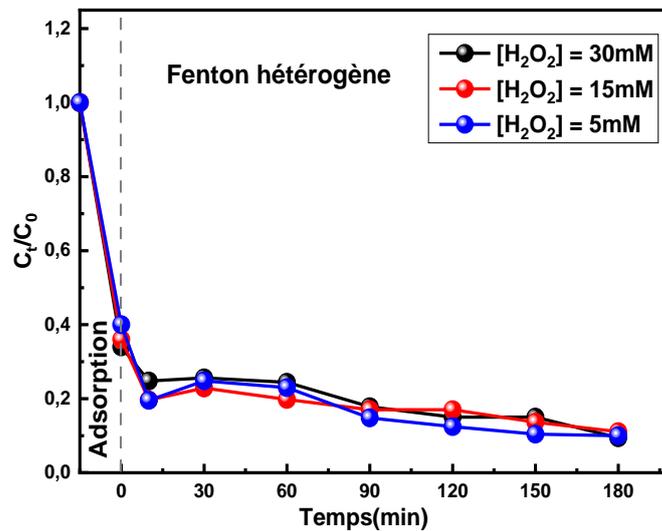


Figure III.8 Effet de $[H_2O_2]$ sur la dégradation de MO par procédé Fenton hétérogène.

Après avoir examiné les résultats présentés sur la **Figure III.8**, il est observé que la dégradation du méthyl orange par Fe_3O_4 se déroule de manière similaire pour les différentes concentrations de H_2O_2 . En effet, l'augmentation de la concentration en H_2O_2 provoque un accroissement de l'efficacité de décoloration de MO car l'augmentation du dosage de H_2O_2 dans la solution a conduit à une production accrue de radicaux libres hydroxydes. Par conséquent, la concentration de H_2O_2 choisie est sera 5 mM.

III.3.4. Procédé Photo-Fenton hétérogène

III.3.4.1. Effet du pH de la solution

Avant de réaliser la dégradation de MO par le procédé Photo-Fenton hétérogène, une étude d'adsorption du MO sur Fe_3O_4 a été réalisé dans les conditions suivantes ($[\text{MO}] = 50$ mg/L, $\text{pH} = [3 ; 7.5]$, rapport de 0.8 g/L) à l'obscurité jusqu'à un temps d'équilibre de 15 min. L'étape de la dégradation photo-catalytique commence après l'ajoute de 5 mM de H_2O_2 sous l'effet des rayons solaire.

La **Figure III.9** présente l'évolution temporelle de la concentration réduite (C_t/C_0) de MO en fonction du temps pour le procédé d'adsorption à l'obscurité suivie du procédé Photo-Fenton hétérogène.

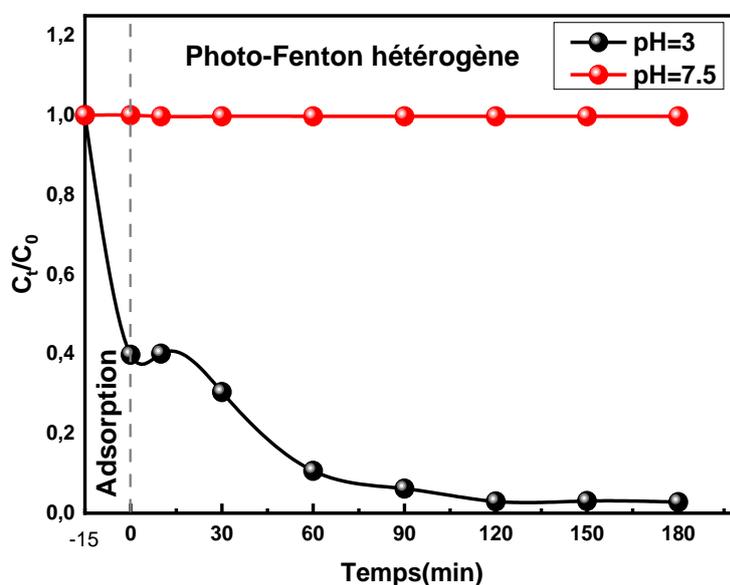


Figure III. 9 Couplage adsorption/photo-Fenton hétérogène pour la dégradation de MO par Fe_3O_4 dans un milieu acide et libre.

Les résultats présentés dans la **Figure III.9**, montrent un rendement d'élimination par adsorption de 61% en milieu acide, alors qu'en milieu libre, aucune adsorption n'a été constatée. Durant l'étape de la dégradation photo catalytique, une décoloration significative du MO a été observée après 120 minutes en milieu acide, avec un rendement de 95%, tandis qu'à pH libre, aucune décoloration ni dégradation n'ont été observées.

En conclusion, les conditions acides améliorent nettement l'adsorption initiale du méthyle orange sur le catalyseur et favorisent une dégradation photo catalytique efficace, avec un rendement de 95%. En revanche, en milieu libre, l'absence d'adsorption initiale empêche toute dégradation photo catalytique du MO.

III.3.4.2 Optimisation de la concentration initiale de H_2O_2 à pH acide

L'influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du méthyle orange par Fe_3O_4 a été étudiée dans un milieu acide (pH = 3), en faisant varier la concentration de H_2O_2 de (0 mM, 2.5 mM et 5 mM).

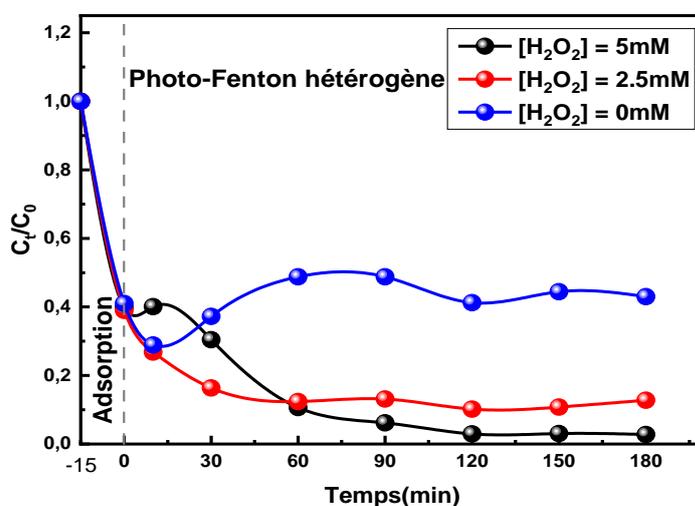


Figure III.10 Effet de concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de dégradation de MO par procédé photo-Fenton hétérogène.

Les résultats obtenus, illustrés dans la **figure III.10** représente que la décoloration de méthyle orange augmente par l'augmentation de $[H_2O_2]$

- Sans H_2O_2 , La dégradation du méthyle orange (MO) est négligeable en l'absence de H_2O_2 , et la couleur du MO reste stable et ne change pas.

- À une concentration de $[H_2O_2] = 2.5$ mM, une dégradation significative du MO est observée, et la couleur devient plus claire. Le taux de dégradation augmente rapidement au début, puis se stabilise progressivement.
- Pour une concentration plus élevée de H_2O_2 (5 mM), l'amélioration de la dégradation du MO est encore plus marquée, conduisant à une couleur plus claire que celle obtenue avec une concentration de 2,5 mM. Le taux de dégradation est plus rapide et plus élevé qu'à 2,5 mM.

Ces résultats démontrent que l'efficacité du traitement est améliorée avec une concentration plus élevée en H_2O_2 de 5 mM.

III.4. Etude comparative entre les procédés d'oxydations avancées réalisés

Le **Tableau III.3** résume les résultats obtenus par les quatre procédés d'oxydation avancée réalisés.

A partir de ces expériences, le procédé photo Fenton homogène à pH acide et libre présente le meilleur rendement et temps de dégradation de MO. De plus, le procédé photo Fenton hétérogène à pH acide a montré une efficacité importante mais avec un temps plus large.

Tableau III.3 Etude comparative entre les différents procédés d'oxydation avancée réalisés

pH	Conditions	Rendement / Temps de réaction	Type de procédé
pH = 3	[MO] = 50 mg/L, [Fe ²⁺] = 0.5 mM, [H ₂ O ₂] = 5mM	R = 95 % Temps = 10 min	Fenton homogène
	[MO] = 50 mg/L, [Fe ²⁺] = 0.5 mM, [H ₂ O ₂] = 5 mM, Rayons solaire	R = 95% Temps = 5 min	Photo Fenton homogène
	[MO] = 50 mg/L, R = 0.8 g/L, [H ₂ O ₂] = 5 mM	R = 85 % Temps = 120 min	Fenton hétérogène
	[MO] = 50 mg/L, R = 0.8 g/L, [H ₂ O ₂] = 5 mM, Rayons solaire	R = 95 % Temps = 120 min	Photo Fenton hétérogène
	[MO] = 50 mg/L, [Fe ²⁺] = 0.5 mM, [H ₂ O ₂] = 5 mM	R = 25 % Temps = 10 min	Fenton homogène
	[MO] = 50 mg/L, [Fe ²⁺] = 0.5 mM, [H ₂ O ₂] = 5 mM, Rayons solaire	R = 80 % Temps = 5 min	Photo Fenton homogène
pH = 7.5	[MO] = 50 mg/L, R = 0.8 g/L [H ₂ O ₂] = 5 mM	R = 10 % Temps = 120 min	Fenton hétérogène
	[MO] = 50 mg/L, R = 0.8 g/L [H ₂ O ₂] = 5 mM, Rayons solaire	R = 0 % Temps = 120 min	Photo Fenton hétérogène

Références

- [1] Bouras O., Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Limoges, (2003).
- [2] Wong S, et al., Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Sci. Rep.* 10, 2928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60021-6> (2020).
- [3] Bousnoubra I., Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Thèse de doctorat : Université des Frères Mentouri-Constantine 1, (2017).
- [4] Khelfallah A. Boukrika H. Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en systèmes homogène et hétérogène. Mémoire de master, Université de Jijel, (2019).
- [5] Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, (2004).
- [6] Bouasla C, Samar M, Fadhel I., Dégradation du colorant violet de méthyle 6B par le procédé Fenton, *Désaliénation*, vol 73, 305-310, (2007).
- [7] Trabelsi S., Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne : Jebel Chakir, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est et Institut des Sciences Appliquées et de Technologie, 189 p, (2011).
- [8] Tang W.Z, Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 1371-1378, (1996).
- [9] Nidheesh P.V, Gandhimathi R, Ramesh S.T., Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20. 2099–2132, (2013).
- [10] Abo-Farha S., Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like». *Journal of American Science.* 6(10), (2010).

- [11] Xiangrong X, Xiang-zhong Li., Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* 72:105–111, (2010).
- [12] Jafari A, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, et al., Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies. *J Ind Eng Chem* 45:323–333, (2017).
- [13] Long A, Lei Y, Zhang H., Degradation of toluene by a selective ferrous ion activated persulfate oxidation process. *Ind Eng Chem* 53:1033–1039, (2014).
- [14] Deng J, Wen X, Wang Q., Solvothermal in situ synthesis of Fe₃O₄-multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity. *Mater Res Bull* 47:3369–3376, (2012).
- [15] Mishra K, Poudel T, Basavegowda N, Lee YR., Enhanced catalytic performance of magnetic Fe₃O₄-MnO₂ nanocomposites for the decolorization of rhodamine B, reduction of 4-nitroaniline, and sp³ C–H functionalization of 2-methylpyridines to isatins. *J Catal* 344:273–285, (2016).

Conclusion Générale

Cette étude a permis de synthétiser un oxyde mixte, la spinelle Fe_3O_4 , par la méthode de co-précipitation et d'évaluer son efficacité dans la dégradation du méthyle orange comme colorant anionique, à travers des procédés d'oxydation avancée (Fenton/photo-Fenton en phase homogène et hétérogène). Les principales conclusions de cette recherche sont les suivantes :

1. Synthèse et Caractérisation de Fe_3O_4

- La spinelle Fe_3O_4 a été synthétisée avec succès à un pH basique et sous la température de 80°C .
- L'analyse DRX a confirmé la nature cristalline de l'oxyde de fer avec des pics caractéristiques de la magnétite.
- La surface spécifique mesurée par BET est de $68,29 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Adsorption de Méthyle Orange

- Le temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption est de 15 minutes.
- Le rendement maximal d'élimination du méthyle orange est de 65% dans les conditions optimales d'adsorption ($R=0,8 \text{ g/L}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50 \text{ mg/L}$).
- La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

3. Dégradation Catalytique par Procédés Fenton et Photo-Fenton

- Procédé Fenton homogène : Un taux de dégradation maximal de 95% a été atteint en 10 min, dans les conditions optimales ($C_0=50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$).
 - Procédé Photo-Fenton homogène : Un taux de dégradation de 95% a été atteint en 5 minutes sous les mêmes conditions avec un rayonnement solaire.
 - Procédé Fenton hétérogène : Un rendement de dégradation de 85% a été obtenu dans les conditions suivante : $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, une masse de catalyseur Fe_3O_4 de $0,8 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ et $\text{pH}=3$.
 - Procédé Photo-Fenton hétérogène : Un taux de dégradation de 95% a été atteint sous irradiation solaire avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mM}$ et $\text{pH}=3$.
- Les deux méthodes d'oxydation avancée (POAs) montrent un taux élevé d'élimination lors de la dégradation du méthyle orange dans leurs conditions optimales.
 - Lorsqu'on compare les avantages et les inconvénients des deux méthodes d'oxydation avancée (POAs) en milieu homogène et hétérogène, on constate que la catalyse

homogène présente des inconvénients qui limitent son utilisation par rapport à la catalyse hétérogène :

- Couteuse.
- Séparation difficile de milieu réactionnel.
- Nécessité des traitements de purification.

Par contre la catalyse hétérogène :

- Facile à isoler le catalyseur.
- Thermodynamiquement stable.
- Facile à régénérer.

Perspectives

Pour les perspectives futures, plusieurs voies peuvent être envisagées :

- L'exploration de différentes conditions de synthèse et de traitement thermique pour améliorer les propriétés structurales et texturale de Fe_3O_4 .
- Analyser les produits intermédiaires et finaux par HPLC pour proposer un mécanisme réactionnel.
- L'extension de cette méthode à d'autres colorants et polluants organiques pour évaluer l'efficacité des POAs.

Annexe

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,82549	1,187	8,4
2	0	2	2	2,95500	1,939	28,6
3	1	1	3	2,52003	2,274	100,0
4	2	2	2	2,41275	2,375	7,8
5	0	0	4	2,08950	2,742	21,1
6	1	3	3	1,91746	2,988	0,6
7	2	2	4	1,70607	3,359	9,2
8	1	1	5	1,60850	3,563	24,2
9	0	4	4	1,47750	3,879	40,7
10	1	3	5	1,41276	4,056	0,9
11	2	4	4	1,39300	4,114	0,0
12	0	2	6	1,32152	4,337	3,2
13	3	3	5	1,27458	4,496	8,1
14	2	2	6	1,26002	4,548	3,5
15	4	4	4	1,20637	4,751	2,6
16	1	5	5	1,17035	4,897	0,4
17	2	4	6	1,11688	5,132	3,6

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	FeA	Fe	0,37500	0,37500	0,37500	0,6103	1,0000	8b
2	FeB	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,6901	1,0000	16c
3	O	O	0,24510	0,24510	0,24510	0,7801	1,0000	32e

Stick Pattern

Figure A.2 Fiche ASTM de Fe₃O₄.

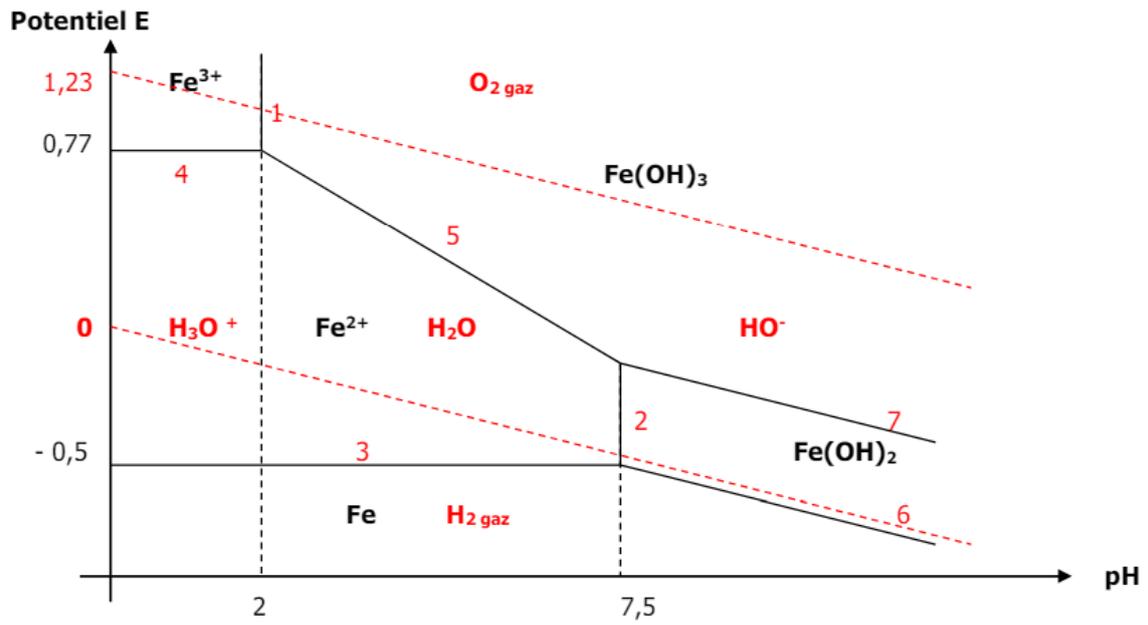


Figure A.1 Diagramme de spéciation de fer Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Résumé

Les eaux résiduelles de l'industrie textile posent un grave problème environnemental à cause de l'utilisation massive des colorants synthétiques, qui causent une pollution importante et un risque pour la santé publique. ce travail se concentre sur la synthèse de la spinelle Fe_3O_4 par co-précipitation et son efficacité dans la dégradation du méthyle orange comme colorant anionique par des procédés d'oxydation avancée (Fenton/photo-Fenton en phase homogène et Fenton-like/photo-Fenton-like en phase hétérogène). Les résultats montrent un taux de dégradation élevé, environ de 85-96%, dans des conditions optimales ($pH = 3$ et $[H_2O_2] = 5mM$), notamment en présence d'irradiation solaire.

Abstract

Wastewater from the textile industry poses a serious environmental problem due to the massive use of synthetic dyes, which cause significant pollution and pose a risk to public health. To eliminate these pollutants, this work focuses on synthesizing spinel Fe_3O_4 through co-precipitation and evaluating its effectiveness in degrading methyl orange, an anionic dye. The evaluation uses processes of advanced oxidation (Fenton/photo-Fenton in the homogeneous phase and Fenton-like/photo-Fenton-like in the heterogeneous phase). The results show a high degradation rate, approximately 85-96%, under optimal conditions ($pH = 3$, $[H_2O_2] = 5mM$) especially in the presence of solar irradiation.

ملخص:

تشكل مياه الصرف من صناعة النسيج مشكلة بيئية خطيرة بسبب الإنتاج الضخم والاستخدام الواسع للأصبغ الصناعية. تتسبب هذه الأصبغ في تلوث كبير وتمثل خطرًا جسيمًا على الصحة العامة. تُستخدم عدة طرق لإزالة الملوثات العضوية الموجودة في المياه. من بين هذه الطرق، يهدف هذا العمل إلى تصنيع أكسيد مختلط، وهو السبينييل Fe_3O_4 ، باستخدام طريقة الترسيب المشترك، وتقييم فعاليته في تحلل الميثيل البرتقالي، وهو صبغة أنيونية. يتم التقييم من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة (Fenton/photo-Fenton) في الطور المتجانس و (Fenton-like/photo-Fenton-like) في الطور غير المتجانس. تظهر النتائج معدل تحلل مرتفع يتراوح بين (85-96%) في الظروف المثلى ($pH = 3$, $[H_2O_2] = 5mM$) باستخدام طرق الأكسدة المتقدمة، خاصة في وجود الإشعاع الشمسي.