

**UNIVERSITÉ MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL**

**Etude de la dégradation de méthyle orange par le  
procédé Fenton**

---

**Mémoire de Master en Génie des Procédés des  
Matériaux**

**Présenté par : MOHDEB Idris**

**Année universitaire 2019/2020**

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
*Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique*  
*Université Mohammed Seddik Benyahia Jijel-Algérie*



*Faculté des sciences et de la technologie*  
*Département de Génie des Procédés*

*Spécialité : Génie des Procédés    Option : Génie des Matériaux*

**Mémoire**

**Présenté par**

**MOHDEB Idris**

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés des Matériaux

**Thème**

**Etude de la dégradation de méthyle orange par le  
procédé Fenton**

Soutenue le : 20/10/2020 devant le jury :

<b>Président</b>	Dr. F. Belferdi	Université MSB-Jijel
<b>Examinatrice</b>	Dr. S. Sferdjelalh	Université MSB-Jijel
<b>Rapporteur</b>	Pr. K. Rida	Université MSB-Jijel

**Année universitaire : 2019/2020**

## Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de génie des procédés de l'université Mohammed-Seddik Benyahia de Jijel sous la direction de professeur **Kamel Rida**, enseignant au sein de la faculté des sciences et de la technologie.

Je lui adresse mes vifs remerciements pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité permanente et les encouragements qui il m'a prodigué.

Je tiens à remercier madame **F. Belferdi** et madame **S. Sferdjelahh** enseignantes à l'université de MSB-Jijel pour avoir accepté de participer à mon jury, et pour leur participation scientifique ainsi que le temps qu'elles ont consacré à ma recherche.

Je remercie fortement tous mes enseignants de département **Génie des Procédés** pour tout ce qu'ils ont partagé avec nous et pour leur gentillesse.

Je remercie toutes mes amis et camarades de classe, avec qui j'ai beaucoup partagé ces derniers années en particulièrement **AbdeAli** et **Moumen**. Je remercie également la doctorante **Meryem** et le doctorant **Badis** pour le temps qui nous avons passé ensemble au laboratoire pendant ces dernier mois.

Un grand merci à **Karima** et **Kawtar** pour leurs encouragements ces derniers années pour que je sois au top.

***Un grand Merci à tous les professionnels de la Santé pour leurs sacrifices pendant cette période de la pandémie Covid-19.***

*« Ce travail est dédié à ceux que leur  
Seul plaisir est de voir leur fils  
Atteindre son rêve.  
A mes parents »*

# Table des matières

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

<b>I. Chapitre I : Revue bibliographique.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1 Pollution.....	<b>5</b>
I.1.1 Définition de la pollution.....	5
<b>I.2 Pollution des eaux par les rejets industriels .....</b>	<b>5</b>
I.2.1 Qu'est qu'une eau pure ? .....	5
I.2.2 Qu'est qu'une eau polluée ? .....	5
<b>I.3 Classification de la pollution.....</b>	<b>6</b>
I.3.1 Classification selon la nature des polluants.....	6
I.3.2 Classification selon l'origine de la pollution.....	6
<b>I.4 Pollution par des effluents organiques résistants à la dégradation biologique.....</b>	<b>6</b>
I.4.1 Les colorants synthétiques.....	7
<b>I.5 Traitement des eaux résiduaires industrielles.....</b>	<b>12</b>
I.5.1 Méthodes physiques de traitement .....	12
I.5.2 Méthodes chimiques.....	13
<b>I.6 Catalyse homogène .....</b>	<b>15</b>
I.6.1 Définition .....	15
I.6.2 Catalyse homogène dans l'oxydation avec du peroxyde d'hydrogène « Procédé Fenton ».....	16
I.6.3 Procédé type de Fenton.....	18
<b>I.7 Catalyse hétérogène .....</b>	<b>20</b>
I.7.1 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène.....	20
I.7.2 Les semi-conducteurs .....	22
I.7.3 Choix de système étudié .....	25
I.7.4 Réaction hétérogène de Fenton et de Photo-Fenton.....	30

<b>II.</b>	<b>Chapitre II : Matériaux et méthodes .....</b>	<b>43</b>
<b>II.1</b>	<b>Méthode de synthèse.....</b>	<b>44</b>
II.1.1	Introduction .....	44
II.1.2	Synthèse par sol-gel.....	44
II.1.3	Synthèse par co-précipitation .....	46
II.1.4	Synthèse par imprégnation .....	46
<b>II.2</b>	<b>Techniques de caractérisation .....</b>	<b>47</b>
II.2.1	Analyse thermique .....	47
II.2.2	La diffraction des Rayon X .....	48
II.2.3	Microscopie électronique à balayage .....	50
II.2.4	Calcul de la surface spécifique.....	53
II.2.5	La spectroscopie vibrationnelle d'absorption IR et de diffusion Raman .....	54
II.2.6	Spectroscopie UV-visible .....	55
II.2.7	Etude de méthyle orange par la spectroscopie UV-visible.....	58
<b>II.3</b>	<b>Les réactifs utilisés.....</b>	<b>60</b>
<b>II.4</b>	<b>Test catalytique .....</b>	<b>60</b>
<b>III.</b>	<b>Chapitre III : Résultats et discusion.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.1</b>	<b>Etude paramétrique .....</b>	<b>65</b>
III.1.1	Effet de pH sur la dégradation de MO .....	65
III.1.2	Effet de la concentration initiale de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation de MO .....	66
III.1.3	Effet de la concentration initiale de Fe <sup>2+</sup> sur la dégradation Fenton .....	67
III.1.4	Effet de la concentration initiale [MO] sur la dégradation de MO .....	68
III.1.5	Effet de la Vitesse d'agitation sur la dégradation de MO.....	69
III.1.6	Effet de temps de contact sur la dégradation de MO .....	70
<b>III.2</b>	<b>Etude cinétique .....</b>	<b>72</b>
<b>III.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>74</b>
<b>IV.</b>	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>78</b>

## Liste des abréviations

AO7	Acide Orange7
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
Bc	Bande de Conduction
Bv	Bande de Valence
DEPA	Danish Environmental Protection
DRX	Diffraction des Rayons X
DR 16	Direct Red 16
DSC	Differential Scanning Calometry
EDTA	Acide Ethylène-Diamine-Tétraacétique
EDX	Energie Dispersive de Rayons X
FAO	Food and Agricultural Organization of the United Nations
FWHM	Full Width at Half Maximum
HDL	Hydroxyde Double Lamellaire
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MB	Méthyle Bleu
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MV	Méthyle Violet
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
RhB	Rhodamine B
SA	Salicylic Acid

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Position des bandes interdites de différents semi-conducteurs par apport au potentiel du couple redox de l'hydrogène.....	24
<b>Figure I. 2:</b> Diagramme de diffraction des rayons-X de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et présentation des atomes $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ dans la maille élémentaire de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	26
<b>Figure I. 3:</b> Diagramme de diffraction des rayons-X de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et présentation des atomes de Fe, O dans la maille élémentaire $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	27
<b>Figure I. 4:</b> Diagramme de diffraction des rayons-X de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et présentation des atomes dans la maille élémentaire de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	28
<b>Figure I. 5:</b> Diagramme de diffraction des rayons-X de $\text{CeO}_2$ et présentation des atomes $\text{Ce}^{4+}$ et $\text{O}^{2-}$ dans la maille élémentaire.....	30
<b>Figure I. 6:</b> La dégradation catalytique de AO7 par différents échantillons de $\text{CeO}_2$ , $[\text{CeO}_2]=0.5\text{g/l}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\text{mM}$ , $[\text{AO7}]=35\text{mg/l}$ .....	31
<b>Figure I. 7:</b> Schéma illustrant la photo-dégradation de MB en fonction du temps d'irradiation en présence et en absence de $\text{H}_2\text{O}_2$ pour l'échantillon $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	32
<b>Figure I. 8:</b> Diagramme schématique de la séparation et le piégeage des paires électron-trous photo-excitées dans le processus de photo-dégradation de MB assistée par $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	33
<b>Figure I. 9:</b> La photo-dégradation de Rouge Congo par 1g/l de différents catalyseurs, $[\text{RC}]=25\text{mg/l}$ .....	34
<b>Figure I. 10:</b> Le mécanisme proposé pour la séparation et le transfert des charges photo-générées sur la surface de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ sous irradiation visible.....	36
<b>Figure II. 1:</b> Schéma illustrant de complexation d'un cation métallique par l'acide citrique.....	45
<b>Figure II. 2:</b> Illustration schématique montrant le processus de PECHINI.....	45
<b>Figure II. 3:</b> Schéma illustrant la loi de Bragg et les interférences constructives et destructives des ondes diffractées.....	49
<b>Figure II. 4:</b> Image MEB de catalyseur $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	50
<b>Figure II. 5:</b> Les particules émises lors de l'interaction électron-matière.....	51
<b>Figure II. 6:</b> Type d'histogramme obtenu par la microanalyse EDX dans le cas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	52
<b>Figure II. 7:</b> Isotherme d'adsorption-désorption pour $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	53



<b>Figure II. 8:</b> Les transitions électroniques disponibles en spectroscopie UV-visible.....	56
<b>Figure II. 9:</b> Schéma illustrant l'absorption de faisceau lumineux par la solution dans la cuve ..	56
<b>Figure II. 10:</b> La courbe d'étalonnage de méthyle orange à pH acide et neutre .....	57
<b>Figure II. 11:</b> Effet de pH sur la stabilité de méthyle orange .....	59
<b>Figure II. 12:</b> Structure moléculaire de MO au milieu acide et basique .....	60
<b>Figure III. 1:</b> Effet de pH sur la réaction Fenton, [MO]=20mg/l, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM, [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM, Vitesse d'agitation =250 tr/min, T°= + - 20C° .....	65
<b>Figure III. 2:</b> Effet de la concentration [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] sur la réaction Fenton au pH=6.3, [MO]=20mg/l, [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM, Vitesse d'agitation= 250 tr/min, T°= + - 20C° .....	67
<b>Figure III. 3:</b> Effet de la concentration [Fe <sup>2+</sup> ] sur la réaction Fenton, pH=6.3, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM, [MO]=20mg/L, Vitesse d'agitation= 250 tr/min, T°= + - 20C° .....	68
<b>Figure III. 4:</b> Effet de la [MO] sur la réaction Fenton. pH=6.3 ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM ; T°= +-20C° ; Vitesse d'agitation=250tr/min.....	69
<b>Figure III. 5:</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la réaction Fenton, pH=6.3 ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ; [MO]=30mg/l ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM ; T°= +-20C° . t=40min.....	70
<b>Figure III. 6:</b> Effet de temps de contact sur la dégradation de MO, [MO]=30mg/l pH=6.3 ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ;[Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM ; T°= +-20C° ; Vitesse d'agitation= 200tr/min.....	71
<b>Figure III. 7:</b> Modèle cinétique d'ordre Zéro (A) ; (B) premier et de second-ordre (C) pour la dégradation de MO par la réaction Fenton en phase homogène. Conditions expérimentales : [MO]=30mg/l ;[Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM ;[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ; pH=6.3 ;t=60min ;V <sub>ag</sub> =200tr/min ;T°= +-20C° ..	74

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes .....	11
<b>Tableau I.2 :</b> Potentiel d'oxydation $E^\circ$ (V) des espèces oxydante .....	14
<b>Tableau I.3 :</b> Classification des procédés d'oxydation avancée.....	15
<b>Tableau I.4 :</b> Tableau représente la variation de l'énergie de gap de $CeO_2$ en fonction du dopage de $\alpha-Fe_2O_3$ .....	35
<b>Tableau II.1 :</b> Propriétés de méthyle orange .....	58
<b>Tableau III-1 :</b> Les conditions expérimentales pour la dégradation de MO.....	71
<b>Tableau III-2 :</b> Comparaison entre les conditions optimales obtenues et celles des travaux de la littérature .....	72

# *Introduction générale*

## Introduction générale

La pollution des eaux par les produits non-biodégradables issus de diverses industries comme les colorants synthétiques, est l'un des problèmes sanitaires et environnementaux qui nécessite une intervention directe pour minimiser les risques liés à leurs présences. Les procédés d'oxydation avancée et particulièrement le procédé Fenton en phase homogène a été largement étudié pour la dégradation des molécules organiques non-biodégradables comme les colorants synthétiques. Les résultats trouvés dans la littérature montrent que la dégradation catalytique par réaction Fenton en phase homogène semble être une bonne alternative pour le traitement des eaux usées.

Malgré les avantages envisagés par le procédé Fenton en phase homogène le problème de la récupération de catalyseur est considéré comme un inconvénient majeur et nécessite des nouvelles investigations. A cause de cet inconvénient le travail avec des catalyseurs en phase solide a suscité beaucoup d'attention. Aujourd'hui les photo-catalyseurs semi-conducteurs sont considérés comme une solution prometteuse pour la dégradation des molécules organiques en cas de traitements des eaux par la réaction Fenton.

Les semi-conducteurs les plus utilisés pour le traitement des eaux usées sont les oxydes de fer «  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » qui sont capables de générer les radicaux HO\* en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cependant, l'instabilité des oxydes de fer aux conditions acide de la réaction Fenton et le phénomène de lixiviation des ions de fer ouvrent la porte à la recherche de nouveaux semi-conducteurs plus résistants aux conditions acide de la réaction Fenton. L'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> l'un des semi-conducteurs avec des caractéristiques fascinantes, cependant, sa large bande interdite le rend inefficace en terme d'utilisation de la lumière visible. Récemment, des recherches ont montré que les oxydes mixtes à base de cérium peuvent être de très bons (photo)catalyseurs (avec des bandes interdites étroites) qui servent pour la dégradation des molécules organiques par les procédés type-Fenton.

L'objectif de notre travail est l'étude de la dégradation du méthyle orange par le procédé Fenton en phase homogène et hétérogène. Malheureusement, en raison de la pandémie de Covid-19 nous n'avons pu réaliser que la partie expérimentale concernant la catalyse homogène. Notre travail s'articule autour de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons une



étude bibliographique sur le thème générale de la pollution des eaux par des produits chimiques non biodégradables et particulièrement les colorants synthétiques, en mettant l'accent sur leur impact sur l'environnement et sur la santé humain. Ainsi que les procédés de traitement à savoir les procédés d'oxydation avancée et particulièrement la réaction Fenton en phase homogène et hétérogène.

Dans le deuxième chapitre nous présentons principalement la démarche expérimentale suivie : décrire les méthodes de synthèses et de caractérisations nécessaires pour effectuer ce travail, ainsi que le choix de la molécule à dégrader, sa stabilité et ses caractéristiques.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de la dégradation catalytique de méthyle orange par le procédé Fenton en phase homogène. Le but de cette partie est de faire une étude paramétrique. Les différents paramètres influençant la réaction Fenton ont été optimisés à savoir le pH de la solution, [MO],  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , pH, la vitesse d'agitation et le temps de contact. Nous terminons ce chapitre par la modélisation cinétique de la dégradation de méthyle orange.

Notre travail se termine par une conclusion générale résumant les résultats obtenus ainsi que les perspectives pour la suite de ce travail.



# *Chapitre I*

## *Revue bibliographique*

# *Chapitre I*

## *Revue bibliographique*

**A** *vant-propos* : Dans ce premier chapitre de notre travail nous présentons une étude bibliographique sur le thème générale de la dégradation des molécules organiques par les procédés catalytiques. Nous rappelons en premier lieu la notion de pollution ainsi que sa classification, puis nous mettons l'accent sur la pollution des eaux par les colorants synthétiques, leurs classifications, leurs toxicités et les différents procédés d'oxydation avancée dans la phase homogène et hétérogène pour leur dégradation et particulièrement les procédés Fenton. nous nous intéressons aussi dans ce chapitre à photocatalyse hétérogène et particulièrement sur les semi-conducteurs, puis nous étudions les systèmes des catalyseurs à base d'oxydes de fer et d'oxyde de cérium en décrivant leurs capacités catalytiques et photo-catalytiques pour la dégradation de différentes molécules organiques.

*“Scientific discovery and scientific knowledge have been achieved only by those who have gone in pursuit of it without any practical purpose whatsoever in view”*

*Max Planck*



## **I.1 Pollution**

### **I.1.1 Définition de la pollution**

C'est une contamination au sens strict, utilisée pour décrire le fait qu'un certain composé chimique est présent dans un certain habitat à une concentration supérieure à la normale et cela en raison des causes non naturelles. La pollution peut être définie comme toute forme de contamination dans un écosystème et qui peut avoir un impact sur les organismes de cet écosystème en modifiant le taux de croissance et de la reproduction des espèces végétales ou animales (*G. Potters, 2013*), d'autres définitions ont été proposées pour la pollution parmi lesquelles nous citons ; la définition donnée par le journal officiel de la république algérienne N°43, 20 Juillet 2003 « *Pollution : Toute modification directe ou indirecte de l'environnement provoquée par tout acte qui provoque ou qui risque de provoquer une situation préjudiciable pour la santé, la sécurité, le bien-être de l'homme, la flore, la faune, l'air, l'atmosphère, les eaux, les sols et les biens collectifs et les individus* ».

## **I.2 Pollution des eaux par les rejets industriels**

### **I.2.1 Qu'est qu'une eau pure ?**

L'eau est indispensable à toute forme de vie, elle est nécessaire à la santé, l'agriculture, l'industrie....etc. (*F. Dovonou et al, 2011*) ; en physique le terme « eau pure » désigne une eau composée uniquement de la molécule H<sub>2</sub>O, donc on peut dire que pratiquement l'eau pure n'existe pas en raison de la présence de certaines quantités de gaz, de minéraux, cependant la qualité d'eau est assez flexible et l'eau polluée dans certaine mesure au sens générale est considérée comme pure (*P.K. GOEL, 2006*).

### **I.2.2 Qu'est qu'une eau polluée ?**

Suivant la définition qui a été adoptée à la conférence de Genève 5 Juillet 1961 par FAO et l'OMS et qui est figurée dans le document des nations unies E/ECE/311 « *Une eau doit être considérée comme polluée lorsque elle est modifiée en composition ou en état directement ou indirectement du fait des activités de l'homme*».





### **I.3 Classification de la pollution**

Il existe plusieurs critères utilisés pour la classification de la pollution.

#### **I.3.1 Classification selon la nature des polluants**

##### **I.3.1.1 Pollution physique**

On parle de ce type quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs, elle se regroupe en trois catégories ; premièrement la pollution mécanique qui est causées généralement par les rejets urbains et industriels de matière en suspension, ceux-ci provoque une augmentation de la turbidité d'eau qui influe sur le processus de photosynthèse, la deuxième c'est la pollution thermique qui est causée par des rejets des eaux à température élevée, la dernière catégorie c'est la pollution radioactive qui est la plus dangereuse, celle qui trouve sa source dans l'industrie nucléaire(*G. Rdji, 2015*).

##### **I.3.1.2 Pollution chimique**

La pollution chimique est définie par la présence dans l'environnement des substances chimique normalement absentes, ou présentes à des concentrations naturelle.

##### **I.3.1.3 Pollution bactériologique « pollution microbiologique »**

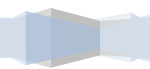
Il s'agit de la pollution par les microorganismes « Coliformes fécaux, Coliformes totaux et Escherichia coli » qui sont des organismes indicateurs de la qualité d'eau et qui rendent la qualité des eaux biologiquement détériorée et impropre à la consommation (*H. GUESSOM et al, 2015*).

#### **I.3.2 Classification selon l'origine de la pollution**

On distingue quatre catégories : domestique, agricole, urbain et industrielle.

### **I.4 Pollution par des effluents organiques résistants à la dégradation biologique**

Certain polluants sont biodégradables c.-à-d. qui ils seront minéralise par bactérie ou autrement assimilées dans le métabolisme de l'un des organismes dans l'environnement et donc ne continuera pas d'exister dans l'écosystème pendant longtemps (*G. Potters, 2013*). D'autres polluants qui se trouvent sous forme de déchet dans les divers industries : les raffineries de



pétrole. Les produits pharmaceutiques et Les colorants de textile. Ces derniers très souvent sont généralement résistants à la dégradation biologique (*Y. Yavuz et al, 2007*) et ils peuvent ainsi persister longtemps dans l'environnement.

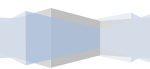
#### **I.4.1 Les colorants synthétiques**

##### **I.4.1.1 Généralité**

On distingue par le terme de colorant toute substance colorée et qui est utilisée pour changer la couleur d'un support « textile. Papier...etc. ». Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu (*G. Rdji, 2015*).

Les colorants se divisent en deux familles ; les colorants naturelles « extrait de la matière minérale ou organique » et ceux issus de la synthèse chimique (*H. B. Mansour. et al, 2011*). En parlant de colorants synthétiques en 1856 Sir *William Henry Perkin* en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria a découvert par hasard la première matière colorante synthétique, il appela la mauvéine (*L. NAIDJA, 2010*).

Aujourd'hui, nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments et nos produits cosmétiques...etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse à cause de leurs rapidités de production et la grande variété de couleur en comparant aux colorants naturels. La production mondiale de ces colorants approximativement est de l'ordre 800.000 t/an, dont une partie de 140.000 t/an est rejetée lors d'étape de fabrication et de la coloration des tissus (*H. B. Mansour. et al, 2011*). Les colorants sont souvent difficilement biodégradables et la coloration est visible pour des faibles concentrations par fois inférieurs à 1mg/l, les colorants sont caractérisés par leurs capacités à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible 400nm à 800nm, la transformation de la lumière blanche en lumière colorée suivant les trois modes ; réflexion, transmission et la diffusion due à cause un phénomène physique traduit par l'adsorption sélective des photons par certain groupe d'atomes appelées chromophores « groupement d'atomes comportent une ou plusieurs doubles liaisons conjuguées » plus ce groupe peut facilement donner d'électrons plus la couleur sera intense, d'autre groupe d'atomes peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophores, ils sont des groupes auxochromes « groupement d'atomes ionisantes pouvant changer la longueur d'onde d'adsorption d'un chromophore », de manière générale un colorant est un assemblage des groupement



chromophores, auxochromes et de structure aromatique conjuguée.

#### **I.4.1.2 Classification des colorants**

D'après *H. B. Mansour (2011)* une classification rationnelle des matières colorantes organiques représente de grande difficultés, certains auteurs regroupe ces colorants d'après leurs constitution chimique en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane, phtalocyanine ...etc. d'autres les regroupent d'après les diversités de technologie d'application ; colorants anioniques (acide, à mordant acide, directe, réactifs du cuve, colorant au soufre) ou cationique « basique ».

##### **I.4.1.2.1 Classification chimique**

###### ✓ *Colorants azoïques*

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie aujourd'hui représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (*G. Rdji, 2015*).

###### ✓ *Colorants anthraquinoniques*

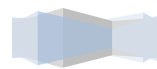
Ce sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques, sa formule est une dérivée de l'anthracène C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> « hydrocarbure aromatique polycyclique composé de trois noyaux benzéniques fusionnées en alignement », le chromophore pour ce genre de colorants est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupe hydroxyle ou amine (*N. BOUANIBA, 2009*).

###### ✓ *Colorants du phtalocyanines*

Ils sont des colorants avec une structure complexe basée sur l'atome centrale de cuivre. Sa découverte fut accidentelle lors de la préparation du phtalimide par action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique (*Namur, 2016*). Parmi les phtalocyanines le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable (*G. Rdji, 2015*).

###### ✓ *Colorants nitrés et nitrosés*

Ils forment une classe des colorants très limitée en nombre et relativement ancienne,



malgré ça ils sont actuellement encore utilisés à cause de leurs prix qui est très modérés et qui est lié à la simplicité de leurs structure moléculaire, cette structure qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro «NO<sub>2</sub>» en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur hydroxyle ou groupement amines(Namur, 2016)

✓ *Colorants Xanthènes*

Ils sont les dérivés substitués du xanthène, ce dernier qui est un composé organique tricyclique constitué de pyrane entouré de deux cycles benzéniques, ces composés sont la base d'une famille de colorants comme les rhodamine et la fluorescéine C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, la fluorescéine est utilisé comme médicament pour diagnostic de problème oculaire, les colorants du type xanthène ont la tendance à être fluorescents brillants et varient de jaune au rouge bleuté toute en passant par le rose. Le xanthène ne soluble pas dans l'eau, se dissout bien dans des solvants comme le benzène, l'éther diéthylique et le chloroforme mais assez mal dans l'éthanol, il est possible de synthétiser le xanthène par hydrogénation catalytique de xanthone « avec comme catalyseur le Zinc » une oxydation permet de réobtenir la xanthone.

**I.4.1.2.2 Classification tinctoriale**

La classification chimique a une intérêt pour le fabricant ou pour les chimistes qui travaillent sur les techniques d'élimination des colorants qui se présentent dans l'environnement comme des polluants, cependant, pour le teinturier il préfère le classement par domaines d'application, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation, celle-ci est de forces variables selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van Der Waals ou covalente, cette fois la classification sera définie par les auxochromes ( H. B. Mansour et al, 2011).

✓ *Colorants acides ou anioniques*

Les colorants acides sont des colorants anioniques solubles dans l'eau et ils sont essentiellement appliqués à partir d'un bain acide. Ces colorants possèdent des groupes acides tel que SO<sub>3</sub>H et COOH, ils sont appliqués sur la laine, la soie et le nylon lorsque une liaison ionique est établie entre groupe de la fibre NO<sub>2</sub> protonisé et le groupe de colorant acide (A. K. Roy Choudhry, 2006) un colorant acide est un colorant qui généralement appliqué à un textile à faible



pH, ils sont principalement utilisés pour teindre la laine et non les tissus en coton (*G. Booth et al, 2012*).

✓ *Colorants basiques ou cationiques*

La classe des colorants porteurs des ions positifs, ils sont reconnus pour leurs nuances brillants, les colorants basique se composent de grosses molécules et se sont des sels soluble dans l'eau, ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et ils peuvent être utilisés sur coton (*H. B. Mansour et al, 2011*), les colorants cationique avec les azoïques forment la classe des colorants les plus dangereuse.

### **I.4.1.3 La toxicité et l'impact environnemental des colorants**

#### **I.4.1.3.1 Impact environnemental**

Les rejets des effluents des industries textiles chargés en colorants dans les rivières peuvent nuire énormément les espèces animales, végétale ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux, lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aquatique. Les processus naturels ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. *MANAHAN (1994)* a estimé que la dégradation de 7mg à 8mg de matière organique par les microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau, cette faible biodégradabilité due à leurs poids moléculaire qui est élevé et à leurs structure qui est complexe, de ce fait, ils peuvent persister long temps dans ces milieux, à titre d'exemple on cite les colorants synthétiques azoïques, ces derniers sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle (*H. B. Mansour, 2011*). La présence de ces colorants dans les milieux aquatiques provoque des perturbations importantes dans la flore « pouvoir d'autoépuration des cours d'eaux. Inhibition de la croissance des végétaux aquatique... » Et dans la faune « destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes... » (*N. NAIT MERZOUG, 2014*).

#### **I.4.1.3.2 La toxicité sur la santé humaine**

Parmi tous les aliments rares sont ceux qui ne contient pas de colorants « naturel ou synthétique » or, l'adsorption de ceux-ci n'est pas toujours sans conséquence pour notre santé, les



colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants azoïques et cationiques, dont le caractère électroattracteur des groupes azoïques génère des déficiences électroniques ; ce qui rend les azotiques peu disposés au catabolisme oxydatif (ensembles des réaction de dégradation moléculaire de l'organisme dans les conditions environnementales aérobies).

Dès 1895 l'augmentation du nombre de cancer de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile avait semblé à cause de leurs prolongements aux colorants azoïques (**H. B. Mansour et a, .2011**), en 1913 pour la première fois on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production de l'Aniline « amino-benzène » et l'apparition de cancer de la vessie (**N. Nait Merzoug, 2014**).

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement une portion significative de leurs métabolites l'est, leurs effets mutagènes ou cancérogènes apparaissent après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation, la liaison azoïque est la partie la plus labile et qui peut facilement rompre chez les mammifères incluant l'homme ; sous l'action enzymatique d'une azoréductase P450 qui est exprimée au niveau du foie, ou par des microorganismes intestines strictement anaérobies, pour se transformer en composés amines cancérogènes. Donc nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisme.
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation.
- Colorant non toxique à l'origine et qui devient très toxique après métabolisme.
- Colorant non toxique à l'origine et qui restent non toxique après métabolisme.

Selon la DEPA, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 ug/l en colorants azoïques dans l'eau potable (**H. B. Mansour et al, 2011**).

**Tableau I.1 : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes (H. B. Mansour et al, 2011)**

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène
<b>Orange de méthyle</b>	<b>mutagène</b>
Acide Violet 7	mutagène et carcinogène
N, N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle-4-aminoazobenzène	très mutagène et carcinogène



Blue disperse 373 ; Violet disperse 93 et orange disperse 37	très mutagène et carcinogène
Rouge de méthyle et jaune de méthyle	très mutagène
Blue disperse 291	mutagène
Colorants azoïques à base de benzidine : Vert direct 1 ; Noir directe 38 ;	carcinogènes
Rouge directe 28 ; Blue directe 2	
3-méthyle-diaminoazobenzène	carcinogène

---

## I.5 Traitement des eaux résiduaires industriels

Plusieurs méthodes sont mise en place afin d'éliminer les différents polluants organiques réfractaires tel que les colorants, les composés phénoliques...etc., présentent dans l'eau résiduaire venant des activités industriels, nous citons les traitements biologiques, traitements thermiques, traitements physiques « adsorption, filtration membrane et l'extraction), traitement physico-chimique (coagulation-floculation » et les traitements chimiques.

Pour les processus biologiques, ils ne retirent que les matières dissoutes dans les eaux usées, l'efficacité d'élimination dans ce cas est fortement influencer par le rapport de charge organique/ charge de microorganisme, la température, ainsi que l'absence/présence de l'oxygène dans le système (*Chandrakant R.Holkar et al, 2016*). Les traitements biologiques généralement ne sont pas destinés pour traiter des composés organiques non biodégradables (*G.Rdji, 2015*). Car il s'agit un temps de séjour élevé, ce qui limite l'usage du traitement biologique. Pour le traitement thermique, il a plusieurs inconvénients apportés lors de manipulation tel que l'émission nocive.

### I.5.1 Méthodes physiques de traitement

#### I.5.1.1 Adsorption

L'adsorption est un procédé économique réalisable (*T. Robinson et al, 2001*), lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide, le charbon actif est le plus utilisé pour réduire la coloration, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorant « cationique , à mordant, dispersé, de cuve, et réactif », l'adsorption est considéré comme une technique de traitement non destructive et qui nécessite des opérations du postérieures de régénération et de post-traitements de déchet solide onéreuses (*H. B. Mansour et al, 2011*).



### **I.5.1.2 Filtration membrane**

Cette méthode a la capacité de clarifier, de concentrer, et surtout de séparer le colorant en continu, la filtration membrane présente des caractéristiques spécifiques par rapport à d'autres méthodes ; résistante à la température, résistante à un environnement chimique défavorable et aux attaques microbiennes (*T. Robinson et al, 2001*), malgré ses avantages, ces procédés sont limités dans leurs applications, ils nécessitent des investissements importants, de plus, le résidu concentré laissé après la séparation pose des problèmes et son traitement est six fois plus que celui de l'effluent original (*H. B. Mansour et al, 2011*).

### **I.5.1.3 Méthode physico-chimique de coagulation-floculation**

Est une méthode physico-chimique d'épuration d'eau, son principe repose sur la difficulté de décantation de certaines particules « les colloïdales », il consiste à les transformer en espèces plus visibles et séparables « les floes », cette transformation se fait par l'ajout de flocculant chimique « généralement des polymères jouent le rôle d'une colle » et de coagulant « généralement des sels métalliques afin de supprimer les répulsions inter-colloïdales », la coagulation-floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau et aussi la formation des quantités importantes de boues est considérée comme l'un des problèmes majeurs (*H. B. Mansour et al, 2011*).

D'après *Santiago Esplugas et al* la plupart des composés organiques résistent au traitement physique, chimique et biologique conventionnel, pour cette raison, d'autres méthodes sont à l'étude comme alternatives aux processus biologiques et physico-chimiques classiques, parmi eux on cite les processus d'oxydation avancée POA (*S. Esplugas et al, 2001*).

## **I.5.2 Méthodes chimiques**

### **I.5.2.1 Les procédés d'oxydation avancée**

Les polluants sont des produits qui se trouvent sous forme de déchets dans les diverses industries : les raffineries de pétrole, les colorants, les textiles et les produits pharmaceutiques, ces déchets qui sont généralement résistants à la dégradation biologique (*Y. Yavuz et al, 2007*), ils ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que les procédés d'oxydation avancée (*S. Helali, 2012*).





Les procédés d'oxydation avancée sont définis par (*S. Esplugas et al, 2001*) et (*Glaz.1987*) comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non dégradables par les procédés conventionnelles.

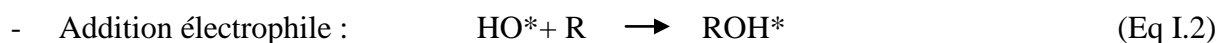
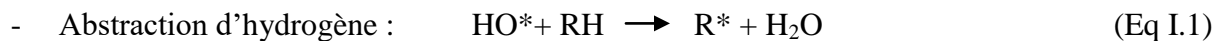
### I.5.2.1.1 Principe

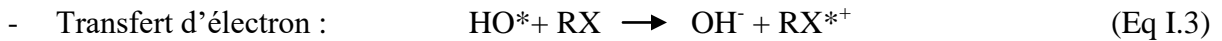
Cette technique de POA consiste à générer des HO\* suffisamment puissants pour oxyder la plupart des matières organiques (*Y. Yavuz et al, 2007*). Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques non biodégradables par les procédés biologiques et physico-chimiques conventionnels en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tel que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (*H. Boukrika et al, 2019*), ce due à cause de leurs pouvoir oxydant qui est supérieure à celui des autres espèces oxydantes traditionnels tels que, Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>. Cl... [Tableau I.2].

**Tableau I.2 :** Potentiel d'oxydation E° (V) des espèces oxydantes (*S. Helali, 2012*)

Espèce oxydant	Formule chimique	E° (V)
Fluor	F	3.09
Radical Hydroxyl	HO*	2.89
Oxygène atomique	O	2.42
Ozone	O <sub>3</sub>	2.07
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
Radicale hydroperoxyde	HO <sub>2</sub> *	1.7
Permanganate	MnO <sup>-</sup>	1.68
Dioxyde de chlore	ClO <sub>2</sub>	1.57
Acide hypochloreux	HOCl	1.45
Chlore	Cl	1.36
Brome	Br	1.09
Iode	I	0.54

Le radicale hydroxyle OH\* peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes (Eq I.1-3) (*S. Helali, 2012*).





-

### I.5.2.1.2 Classification des procédés d'oxydation avancés

Les radicaux hydroxyles peuvent être produits par des procédés photochimiques et non photochimiques [Tableau I.3].

*Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydation avancée (S. Helali, 2012)*

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électronique	Photolyse de l'eau (UV/H <sub>2</sub> O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogéné (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Sonolyse	Photolyse de L'Ozone (UV/O <sub>3</sub> )
Radiolyse	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>
Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photocatalyse Hétérogène
Procédé de Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)

Les POAs offrent de nombreux avantages :

- Simples à réaliser
- Elimination rapide des polluants
- Production in-situ des radicaux réactifs
- Efficace pour les traitements des composés toxiques et non biodégradables

Malgré les avantages remarquables pour POA, leurs utilisations restent limitées à cause de la consommation relativement importante de réactifs qui les rendent très coûteux pour traiter les polluants très concentrés.

## I.6 Catalyse homogène

### I.6.1 Définition

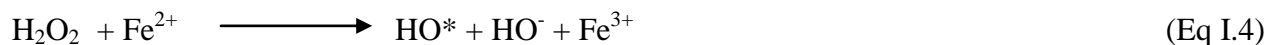
La catalyse homogène est l'une des deux catégories de catalyse dans laquelle le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase liquide ou gazeuse.



## I.6.2 Catalyse homogène dans l'oxydation avec du peroxyde d'hydrogène « Procédé Fenton »

Le procédé Fenton est un procédé d'oxydation homogène, il utilise un mélange de peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux en milieu acide (*J. Meakawa et al, 2014, S. Esplugas et al, 2001*), d'après *Antover Panzolo, Sarmentace et al* le procédé Fenton est l'un des POA les plus étudiés à cause de ses avantages par rapport aux autres POA, l'un de ces avantages ;l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui est considéré comme un composant respectueux de l'environnement et les ions ferreux qui sont des ions non toxiques et abondants (*J. MeaKawa et al, 2014*).

L'oxydation des substances organiques par le fer 2 et le peroxyde d'hydrogène est appelée la réaction Fenton, la réaction Fenton qui a été découverte pour la première fois par *H-J-H Fenton* en 1854 ; ce n'est que plus tard en 1934 *Haber* et *Weiss* donnaient l'hypothèse que l'agent oxydants dans la réaction de Fenton était le radicale hydroxyle HO\* génère par la décomposition catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide (Eq I.4-5) (*S. Helali, 2012*).



Ces derniers ont un pouvoir oxydant élevé permettant d'oxyder de manière **non sélective** les polluants organiques et les convertir en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans un processus appelé minéralisation.

Pour que la réaction de Fenton soit efficaces une optimisation des paramètres expérimentaux tel que pH, [Fe<sup>2+</sup>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], vitesse d'agitation, température et la concentration de colorant sera nécessaire afin de déterminer les conditions optimales permettant l'amélioration des performances catalytiques par l'oxydation Fenton.

### I.6.2.1 L'effet du pH sur la réaction Fenton

L'oxydation de Fenton est connue comme un processus fortement dépendant du pH, ce dernier joue un rôle très important dans le mécanisme de production des HO\*, *Chafia Bouasal et al* ont montré que le pH autour de 3 sera optimale pour générer le max de HO\* qui permet d'oxyder les composés organiques de manière non sélective, ce groupe de recherche ont trouvé qu'un taux de dégradation de 97.6% de méthyle violet est obtenu après 60 min au pH=3, ces résultats sont identiques à celle trouvées dans la littérature (*L. Gomathi. Devi et al, 2010, Y. Yavuz et al, 2007*).

Au pH très faible la réaction ralentie par la formation des complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  qui réagissent lentement avec le peroxyde d'hydrogène (*I. Gulkaya et al, 2006*), de plus à un pH inférieur à 2 le peroxyde d'hydrogène se trouve sous forme électrophile en solvant probablement un proton pour former l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , ce dernier améliore la stabilité du peroxyde d'hydrogène et réduit sensiblement la réactivité avec les métaux ferreux (*N. Modrishahala et al, 2006, C. Bouasla et al, 2010, Yang Wang et al, 2015*).

D'autre part, à un pH élevé le fer commence à précipiter sous forme des hydroxydes, de plus le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle est connu pour diminuer avec augmentation de pH.

### **I.6.2.2 L'effet de la concentration de $\text{Fe}^{+2}$ sur la réaction Fenton**

Il est connue depuis longtemps que le catalyseur dans la réaction de Fenton est le Fer 2, mais pas seulement, la réaction de Fenton peut également impliquer plusieurs autres cations métalliques (*K. Barbusinski, 2009*), ces derniers jouent le rôle des amorceurs de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  afin de générer des radicaux  $\text{HO}^*$  très réactifs (*J. Saien et al.2011*). Plusieurs travaux ont été déjà menés dans la littérature. (*C. Bouasla et al, 2010, J.Saien et al, 2011, S. Salma Ashraf et al, 2006*) ont montré l'existence d'une concentration optimale de catalyseur. *S. Salma Ashraf et al* ont remarqué que en absence de  $\text{Fe}^{2+}$  la réaction de Fenton était limitée, et le taux d'élimination des polluants organiques reste faible. Généralement une efficacité de dégradation des composés organiques était remarqué pour des faibles concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  (*C. Bouasla et al, 2010*), les résultats menées par ce groupe de recherche montrent que à des concentrations élevées de  $\text{Fe}^{+2}$  le rendement de décoloration diminue, cette diminution peut s'expliquer d'après *C. Bouasla et al* par la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HO}^*$ .

### **I.6.2.3 L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène sur la réaction Fenton**

La concentration de peroxyde d'hydrogène est l'un des paramètres les plus importants dans la réaction Fenton, une efficacité de dégradation des composés organiques était remarqué généralement pour des faibles concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*C. Bouasla et al, 2010*), plusieurs travaux dans la littérature (*C. Bouasla et al, 2010, N. A. Youssef et al, 2015, J.Saien et al, 2011*) ont montrés qu'il existe une concentration optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour laquelle on aura un taux de dégradation élevé de n'importe quel composé organique, les résultats obtenus par ce groupe de recherche *Chafia Bouasla et al* montrent que à des concentrations élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le taux de



dégradation sera faible, ils ont même et donnaient une explication de cette diminution par le piégeage des radicaux HO\* qui se trouve en excès dans le milieu réactionnel, ce qui conduit à la diminution des performances de dégradation des polluants par réaction Fenton.

#### I.6.2.4 L'effet de la concentration de colorants

La concentration de polluants a un impact directe sur la réaction Fenton, (*L. Gomathi Devi et al, 2009, C. Bouasla et al, 2010*) ont montré que lorsque la concentration des polluants augmente, le rendement d'élimination des polluants organiques diminue, cette diminution est proportionnelle avec l'augmentation de nombres des molécules de polluants pour des concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup> constantes, y a d'autres paramètres expérimentales qui ont un impact significatives sur le déroulement de la réaction de Fenton on cite : température, vitesse d'agitation, temps de contacte, la lumière.....

### I.6.3 Procédés type de Fenton

#### I.6.3.1 Le procédé de photo-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le procédé photo-Fenton d'après *Soo.Meyun gkin et al (1998)* est une combinaison de rayonnement lumineux et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec Fe<sup>2+</sup>. en fait, le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificiel est appelé photo-Fenton qui utilise le fer 2 comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène, le procédé photo-Fenton utilise en plus un rayonnement lumineux « λ <580nm » (*S. Helali, 2012*). Ce rayonnement est utilisé pour la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq I.6) et la photo-réduction de l'ion ferrique en ion ferreux sans consommer de peroxyde d'hydrogène (Eq I.7) (*M. Muruganadham et al, 2004*).



*N. Modrishala et al (2006)* ont comparé la décoloration de jaune-acide 21 par deux systèmes Fenton et photo-Fenton, les résultats obtenus ont montré que le système photo-Fenton s'est avéré plus efficace que celle du Fenton, d'autre groupe de recherche *M Muruganadham et al (2004)* ont montré que une augmentation de taux de décoloration était remarqué lorsque l'intensité de



rayonnement UV augmente, ses résultats montrent clairement que à faible intensité le taux de décoloration diminue.

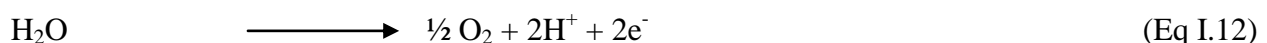
L'avantage de ce système « UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> » est ce que l'irradiation permet la régénération des ions ferreux Fe<sup>2+</sup> par la photo-réduction des ions ferrique Fe<sup>3+</sup> sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant des radicaux hydroxyles.

### I.6.3.2 Le procédé électro-Fenton

Les POAs les plus couramment utilisés pour éliminer les polluants organiques présents dans l'eau sont basés sur la réaction de Fenton, parmi les technologies du type Fenton actuellement disponibles et qui semblent assez efficaces pour l'élimination des polluants organiques on a le procédé électro-Fenton (A. *Özcan et al, 2008*), les processus d'oxydations électrochimiques avancés sont des alternatives prometteuses, car ils sont écologiques et peuvent produire une grande quantité des radicaux hydroxyles (M. *Panzzal et al, 2011*).

Cette technologie utilise la réaction de Fenton comme source de radicaux hydroxyles, dans laquelle le réactif Fenton « Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> » est produit électro-chimiquement et régénéré tout au long du processus (A. *Özcan et al, 2008*), d'après *Jiang Cheng.Chun et al (2007)* dans le procédé électro-Fenton le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est généré en continu à une cathode appropriée alimentée en O<sub>2</sub> (Eq I.8), qui par la suite réagit avec Fe<sup>2+</sup> ajouté extérieurement pour produire HO\* (Eq I.9), ces derniers ont un potentiel d'oxydation élevé et qui n'est inférieur qu'au Fluor .

De plus la régénération rapide de Fe<sup>2+</sup> à partir Fe<sup>3+</sup> au niveau de la cathode améliore de manière significative la dégradation des composés organiques (Eq I.10) (E. *Brillas et al, 2009*).



La somme des réactions (Eq I.8-10) donne la réaction globale qui a lieu dans le compartiment



cathodique (Eq I.11), dans le compartiment anodique on aura l'oxydation de l'eau (Eq I.12), la réaction globale (Eq I.13) se déroulant dans la cellule d'électrolyse et conduisant à la production des hydroxyles.

La méthode d'électro-Fenton représente certain avantages par rapport aux autres processus de Fenton type on cite ;la production sur site de peroxyde d'hydrogène qui évite les risques liés à son transport, la possibilité de contrôler la cinétique de dégradation des polluants organiques qui est élevé en raison de la régénération continue de  $\text{Fe}^{2+}$  au niveau de la cathode (*E. Brillas et al, 2009*).

Il y a d'autre procédés type de Fenton qui sont largement utilisés pour la dégradation des polluant organiques et qui semblent très efficace, à titre d'exemple ; Sono-Fenton (*I. Ioan et al, 2007*), Sono-photo-Fenton (*A. Babuponnusami et al, 2011*), Sono-électro-Fenton et photo-électro-Fenton (*A. Babuponnusami et al, 2012*).

## I.7 Catalyse hétérogène

On parle de la catalyse hétérogène quand le catalyseur forme une phase distingue dans le milieu réactionnel, généralement le catalyseur est sous forme solide. Ce dernier augmente la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible sans intervenir dans la réaction en attribuant un effet d'orientation c'est-à-dire favoriser une réaction à la place de l'autre et un effet d'accélération « calcule de l'énergie d'activation  $E_a$  ». De façon précise ; il modifie les mécanismes de la réaction en remplaçant une étape élémentaire difficile dont l'état de transition est élevé en  $E_a$ , par étape élémentaire dont l'état de transition faible en  $E_a$ .

### I.7.1 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

#### I.7.1.1 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultra-violet par un solide normalement un semi-conducteur, la photocatalyse a été étudié depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photo-activée en utilisant  $\text{TiO}_2$  comme électrode par *Fujishama et Honda* en 1972 (*Z. MANNA, 2015*).



Aujourd'hui la photocatalyse est largement utilisée dans le traitement des eaux usées, et l'utilisation des photo-catalyseurs qui sont généralement des semi-conducteurs est considérée comme une alternative de premier ordre pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

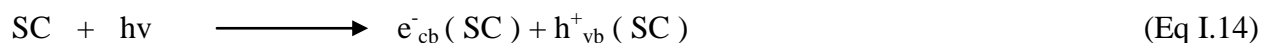
Parmi les avantages du traitement photo-catalytique on peut citer (*AYACHI Ahmed Abdelhakim, 2015*) :

- Transformation des polluants résistants en produits biodégradables
- Minéralisation complète de la majorité des polluants organiques
- Diminution de la consommation d'énergie
- Diminution de l'utilisation des produits chimiques nocifs

Malgré ces avantages envisagés par l'utilisation des semi-conducteurs comme des photo-catalyseurs, l'un des problèmes majeur qui limite leurs usages est le taux de recombinaison et l'énergie de bande interdite qui est parfois élevée.

### I.7.1.1.1 Principe

La photocatalyse hétérogène est un procédé dans lequel le rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure de la bande interdite de semi-conducteur interagit sur la surface et génère des paires électrons/trous (Eq I.14).



Les électrons et les trous peuvent recombiner en libérant de l'énergie sous forme de chaleur sans effet chimique, comme peuvent être piégés ou réagir à la surface du catalyseur soit avec un accepteur des électrons soit avec un donneur, tous ces processus affectent l'efficacité globale de la réaction photo-catalytique, par conséquent, la génération des électrons et des trous photo-excités doit être impérativement améliorée afin de maximiser l'efficacité du procédé photo-catalytique (*Z. MANNA, 2015*).





## I.7.2 Les semi-conducteurs

### I.7.2.1 Généralité

Les matériaux qui ont une faible résistivité à température ambiante  $10^{-5}\Omega\text{cm}$  sont généralement considérés comme des conducteurs, à l'autre côté, les matériaux dont la résistivité supérieure à  $10^8\Omega\text{cm}$  sont considérés comme des isolants «  $\text{SiO}_2$ , Verre, diamant... ». Entre ces deux catégories y a que ce qu'on appelle les semi-conducteurs  $10^{-3}:10^4\Omega\text{cm}$ , et à la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite « band gap » qui est quelques électronvolts « eV » et qui sépare la bande de valence de la bande de conduction (*M. HADDOU, 2010*). La différence d'énergie entre ces deux bandes est fortement dépend de la nature de gap « semi-conducteur à gap direct ou à gap indirect » qui joue un rôle fondamentale dans l'interaction de semi-conducteur avec le rayonnement électromagnétique.

La conduction dans le cas des semi-conducteurs se fait par les électrons et des trous ou l'un des deux, au contraire des métaux qui se fait par les électrons libres.

Il existe deux types de semi-conducteurs :

- Semi-conducteur intrinsèque ; dont le comportement électrique ne dépend que de sa structure et non de l'adjonction d'impureté comme dans le cas de dopage
- Pour les semi-conducteurs extrinsèques « dopé » l'introduction de certaines impuretés permet de modifier le nombre des porteurs libres, et de choisir le type de conduction « par électron type n ou par trou type p » et de contrôler la conductivité.

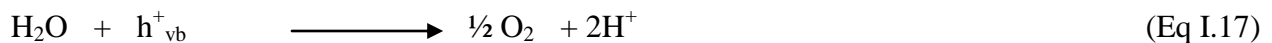
Les photo-catalyseurs semi-conducteurs comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{WO}_2$  sont plus en plus utilisés dans les dernières années dans le traitement des eaux usées, mais le développement des applications des photo-catalyseurs semi-conducteurs reste encore limitée, à cause de leurs problème de recombinaison des charges photo-générées  $e^-/h^+$ , et la large bande interdite de la plupart des semi-conducteurs qui ne sont pas activés que sous irradiation UV ; ce qui rend le traitement coûteux et délicat.



### I.7.2.2 Recombinaison et piégeage des charges

La recombinaison des paires « e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> » peut avoir lieu à l'intérieur du volume de semi-conducteur ou à la surface (Eq I.15), et elle s'accompagne avec un dégagement de la chaleur, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible, par contre le piégeage des électrons et ou des trous rend le photo-catalyseur plus efficace.

Ce phénomène de piégeage se fait par l'apparition des états électroniques dont l'énergie située dans la bande interdite du semi-conducteur, ces derniers constituent des pièges au transfert de charges ce qui permet d'éviter la recombinaison, on parle donc de piégeage des trous lorsque ce dernier se fait par des donneurs d'électrons ou du piégeage des électrons lorsque ce dernier se fait par des accepteurs d'électrons (*M. HADDOU, 2010 ; D Channei et al, 2014*). Les équations (Eq I.15-20) peuvent expliquer les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui peuvent apparaître dans le cas de la décomposition photo-catalytique de l'eau sous l'action d'un semi-conducteur.



### I.7.2.3 Quand utilisons-nous un semi-conducteur comme un photo-catalyseur ?

Il existe de nombreux semi-conducteurs qui sont facilement disponible, mais peu d'entre eux sont appropriés pour la dégradation photo-catalytique des polluants organiques.

Un semi-conducteur doit avoir :

#### I.7.2.3.1 Une structure chimique adaptée par apport à la molécule à dégrader

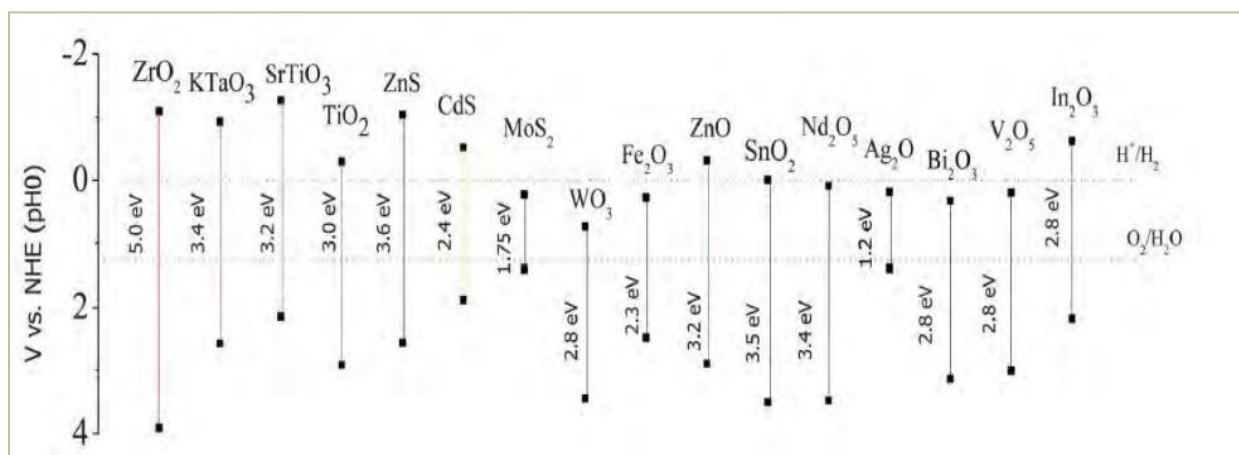
Pour que on puisse dire qu'un semi-conducteur soit photo-chimiquement actif, il doit avoir une structure de bande adaptée, dans ce cas on parle de la position de son énergie de bande par rapport au potentiel redox de l'adsorbat ; si par exemple la réaction d'oxydation est souhaitée par la



photocatalyse, la limite de bande de valence de semi-conducteur doit être placée favorablement par rapport au potentiel d'oxydation de la molécule adsorbée. Au contraire, si la réaction de réduction est requise, la limite de la bande de conduction du semi-conducteur doit être placée plus haut que le potentiel de réduction de la molécule ciblée. Pour mieux comprendre on prend l'exemple de la décomposition photo-catalytique de l'eau, en générale, le potentiel redox du trou photo-généré de bande de valence doit être suffisamment positif pour oxyder l'eau afin de générer de l'O<sub>2</sub> (Eq I.21), et le potentiel redox de l'électron photo-généré de Bc doit être suffisamment négatif pour réduire l'eau et produire H<sub>2</sub> (Eq I.22) et la même chose pour les différentes molécules organiques.



La figure (Figure I.1) montre un schéma des positions de bande interdite de différents matériaux semi-conducteur par rapport au potentiel redox d'eau, on peut voir que certains semi-conducteurs sont éliminés à cause des besoins potentiels de la bande interdite pour la division globale de l'eau, par exemple α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WO<sub>2</sub> qui malgré leurs bande interdite qui est étroite ; ils ne sont pas capable de réduire l'eau en raison de leur potentiel de bande de conduction qui est en dessous du potentiel de réduction de l'eau.



**Figure I. 1:** Position des bandes interdites de différents semi-conducteurs par rapport au potentiel du couple redox de l'hydrogène (AYACHI Ahmed Abdelhakim, 2015)

### I.7.2.3.2 Une utilisation potentielle de l'énergie solaire

L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variable peut constituer



une source alternative utilisable, en effet, cette source d'énergie renouvelable et gratuite est de loin l'énergie la plus abondante sur terre. le choix de photo-catalyseur semi-conducteur doit reposer sur l'absorption d'une grande partie de la lumière du soleil, et comme nous savons la majeure partie de la lumière solaire est de la lumière visible « 400 nm-800nm » ; cela signifie que l'une des caractéristiques de semi-conducteur choisi est l'énergie de bande interdite qui il doit être inférieur à 3.1eV et supérieur à 1.57eV « équation de Planck/Einstein » (Eq I.23) pour que il soit efficace en terme d'utilisation de la lumière du soleil.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot C / \lambda \quad (\text{Eq I.23})$$

$h$  : constant de Planck  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

$\nu$  : la fréquence en hertz

$E$  : énergie du photon en joules

$C$  : la célérité de la lumière

$\lambda$  : la longueur d'onde m

### **I.7.2.3.3 Une résistance à la dégradation chimique par des processus de corrosion électrochimique, de photo-corrosion et de la dissolution**

Généralement les semi-conducteurs d'oxyde sont plus photo-stables dans les conditions de la réaction photo-catalytique, car ils sont déjà dans un état d'oxydation élevé (*AYACHI Ahmed Abdelhakim, 2015*).

## **I.7.3 Choix de système étudié**

### **I.7.3.1 Les oxydes de Fer**

Les oxydes de Fer sont des matériaux magnétiques les plus connus et le plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature ; faciles à synthétiser et ont faible coût. A ce jour-là, il existe 16 différents types d'oxydes de Fer, ces derniers se caractérisent par des bonnes propriétés : magnétiques, optiques, électroniques et catalytiques. Les trois oxydes les plus étudiés sont ; la magnétite «  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  », la maghémite «  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  » et l'hématite «  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  » (*Y. El Mendili, 2011*).

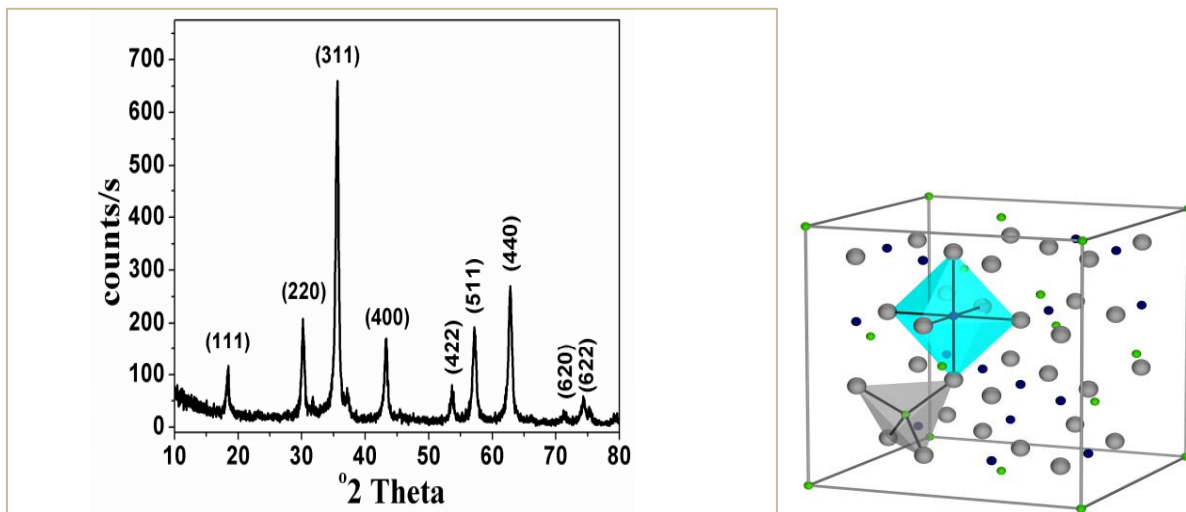
*a- La magnétite «  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  »*



Souvent nommée oxyde de fer 2.3, c'est un oxyde de fer présent généralement sous forme magnétite «  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des traces de Mg, Zn, Mn, Ni, Cr, Ti, V et Al ».

dès 1932, **Brath** et **Posjnak** ont annoncé que la magnétite est en effet une spinelle inverse où les sites octaédriques contiennent à la fois  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et les sites tétraédriques sont occupées par des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , c'est pour quoi on rencontre par fois la notation  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ . Le réseau spinelle inverse a la symétrie  $\text{Fd}3\text{m}$  et le paramètre du maille de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est 0.8394nm (**Figure I.2**) (**Mohamed M, Rahman et al, 2018**).

D'après **H.El Chandoor et al**, les valeurs de bande interdite d'énergie directe et indirecte de la magnétite, classent la magnétite comme un semi-conducteur « 3.1ev », ces résultats obtenus par ce groupe de chercheurs sont inférieures que celle trouvées dans la littérature « 4.5eV :5.5eV » (**F. El Daistry et al, 2009**). Cette contradiction était expliquer par **El Chandoor et al** par la différence de taille des nanoparticules qui est 5nm (**H.El Chandoor et al, 2012**) et 10nm (**F. El Daistry et al, 2009**), ça signifie qu'il existe un effet de taille des nanoparticules sur la valeur de l'énergie de bande interdite, cette effet a été confirmé dans l'étude de **Jinsong Liu et al (2018)**.



**Figure I. 2:** Diagramme de diffraction des rayons-X de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et présentation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans la maille élémentaire de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (**H.EL Chandoor et al, 2012**)

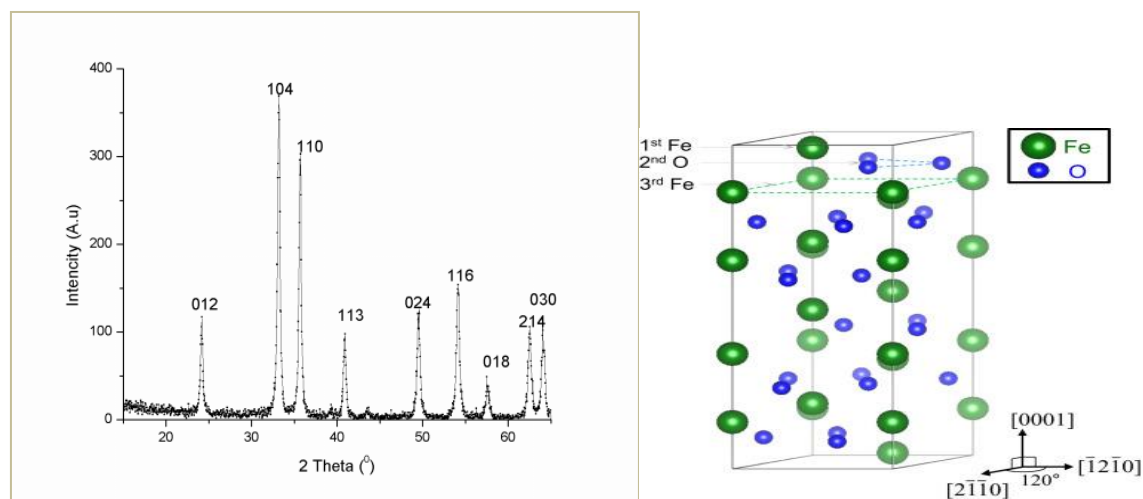
#### b- L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'oxyde de Fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou l'hématite est un semi-conducteur avec une bande interdite suffisamment étroite 2.1eV ce qui lui permet d'être un candidat pour la photocatalyse .L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement sa structure a été déterminée par



*Pualing et al* en 1925 et révisée par *Blak et al* en 1970, l'hématite a une symétrie donnée rhomboédrique de groupe d'espace  $R3C$ , les paramètres de maille donnés dans la maille hexagonale sont les suivants ;  $a=5.0346\text{\AA}$ ,  $c=13.752\text{\AA}$  (Figure I.3).

En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité l'hématite a été intensivement étudiée et utilisée pour des application dans les capteurs de gaz, batteries lithium rechargeable, aussi dans le traitement des eaux usées et la photocatalyse oxydative en générale, cette propriété photo-catalytique est due à la valeur énergétique de bande interdite qui est 2.1ev (*Y. El Mendili, 2011 ;M. M Rahman et al, 2018*).



**Figure I. 3:** Diagramme de diffraction des rayons-X de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*Z. Mochamad, 2017*) et présentation des atomes de Fe, O dans la maille élémentaire  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*S. Osaka et al, 2017*)

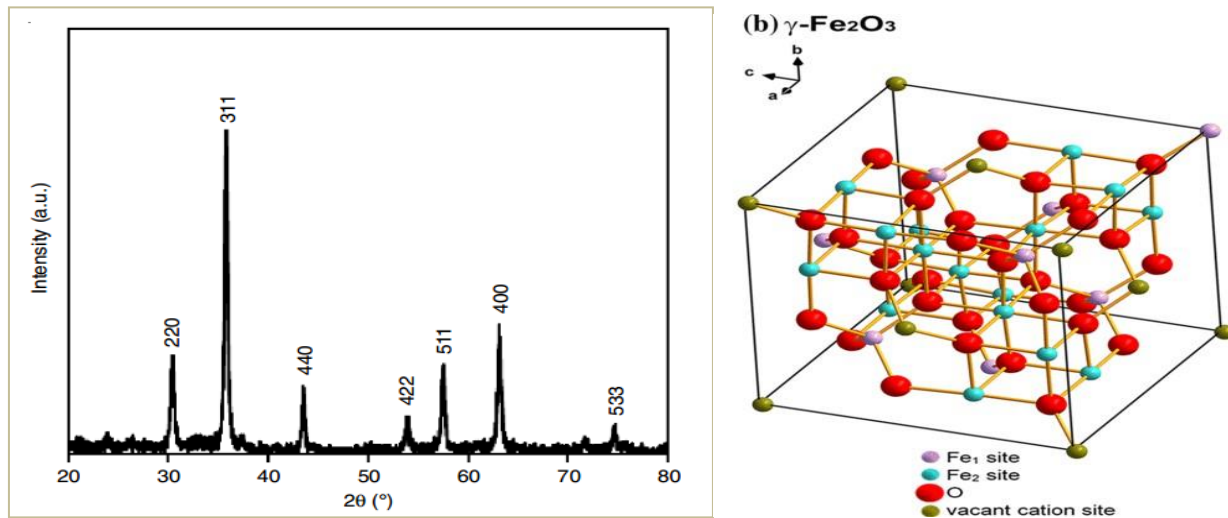
### c- La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est un oxyde de Fer 3 qui dérive de la structure spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sa structure se caractérise par l'existence des lacunes dans les sites octaédriques (*Y. El Mendili, 2011*).

La maghémite est un semi-conducteur de type n avec une étroite bande interdite 2.1ev, elle a été étudié comme matériau de capteur pour détecter l'humidité et certains gaz polluants combustibles et toxiques (*Parag V et al, 2013*). Elle a aussi été utilisé déjà comme un photo-catalyseur pour la dégradation des polluants organiques toxiques, *HASSANA Alshamsi et al* ont étudié la photo-dégradation de 100mg de Yellow 3G-p en utilisant  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , le taux de dégradation après

120 min était 68%, de ce fait on peut dire que  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  semble à être candidat dans la photo-dégradation des colorants organiques (*H. Alshamsi et al, 2018*).

L'un des avantages d'usage de la maghémite est sa bande interdite qui est étroite et aussi sa propriété ferromagnétique qui rend l'isolement et recyclage du catalyseur plus facile (*P. Zhenyan et al, 2011*).



**Figure I. 4:** Diagramme de diffraction des rayons-X de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*H. Alshamsi et al, 2018*) et présentation des atomes dans la maille élémentaire de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*H. Yang et al, 2019*)

### I.7.3.2 Choix de catalyseur à base d'oxyde de cérium

#### I.7.3.2.1 Cérium

Parmi les terres rares, le cérium Ce est le seul élément capable d'activer le peroxyde d'hydrogène en procédé Fenton, la capacité du cérium à rapidement alterner entre les degrés d'oxydation +3 et +4 par échange d'oxygène avec son environnement lui confère une bonne activité catalytique.

Peu de travaux ont été menés sur le traitement des polluants organiques en présence du catalyseur Fenton à base de Cérium, ce dernier a été utilisé soit sous forme pur soit dopé « Ce-Fe-O ; Ce-Ti-O » ou bien supporté sur les matériaux solides « Ce-Cu/HDL » (*H. ISSA HAMOUD, 2015*).

#### I.7.3.2.2 Oxyde de Cérium $\text{CeO}_2$

L'oxyde de cérium, noté  $\text{CeO}_2$  adopte une structure de type fluorite ( $\text{CaF}_2$  groupe d'espace



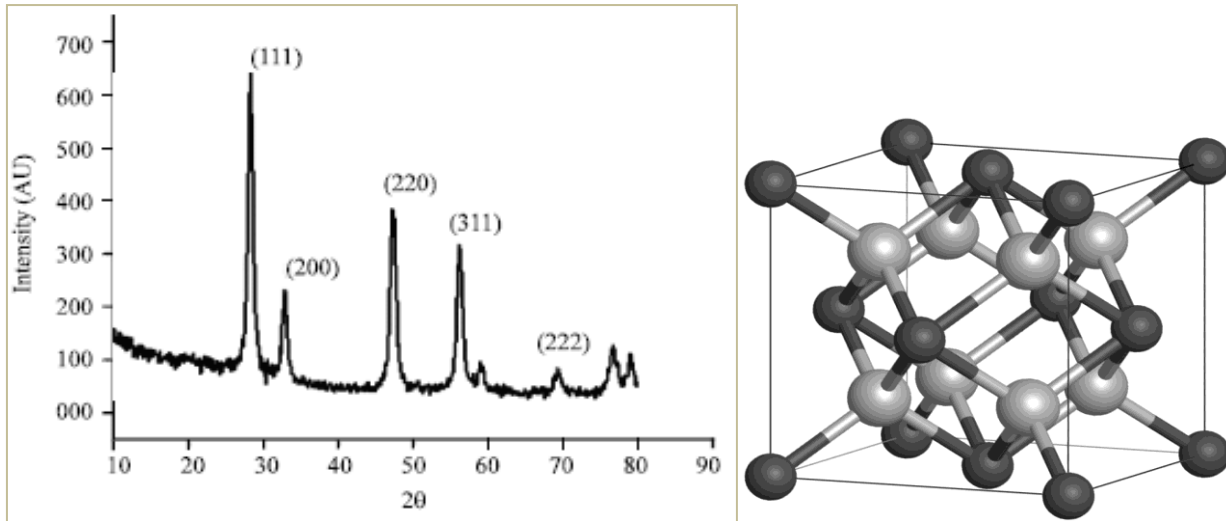
Fm3m) dans laquelle les cations  $Ce^{4+}$  forment un réseau cubique à face centré et l'anion  $O_2^-$  occupent la totalité des sites tétraédrique (**Figure I.5**) (*H. ISSA HAMOUD, 2015*).

L'oxyde de cérium  $CeO_2$  est un semi-conducteur de type n qui a une bande interdite 3.2eV similaire à celle de  $TiO_2$ , l'oxyde cérium a certaines propriétés comme celles de  $TiO_2$ , tel que l'inertie chimique, le faible cout, la no-toxicité et la stabilité contre la photo-irradiation, ce qui lui rend un excellent semi-conducteur, cependant, son efficacité photo-catalytique n'est pas toujours souhaitable pour des applications pratiques avec la lumière solaire en raison de sa large bande interdite 3.2eV « l'absorption de bande interdite de  $CeO_2$  est correspond avant 400nm entre 385nm et 400nm dans le domaine ultra-violet », ainsi le taux de recombinaison des paires électrons/trous qui est élevé (*D. Yin et al, 2016*).

On sait que la lumière UV ne compose que 3 à 5% du flux des photons atteignant la surface de la terre, tandis que, environ de 45% se situe dans le domaine de la lumière visible (*D.Channei et al, 2014*), à ce titre, des nombreux recherches sont consacrées à l'élargissement de gamme spectral d'absorption de  $CeO_2$  vers le domaine du visible soit par dopage avec les ions des métaux de transitions soit par couplage avec d'autres semi-conducteurs à bande interdite étroite, ce qui permet d'utiliser le rayonnement solaire comme source d'irradiation, un déplacement de l'absorption du  $CeO_2$  vers le visible s'accompagne avec l'apparition des niveaux énergétiques qui sont créés dans la bande interdite du semi-conducteur, des transitions électroniques à des longueurs d'ondes du domaine du visible ont donc lieu entre la bande de valence de semi-conducteur et ces niveaux (*M. HADDOU, 2010*).







**Figure I. 5:** Diagramme de diffraction des rayons-X de CeO<sub>2</sub> (*M. Chelliah et al, 2012*) et présentation des atomes Ce<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> dans la maille élémentaire (*Y. Jiraskova et al, 2019*)

## I.7.4 Réaction hétérogène de Fenton et de Photo-Fenton

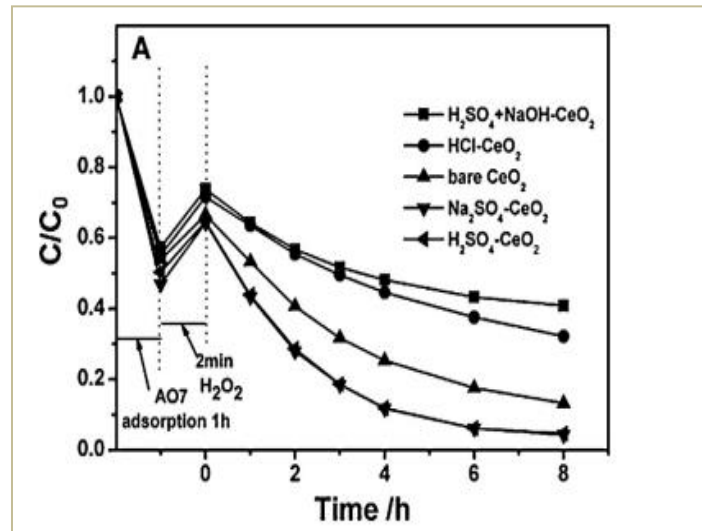
### I.7.4.1 Système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la photo-dégradation par CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En raison de sa large bande interdite, le CeO<sub>2</sub> a une forte absorption dans la région UV, tandis que celle dans la région visible est relativement faible, en générale il n'est pas susceptible d'exciter les électrons de bande de valence pour qu'ils transitent vers la bande de conduction des nanomatériaux CeO<sub>2</sub> par la lumière visible en raison de sa large bande interdite « 2.93 :3.2ev » de la transition O2p → Ce4f (*C. Zang et al, 2018*).

Dans le système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généralement la dégradation des molécules organiques sur la surface de CeO<sub>2</sub> est fortement contrôlée par l'adsorption de ces derniers sur CeO<sub>2</sub>. *Peng fei et al (2016)* ont montré qu'il existe une relation directe entre l'adsorption et la dégradation des molécules organiques, les molécules faiblement adsorbées sur CeO<sub>2</sub> étaient à peine décomposées comme RhB, de ce fait, un système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne montre pas simplement les caractéristiques de la réaction de type Fenton, *Yongchuan Wang et al* ont montré que les espèces de peroxyde Ce<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> qui jouent un rôle important pour la dégradation des molécules organiques sont formés par la complexation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les sites Ce<sup>3+</sup> ont déjà existées sur la surface de CeO<sub>2</sub>, ces espèces de peroxyde sont chimiquement stables et ne peuvent dégrader les substances absorbées à la surface que par réarrangement intermoléculaire, de ce fait, on peut dire que la dégradation des matières organiques est une réaction de surface localisée plutôt qu'une réaction

d'attaque radicalaire dans le système  $\text{CeO}_2$  (Y. Wang et al, 2014 ; W. Cai et al, 2010).

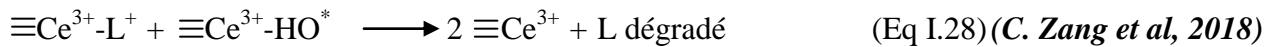
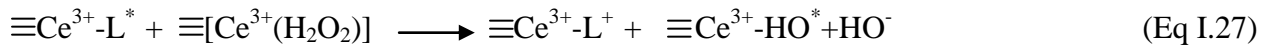
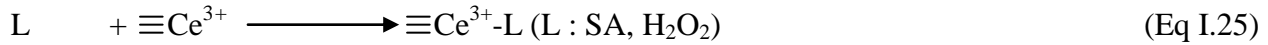
ce groupe de recherche *Yongchuan Wang et al* ont aussi montré que l'environnement acide que ce soit les sites acides de catalyseur « pré-sulfaté  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CeO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CeO}_2$  » ou l'acidité de la solution « pH acide » améliore l'adsorption ainsi que la réactivité catalytique de  $\text{CeO}_2$  en accélérant la décomposition de AO7, ils pensent que au pH neutre les espèces du peroxyde de surface en excès sur les sites  $\text{Ce}^{3+}$  sont relativement stables, cependant,  $\text{CeO}_2$  sulfaté ainsi dans les conditions acides, les espèces de peroxydes de surface se décomposent en radicaux hydroxyles  $\text{HO}^*$  par les étapes de transfert d'électrons intermoléculaires catalysé par un acide, et ce qui peut expliquer l'augmentation du taux de dégradation, ils ont même proposé un mécanisme de décomposition des espèces de peroxyde de surface en  $\text{HO}^*$  (Figure I.6)(Y. Wang et al, 2014).



**Figure I. 6:** La dégradation catalytique de AO7 par différents échantillons de  $\text{CeO}_2$ ,  $[\text{CeO}_2]=0.5\text{g/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\text{mM}$ ,  $[\text{AO7}]=35\text{mg/l}$  (Y. Wang et al, 2014)

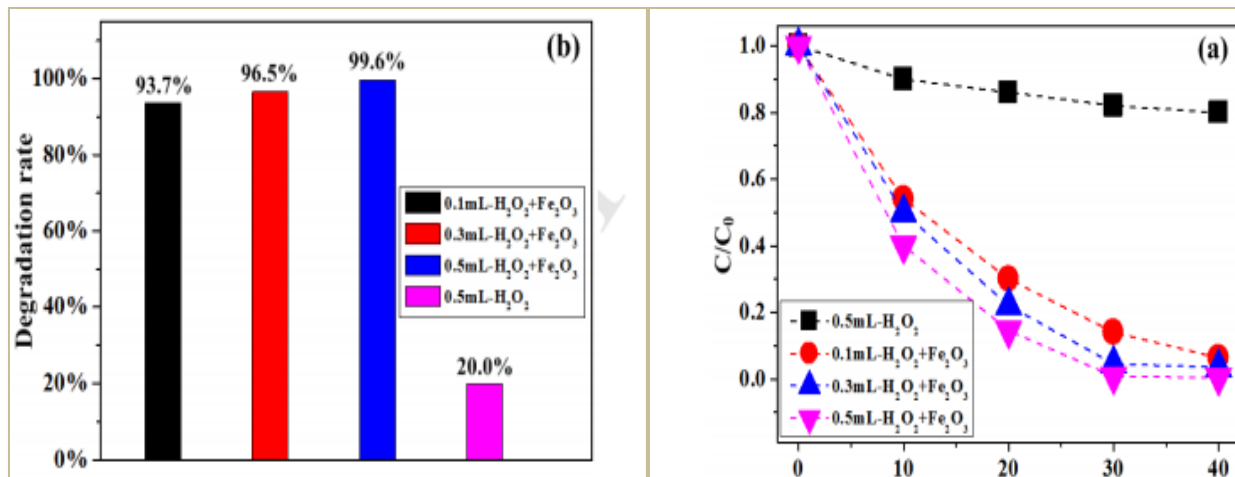
Il est connu que la bande d'absorption de  $\text{CeO}_2$  est située dans le domaine UV entre 380nm et 400nm, ça qui le rend inefficace en terme d'utilisation de la lumière visible, cependant les résultats de *Chengji Zang et al (2018)* montrent qu'il y a une augmentation du taux de dégradation de SA après l'introduction de la lumière visible  $\lambda > 420\text{nm}$ , ses résultats montrent clairement qu'il existe un décalage vers la région visible de la bande d'adsorption de  $\text{CeO}_2$  adsorbé SA et  $\text{CeO}_2$  adsorbé  $\text{H}_2\text{O}_2$  « 480nm », ce décalage s'accompagne avec diminution d'énergie de bande interdite de  $\text{CeO}_2$  ; et une augmentation de la réactivité catalytique de  $\text{CeO}_2$ , cette augmentation a été expliquée par *Wandong Cai et al* et *Yangchuan Wang et al* par la

décomposition des espèces de surface en radicaux hydroxyles sous irradiation visible (Eq I.24-27) (W. Cai et al, 2010).



#### I.7.4.2 La photo-dégradation par le système $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

L'un des catalyseurs les plus utilisés dans la photocatalyse hétérogène est le  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , qui est un semi-conducteur avec une bande interdite étroite 2.1 eV, le  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  peut être facilement excité et générer beaucoup d'électrons et des trous photo-excités sous irradiation visible, l'un des problèmes qui apparaît avec l'hématite est le taux de recombinaison des électrons/trous qui est élevé et qui se traduit par le faible taux de dégradation des polluants organiques en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Jinsong Lui et al a étudié la dégradation photo-catalytique des composés organiques par système  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , et les résultats ont montré que la dégradation de MB a été améliorée après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  « après 40min il y a une dégradation de 99.6% » (Figure I.7).

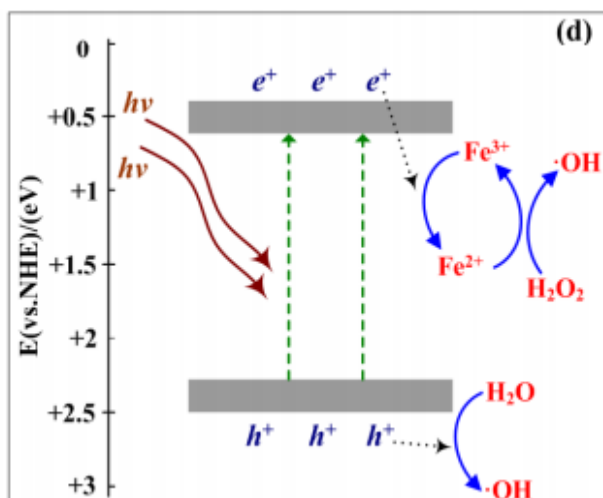
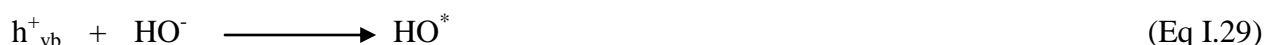


**Figure I. 7:** Schéma illustrant la photo-dégradation de MB en fonction du temps d'irradiation en présence et en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour l'échantillon  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

pour expliquer cette amélioration ce groupe de recherche a supposé que la recombinaison des



paires électrons/trous a été efficacement supprimée après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il ont aussi supposé que les trous photo-générés réagissent avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour réduire le radical  $\text{HO}^*$  pour oxyder les molécules de MB, et les électrons peuvent être piégés par  $\text{Fe}^{3+}$  pour former  $\text{Fe}^{2+}$  puis le réactifs de Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  peut oxyder les contaminants par la réaction Fenton, de cette façon la recombinaison électron/trou a été efficacement supprimée, ce qui entraîne une amélioration significative de propriété photo-catalytique (Eq I.28-31) (Figure I.8) (J. Lui et al, 2018).



**Figure I. 8:** Diagramme schématique de la séparation et le piégeage des paires électron-trou photo-excités dans le processus de photo-dégradation de MB assistée par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (J. Lui et al, 2018)

#### I.7.4.3 Système $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

L'application des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans le traitement des eaux usées en tant que des nano-catalyseurs de type Fenton hétérogène hautement efficace et stable a été démontré avec RhB dans le travail menée par *Fengxi Chen et al*, ses résultats montrent que les espèces réactives sont les radicaux  $\text{HO}^*$  qui se forment à la surface des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et qui conduisent à la décomposition de 98% de RhB après 2h à  $\text{pH}=6.4$ ,  $T^\circ=55\text{C}^\circ$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2]=40\text{mmol/l}$  (F. chen et al, 2016).

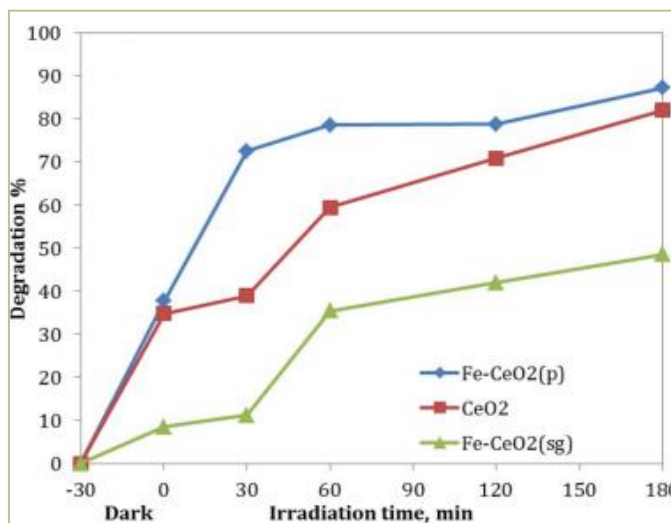
La photo-dégradation par les systèmes  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ne sont probablement pas

encore étudiés comme photo-catalyseurs pour la dégradation des composés organiques comme les colorants synthétiques.

#### I.7.4.4 Catalyseurs mixte à base d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>

Habituellement les processus photo-catalytiques, elles utilisent généralement des semi-conducteurs tel que TiO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> et ZnO comme catalyseur dans la région ultra-violet, l'oxyde de cérium est un autre semi-conducteur très efficace avec des propriétés fascinantes comme celles de TiO<sub>2</sub>, ce dernier est utilisé dans la région d'absorption de la lumière ultra-violet, malheureusement la lumière ultra-violet représente 3 à 5% de flux de photons, tandis que le visible constitue 45% de la lumière du soleil, pour cela, il est nécessaire de doper ou de coupler CeO<sub>2</sub> avec des matériaux à énergie de bande inférieure pour déplacer l'absorption de CeO<sub>2</sub> dans la plage visible.

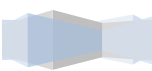
L'un des catalyseurs mixtes à base de CeO<sub>2</sub> les plus utilisés dans la dégradation des molécules organiques est le  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>, **Wael Aboutaleb et al (2019)** ont étudié la photo-dégradation de Rouge Congo par système  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(p) et un taux de dégradation de 87% est atteint après 3h (Figure I.9).



Echantillon	Energie de band de gap E <sub>g</sub> ev
15%Fe-CeO <sub>2</sub> (p)	2.1 ev
15%Fe-CeO <sub>2</sub> (sg)	3.1 ev
CeO <sub>2</sub>	2.82 ev

**Figure I. 9:** La photo-dégradation de Rouge Congo par 1g/l de différents catalyseurs, [RC]=25mg/l (**W. Aboutaleb et al, 2019**)

Un autre groupe de chercheur **D.Channei et al** ont déterminé expérimentalement que le dopage de CeO<sub>2</sub> par les ions de Fe<sup>+3</sup> diminue l'énergie de la bande interdite de CeO<sub>2</sub> et ont aussi



observé que lors du dopage un décalage vers le rouge dans la plage d'absorption de  $\text{CeO}_2$  aurait lieu « red shift ou décalage d'Einstein », ce décalage se traduit par la diminution de l'énergie de bande interdite [Tableau I.4], de plus un retardement a observé de la recombinaison  $e^-/h^+$ , cet retardement s'accompagne avec l'augmentation de la durée du vie de la séparation électron/trou ainsi que de l'activité catalytique, ce groupe de recherche ont proposé un mécanisme pour la réparation et le transfert des charges photo-générés sur la surface du catalyseur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  sous irradiation visible, ils ont supposé que l'électrons et les trous photo-générés peuvent être séparés et piégés par les  $\text{Fe}^{3+}$  sur la surface , ces derniers «  $\text{Fe}^{3+}$  » peuvent jouer un rôle d'un accepteur d'électrons en réagissant avec l'électrons de la bande de conduction et donnent les ions de  $\text{Fe}^{2+}$  et/ou avec les trous de la bande de valence en formant les ions de  $\text{Fe}^{4+}$  (Figure I.10). La présence des  $\text{Fe}^{3+}$  dans le catalyseur peut contribuer à la formation des niveaux énergétiques supplémentaire de  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans la bande interdite de  $\text{CeO}_2$  (D.Channei et al, 2014).

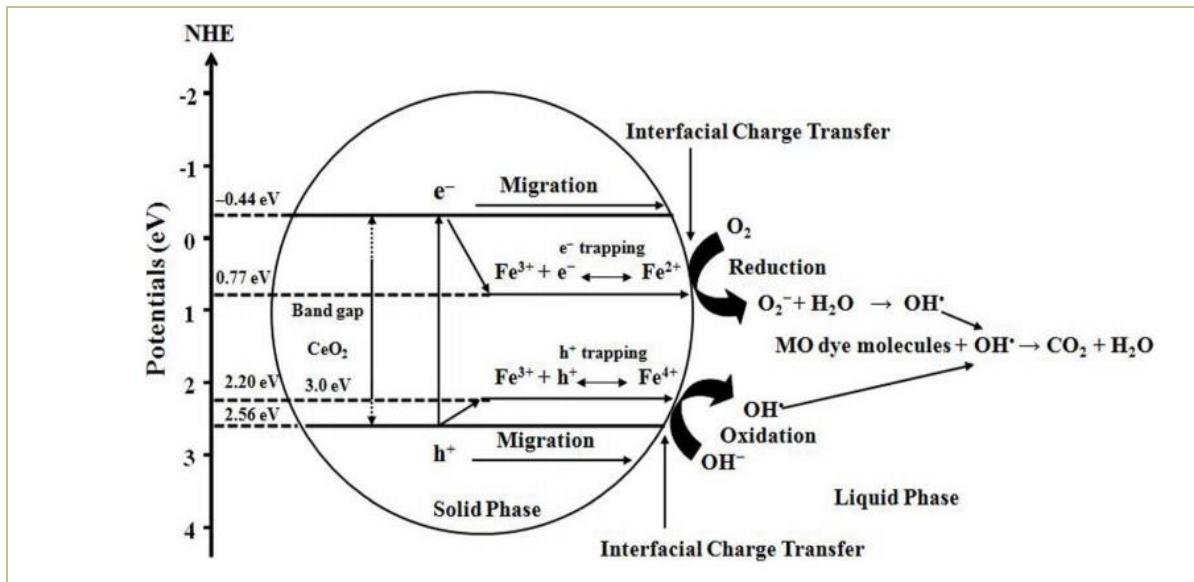
**Tableau I.4 :** Tableau représente la variation de l'énergie de gap de  $\text{CeO}_2$  en fonction du dopage de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (D.Channei et al, 2014)

Sommaire de l'énergie de bande interdite	
La concentration de $\text{Fe}^{2+}$ dopé (%mol)	Energie de bande interdite
0.0	3.00
0.50	2.90
1.00	2.85
1.50	2.65
2.00	2.35
5.00	2.15

Système  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  a déjà étudié pour la dégradation de phénol à l'obscurité, et un taux de dégradation de 100% est obtenu après 240min (P. Massa et al, 2008).

Le système de type Fenton  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et la photo-dégradation par  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  ne sont probablement pas encore étudiés, ces derniers peuvent être des bonnes alternatives dans la dégradation des molécules organiques toxique et le traitement des eaux usées.





**Figure I. 10:** Le mécanisme proposé pour la séparation et le transfert des charges photo-générées sur la surface de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  sous irradiation visible (*D.Channei et al, 2014*)

*Lejin Xu et al* ont étudié la dégradation de 4-CP par le système mixte  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , et un taux de dégradation de 100% est éteint après 60min à  $\text{pH}=3$ . Malgré son pouvoir catalytique qu'est très élevé, ce composite représente un problème majeur qui est la lixiviation des ions de fer  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le milieu réactionnel, ce phénomène caractérise probablement tous les catalyseurs à base d'oxyde de fer, ce groupe de recherche *Lejin Xu et al* ont étudié la lixiviation dans le cas de composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  et de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  seul et ils ont remarqué que l'apparition de  $\text{CeO}_2$  augmente la vitesse de la lixiviation, et malgré que la lixiviation augmente le taux de dégradation grâce à la réaction de Fenton homogène entre les ions de fer  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dissous dans la solution et  $\text{H}_2\text{O}_2$  et qui forme une source supplémentaire des radicaux  $\text{HO}^*$ , le catalyseur va subir à une dissolution et son pouvoir catalytique va diminuer fortement après sa première utilisation (*L. Xu et al, 2012*).

Donc des travaux supplémentaire sont nécessaire pour éviter la lixiviation des composants actifs de catalyseur, d'après *Fengxi chen et al* le  $\text{pH}$  acide généralement favorise la lixiviation des ions de fer dans le milieu réactionnel (*F. chen et al, 2016*). Le couplage de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  avec une source d'irradiation va effectivement accélérer le taux de dégradation en diminuant le temps de la réaction.



## Références bibliographiques

### A

Ali Ozcan et al, Removal of propharm from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism, *Chemosphere*. 73.2008.737-744

Arjunan Babuponnusami et al. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, Electro-Fenton, Sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*.183.2010.1-9.

Arjunan Babuponnusami et al. Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods. *Clean-Soil, Air, Water*, 2011, vol 39(2), 142-147.

AYACHI Ahmed Abbelhakim. *Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour les applications photocatalytique solaire: Cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha*. Thèse de doctorat : Université Constantine –des frères Mantouri, 2015, 118p.

A.K. Roy Choudhry. *Textile preparation and dyeing*, Science Publishers, 834p, ISBN: 1578084040, 9781578084043.

### B

Barbusinski Krzysztof. Fenton reaction controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering*. 2009, Vol 16(3), 348-358.

Bouasla Chafia et al. Degradation of methyl Violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 2007, Vol 73, 305-310.

Boukrika Hassna et al. *Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène*, Thèse de Master : Université de jijel-Mohammed Seddik Benyahia , 2019, 68p.

### C

Chandrakant R. Holkar et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 2016, vol 182, 351-366.

Chengjie Zang et al. Adsorption depended Fenton-like reaction Kinetics in CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system for salicylic acid degradation. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect* , 2018.

### D

D, Chennei et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by CeO<sub>2</sub> and Fe-Doped CeO<sub>2</sub> films under visible light irradiation, *Nature: Scientific Reports*, 2014.

Dongguang Yin et al. Great enhanced photocatalytic of semiconductor CeO<sub>2</sub> by integrating with up-conversion nanocrystal and graphene, *RSC Advances*, 2016.

### E

Eric Brillas et al. Electro-Fenton process and related Electro-chemical technology based on Fenton's reaction chemistry, *Chem-Rev*, 2009, vol 109, 6570-6631.

### F



Fengxi Chen et al. Ionothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, Vol 11

Flavien Dovonou. Pollution physico-chimique et bactériologique d'un écosystème aquatique et ses risques ecotoxicologique : Cas du lac NOKOU au sud Benin, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2011, vol 5(4), 1590-1602.

Fouad El Daisty et al. Complex susceptibility analysis of magneto-fluids: Optical band gap and surface studies on the nano-magnetite-based particles, *Current Opinion in Solid State and Materials Sciences*, vol 13, 2009, 208.

## G

Geert Potters. *Marine Pollution*, 1<sup>o</sup> ed, Bookboon, 2013, 213p, ISBN: 978-87-403-0540-1.

GERALD Booth et al, Dyes general survey Ullman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, vol 11, 676-729.

## H

HASSAN A.Alshamsi et al, Synthesis characterization and photocatalysis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for degradation of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P., *Asian Journal of Chemistry*, 2018, vol 30 (2), 273-279.

HELLALI Sihem. *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumières naturel ou artificielle (UV-A/UV-B)*, Thèse de doctorat : Université de Lyon 1-CLAUDE BERNARD, 2012.200p.

Houeida ISSA HAMOUD. *Réactivité de catalyseurs à base de Cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/Photo-Fenton*, Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2015, 281p.

H.El Chandour et al. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Int.J. Electrochem.Sci*, 2012, vol 7,5734-5745.

H. B. Manssour et al. La colorante textile source de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science*, 2010, vol 24(3), 209-238.

H. GUESSOUM et al. Pollution biologique des eaux phréatiques de la région de GHARDAIA (Cas de Sebseb), *Journal of Advanced Research in Science and Technology*, 246-254.

## I

Iordache Iona et al. Comparison of Fenton and sono-Fenton desphenol A degradation, *Journal of Hazardous Materials*,2007, vol 142, 559-563.

Ipek Gulkaya et al. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water, *Journal of Hazardous Materials B*.2006, vol 136, 763-769.

## J

JIANG, Chen.Chun et al. Progress and prospect in electro-Fenton process for waste water treatment. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 2007, vol 8 (7), 1118-1125.

Jinsong Liu et al. Photo-Fenton reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enhanced photocatalytic activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by a simple decomposition route, *Journal of Alloys and Compounds*.2018.

Jun, Maekawa et al. Fenton Cu<sup>2+</sup> system for phenol mineralization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 1275-1280.

J. Saien et al. Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> for rapid dye destruction in aqueous media. *Desalination*, 2011, vol 279, 298-305.

## L

Lamri NAIDJA. *Elimination du colorant orange 2 en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption*, Thèse de magister : Université du constantine- des frères Mentouri, 2010, 122p.

Lejin Xu et al. Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chloro phenol, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol 46, 10145-10153.

L, Gomathi Devi et al. Photo-Fenton and photo-Fenton like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: influence of oxidation states of irons. *Chemical Papers*, 2010, vol 64(3), 378-385.

## M

MANAA, Zoubir. *Elimination des composés pharmaceutiques par photo-Fenton hétérogène (Geotite et argile synthétique)*, Thèse de master : Université Sétif -1- de FARHAT ABBAS, 2015,149p.

MANAHAN.S.E. *Environnement Chemistry*, 6 ed°, Lewis Publishing, 1994.811p.

Marco, Panza et al. Degradation of Picloran by electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol 153, 718-727.

Menana, HADDOU. *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : Procédé Fenton. Photo-Fenton et photocatalyse*, Thèse de doctorat : Université de TOULOUSE, 2010, 196p.

Mohamed M, Rahman et al. Semiconductor  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite, Fabrication electrode for sensitive detection of phenolic pollutants, *Chem. Pub Socceurope*, 2018, vol 3, 12196-12174.

Muruganatham Chelliah et al. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by Hydroxyde mediated approach, *Journal of Applied Sciences*, 2012, vol 12, 1734-1737.

M, Muruganandham et al. Discoloration of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dye and Pigments*, 2004, vol 63, 315-321.

## N

Nadia A. Youssef et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol 29, 317-321.

Nadia, Madou. *Synthèse et caractérisation d'oxyde par précipitation des sels précurseurs*, Thèse de Doctorat : Université de Biskra- Mohamed Khider, 2017, 132p.

Namur. *Teinture Précieuses de la méditerranée*, France.Encyclopedia Universal, 2016, ISBN :

9782341010672

NOUR, BOUANIBA. *Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo-catalytique des polluants organiques en solution aqueuse*, Thèse de master : Université de Constantine–des frères Mentouri, 2009, 98p.

NAIT MERZOUG, Nesrin. *Application des tiges DTES dans l'adsorption des polluants organiques*, Thèse de master : Université de Souk-Ahras-MCM, 2014, 60p.

N, Modrishahla et al. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dye and Pigments*, 2007, vol 73, 305-310.

## **P**

PAN Zhenyan et al. Nano-structured maghémite supported silver catalysts for system epoxidation, *Chem J Catal*, 2010, vol 32, 428-435.

Paola Massa et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solution over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst systems, *Catalysts Communication*, 2008, vol 9, 1533-1538.

Parg V. Influence of Li doping on humidity response of maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-powder synthesized at room temperature, *Ceramics International*, 2013, vol 39, 8153-8158.

Peng fei et al, Ce<sup>3+</sup> centric organic pollutant elimination by CeO<sub>2</sub> interpresance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chem cat chin*, 2016, vol 2, 1532-1554.

P.K.GEOL. *Water Pollution. causes. Effects and control*. New Age International Publishers, 2011, 418p. ISBN-13: 978-8122418392

## **R**

RADJI, Ghania. *Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son Oxyde : Application en catalyse*, Thèse de master : Université d'Oran-Mohamed Boudiaf , 2015, 136p.

## **S**

Santiago Esplugas et al. Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. *Water Research*, 2002, vol 36, 1034-1042.

Shun Osaka et al. Unperdicated surface termination of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) film grow by mist chemical vapor deposition, *Surface Science*, 2017, vol 660, 9-15.

Soo Myungkim and Alfonso Vogelphol. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Technology*, 1998, vol 21(2).

S, Salaman Ashraf et al. Degradation of methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dye and Pigments*, 2006, vol 69, 74-78.

## **T**

Tim Robinson et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technology with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 2001, vol 77, 247-255.

## **W**

Wandong Cai et al. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with Fe<sup>3+</sup> doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol 101, 160-168.

Weal A, Aboutaleb. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposite synthesis method on the Congo red dye photo-degradation under visible light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol 236.

W-H.GLAZ. Drinking water treatment with Ozone, *Environmental Science and Technology*, 1987, vol 21, 224-230.

## Y

Yan Wang et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange, *Catalysis Today*, 2015, vol 6.

Yassin El Mendili. *Etude de propriété structurale et magnétique et nanoparticules de maghémite disperses dans une matrice de silice*. Thèse de doctorat : Université de Maien, 2011, 183p.

Yong chuan Wang et al. Improving the catalytic activity of CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system by sulfation pretreatment of CeO<sub>2</sub>, *Journal of Molecule Catalysis A: Chemical*, 2014, vol 381, 38-45.

Yusuf Yavuz et al. Phenol Removal through chemical oxidation using Fenton reagent. *Chem.Eng.Technol*, 2007, vol 30 (5), 583-586.

Yvonna Jiraskove et al. Effect of iron impurities on magnetic properties of nanosized CeO<sub>2</sub> and Ce-based compounds, *Metals*, 2019, vol 9(222).

## Z

Zainuri Mochamed. Hematite from natural iron stones as microwave absorbing materials on X-band frequency ranges, *Materials Science and Engineering*, 2017, vol 196.

# *Chapitre II*

## *Matériels et méthodes*

## *Chapitre II*

### *Matériels et méthodes*

**A** *vant-propos* : L'utilisation de nombreuses méthodes de caractérisation est nécessaire pour déterminer le caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés par différents méthodes de synthèses, dans ce chapitre nous allons présenter les différentes méthodes de caractérisations des catalyseurs en phase solide, à savoir ; EDX, DRX, MEB, BET....., ainsi que le choix des réactifs et de la molécule à dégrader qui est utilisée dans notre étude comme une molécule modelé.

*“If you want to have good ideas, you must have many ideas”*

*Linus Carl Pauling*



## II.1 Méthode de synthèse

### II.1.1 Introduction

Il y a plusieurs méthodes d'élaborations des matériaux, elles diffèrent entre elles ; de par le milieu sec ou humide, les conditions expérimentales « T°, P, pH... » et la mise en forme souhaitée, on a orienté il y a longtemps vers la chimie douce « ou voie humide » à cause de ses avantages imposés sur la voie sèche « méthode conventionnel, réaction solide-solide », celle-ci implique des réactions à haute température, et elle consomme beaucoup d'énergie et ainsi elle diminue la surface spécifique des matériaux en poudre destinées à la catalyse, sans oublier les inconvénients issus des procédés de préparations des poudres « broyage, pastillage », ces derniers influent de plus sur l'obtention de la stoechiométrie.

Parmi les méthodes les plus utilisés pour l'élaboration des catalyseurs, on cite : sol-gel, co-précipitation, imprégnation et hydrothermale. L'avantage que ces méthodes contribuent, qui elles effectuent dans des conditions dites de la chimie douce à T° notamment base à celle de voie sèche.

### II.1.2 Synthèse par sol-gel

Le mot sol-gel constitue par deux sous mots, le sol qui est une suspension colloïdale, il est défini aussi comme une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide, et le gel est l'évolution de sol par le baie de la réaction chimique de condensation dans un réseau visqueux « gel », cette formation de gel nécessite un agent de gélification.

La méthode de synthèse des catalyseurs par sol-gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique, les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus. Cette méthode est caractérisée par la pureté chimique des matériaux obtenus « poudre fine » qui est la propriété principale de son utilisation, ainsi que sa simplicité, sa rapidité et sa facilité.

La synthèse par voie sol-gel se fait par deux méthodes :

#### II.1.2.1 Méthode citrate

La méthode citrate est une méthode de synthèse issue de la méthode complexe de la chimie



douce, c'est la réalisation d'une complexation d'un cation métallique  $M^+$  par l'acide citrique  $C_6H_8O_7$  par la formation d'une liaison de coordination très stable entre le cation métallique et le doublé électronique d'oxygène de carbone alpha de l'acide citrique (Figure II.1).

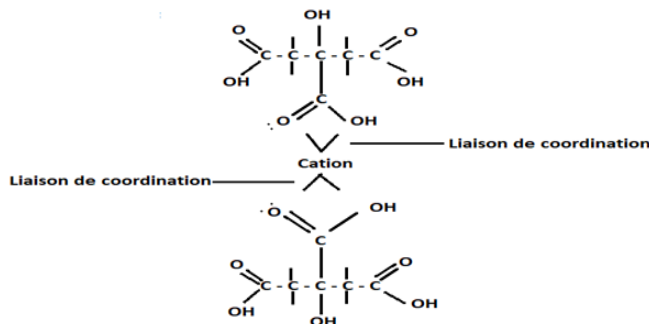


Figure II. 1: Schéma illustrant de complexation d'un cation métallique par l'acide citrique

### II.1.2.2 Méthode PECHINI

Cette méthode basée sur l'aptitude de certain acide « acide citrique, EDTA » à former des chélates avec des ions métalliques, c.-à-d. la formation de complexe par chélation des ions métalliques à l'aide d'acide carboxylique « l'acide citrique est le plus utilisé en raison de sa stabilité » (Figure II.2), deuxièmement , la formation d'une polymérisation par poly-estérification en ajoutant un polyol tel que polyéthylène glycol « éthan1-2édiol » qui donne une homogénéisation parfaite et permet de former un ester avec complexe citrique, troisièmement, un séchage du solvant va favoriser l'apparition d'une résine solide riche en ions métalliques, finalement, une calcination de la résine va éliminer les composés organiques et permet la cristallisation de notre oxyde (AYACHI Ahmed Abdekhakim, 2015).

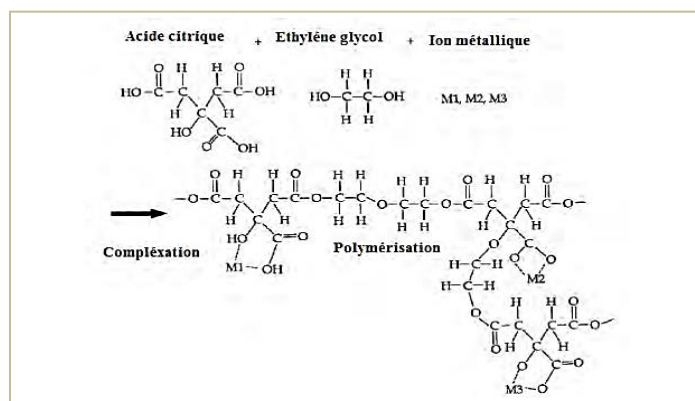


Figure II. 2: Illustration schématique montrant le processus de PECHINI (AYACHI Ahmed Abdelhakim, 2015)



#### II.1.2.2.1 La modification de la méthode de PECHINI

L'intérêt de la modification de la méthode PECHINI est d'augmenter le degré de chélation des ions métalliques dans la solution, pour cela l'agent chélateur EDTA est utilisé à la place de l'acide citrique à cause de son pouvoir de chélation assez important « Pka élevé ».

#### II.1.3 Synthèse par co-précipitation

Est l'une des méthodes de synthèse des catalyseurs les plus courantes, plus particulièrement, c'est l'une des voies de synthèse en chimie douce, en effet le principe de synthèse est simple et facile à mettre en œuvre, on parle de la co-précipitation lorsque il y a au moins deux précurseurs métalliques « généralement des nitrates » sont précipités dans un milieu basique « NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH », les cations vont précipiter à partir de  $\text{pH} > 7$  pour donner des hydroxydes (*I. MOOG, 2009*), après la filtration le précipité va subir à un lavage destiné à enlever les impuretés organiques, puis les produits obtenus vont être séchés pour évaporer le solvant et broyés afin de diminuer la tailles des grains de produits, finalement, le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase oxydée.

La synthèse par la méthode co-précipitation représente certains avantages comme :

- Haute pureté des produits
- Contrôle de la morphologie de produits
- Nécessitant pas de solvant organique

Malgré ces avantages, la méthode de co-précipitation a montrée quelques limites d'utilisation, et la contrainte majeure est la dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH et qui rend très difficile l'obtention d'une stoechiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de synthèse (*N. Madou, 2017*).

#### II.1.4 Synthèse par imprégnation

Cette méthode est utilisée pour la préparation d'oxydes finement dispersés, elle consiste à imprégner une solution contenant les précurseurs dans les pores d'un support peut être de



différent nature « HDL, Zéolite, Charbon actif,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ... » (*I. MOOG, 2009*).

Le choix du support est une étape très importante et le support choisi doit avoir une grande surface spécifique, une dispersion des pores adéquate, une bonne propriété mécanique, un faible cout, une bonne régénération, une neutralité chimique et une stabilité dans les conditions de la réaction.

La méthode d'imprégnation est constituée de trois étapes :

- Imprégnation du support par précurseurs métalliques dissous dans un solvant
- Le séchage de solide imprégné
- La calcination et l'activité (*S. Desportes, 2004*).

## II.2 Techniques de caractérisation

### II.2.1 Analyse thermique

Toute technique de mesure où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température, les principales techniques sont :

#### II.2.1.1 Analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique différentielle ATD est une méthode qu'on utilise pour déterminer les températures correspondantes à des modifications dans le matériau, elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et un référence (corps chimiquement inerte) en fonction du temps et de ces température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, de ce fait, on peut tracer un spectre où les transitions de phase se présentent sous forme des pics endothermiques, par contre , la cristallisation, l'oxydation et certaine décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est généralement associée à une analyse thermogravimétrique ATG, qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la  $T^\circ$  de traitement thermique, cette variation de masse peut être une perte de masse « émission de vapeur  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  », ou gaine de masse.



### II.2.1.2 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle DSC ou analyse enthalpique est une technique basée sur la détermination de la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une augmentation de température, généralement cette technique est utilisée comme une technique complémentaire de l'analyse thermique différentielle, cette dernière ATD convient pour déterminer les températures caractéristiques tandis que la calorimétrie différentielle permet en plus la détermination des valeurs calorifiques telle que ; la chaleur de fusion ou la chaleur de cristallisation (*H. ALLAL, 2010*).

Dans notre étude l'utilisation de ces techniques est nécessaire afin de déterminer les conditions de calcination optimales (Température de calcination et la vitesse de chauffage).

### II.2.2 La diffraction des Rayon X

La diffraction des rayons X ou DRX « *XRD* *abréviation anglais X-ray diffraction* » est une puissante technique sans effet destructeur destinée à caractériser les matériaux cristallins, elle donne des informations sur la structure cristalline des matériaux et d'autres paramètres structurales comme ; la phase cristalline, groupe d'espace, les paramètres de maille....

De plus il est possible d'estimer la taille des cristallites « monocristaux élémentaires » (L) à partir la longueur d'onde à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM), en utilisant l'équation de Scherrer ([Eq II.1](#)), la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées.

$$L = 0.89 \times \lambda / \text{FWHM} \times \cos\theta \quad (\text{Eq II.1})$$

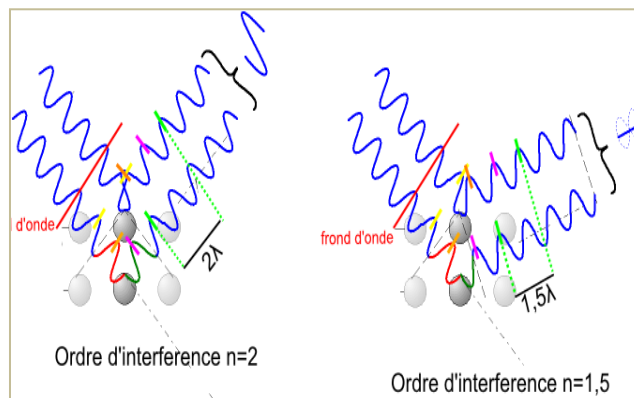
FWHM : la longueur mi-hauteur (2w), elle est la différence  $\Delta(2\theta)$  entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée égale la moitié de l'intensité maximale (*H. MELLAKH, 2014*).

#### II.2.2.1 Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique (Rayon X) avec le milieu périodique de la matière cristalline, lorsque un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde entre 0.1nm et 10nm est rayonné sur un matériau cristallin, avec une angle d'incidence  $\theta$ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal vont se comporter



comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction (Figure II.3), ce dernier conduit à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace, ce signal (Rayons X diffractés) est collecté par le détecteur et puis tracé sous forme d'une courbe « diffractogramme » qui représente des pics à des angles bien spécifiques qui caractérisent les différentes phases cristallines, l'intensité de pics est dépendante seulement des contributions des plans, l'intensité sera non-nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase « interférence constructive », c.-à-d., si la loi de Bragg est respectée (Eq II.2) (Figure II.1).



**Figure II. 3:** Schéma illustrant la loi de Bragg et les interférences constructives et destructives des ondes diffractées

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad (\text{Eq II.2})$$

$n$ : l'ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

$\theta$ : Angle de diffraction

$d$  : la distance interréticulaire c.-à-d. la distance entre deux plans cristallographiques

le diffractogramme de rayons X est obtenu à partir des données collectées par un détecteur pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme des pics de diffraction, une phase cristalline donnée génère des pics des diffractions toujours dans les mêmes directions « c.-à-d. à des  $\theta_{hkl}$  et  $d_{hkl}$  bien spécifique », constituant une véritable signature qui permet son identification, les pics de diffraction peuvent ensuite être identifier en comparant avec les fichiers des composés références dans la base des données ASTM ou JCPDS (*Mounir Salhi, 2015*).

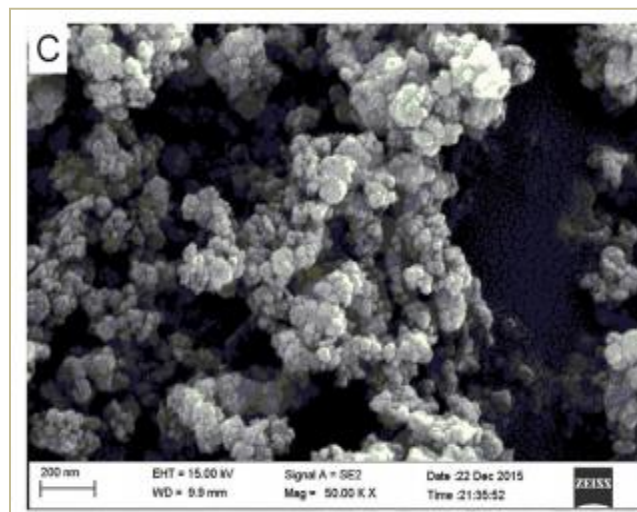
### II.2.2.2 Conditions expérimentales

Les diffractogrammes sont enregistrés sur le diffractomètre, l'échantillon est posé en position horizontale sur un porte d'échantillon, les bras de source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Les diffractogramme sont enregistrés entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  en  $\theta$ .

Généralement le but de cette méthode est d'assurer la formation de la phase attendue avec la structure cristallographique correspondante, cependant ,dans le cas des oxydes mixte « supporté », la détection des phase actif à faible proportion est difficile, aussi il y a le problème de l'enchevêtrement des pics, pour cela on s'intéresse vers d'autre méthodes de caractérisations comme EDX, qui nous permet de déterminer les compositions chimiques et structurales des oxydes mixtes (section **II.2.3.2**).

### II.2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB ou scanning electron microscopy SEM est une technique d'observation de la topographie de surface, elle apport des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi la taille et la forme des grains ([Figure II.4](#)).



**Figure II. 4:** Image MEB de catalyseur  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*G. Gan et al, 2017*)

#### II.2.3.1 Principe

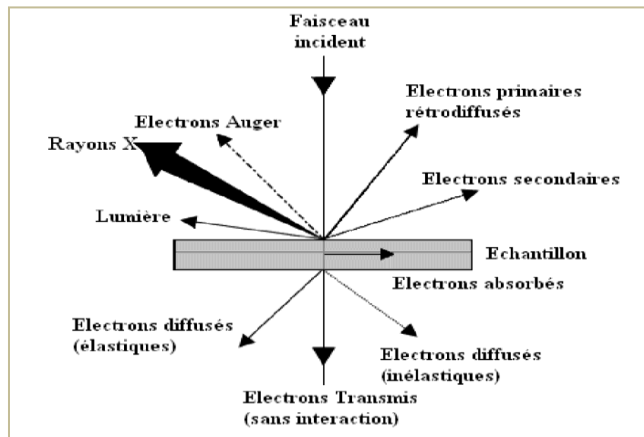
Cette technique consiste à détecter les électrons provenant de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie  $E^\circ$  sur la surface d'un échantillon conducteur ou minéralisé ([Figure II.5](#)), ce



phénomène produit plusieurs particules les plus utilisés en microscopie électronique à balayage sont (M. PAYET.2011) :

a- *Electrons secondaires* :

Sont des électrons initialement liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident, ces électrons servent en imagerie pour donner des informations sur la topographie de la surface d'un échantillon à une profondeur de 10nm, ce mode d'électrons permet d'obtenir des images et renseigner sur la taille des grains.



**Figure II. 5:** Les particules émises lors de l'interaction électron-matière (AYACHI Ahmed Abdelhakim, 2015)

b- *Electrons rétrodiffusés* :

Sont des électrons produits par interaction entre les électrons primaires et noyaux des atomes, ils ont une énergie élevée et ils sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur, ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en contraste chimique, les éléments lourds apparaissent plus claire et les plus légers apparaissent plus sombre, cela permet de repérer la répartition de différentes phases dans le matériau composite (M. Sahli.2015).

c- *Rayon X* :

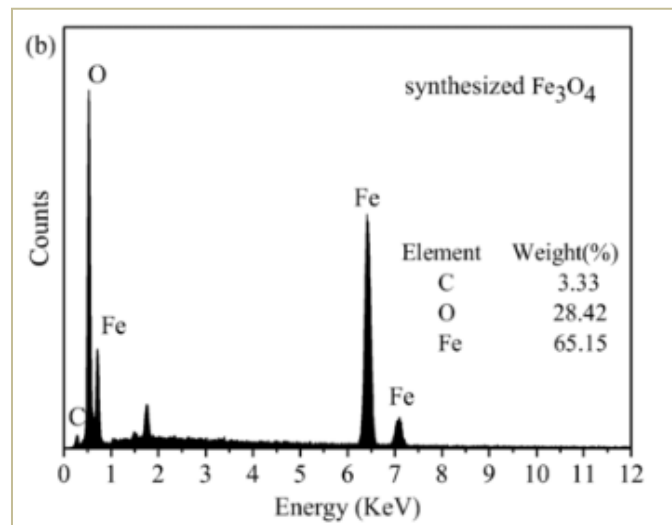
Généralement émis par la désexcitation du courtage électronique des atomes, l'usage des rayons X dans la microscopie est généralement relié avec l'apparition de microanalyse EDX.



### II.2.3.2 Analyse élémentaire EDX

Energie dispersive X-Ray spectrometry ou la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X, est une technique consiste à déterminer la composition chimique en masse présente dans l'échantillon via le signal des rayons X, généralement à l'aide d'un détecteur couplé au système du MEB, ce détecteur permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électrons primaires et de calculer leurs énergies, il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse l'énergie des photons et en ordonné le nombre des photons reçus (Figure II.6).

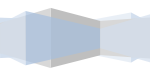
L'interprétation des spectres est facilité par une base de donnée qui contient pour chaque élément l'énergie et l'intensité des raies qu'il produit, il est possible de faire apparaître pour chaque énergie du spectre la listes des éléments qui possèdent une raie dans ce domaine énergétique, il est aussi possible pour chaque éléments de faire apparaître sur le spectre un diagramme en bâtons qui représente la position énergétique et l'intensité des raies de cet élément.



**Figure II. 6:** Type d'histogramme obtenu par la microanalyse EDX dans le cas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Xin Wu et al, 2018)

#### II.2.3.2.1 Limites d'utilisation

- les éléments en quantité inférieure à environ 0.2% en masse ne pourront pas être détectés.
- les éléments H, Li, Be ne pourront jamais être détectés car ces éléments sont émis des électrons à faible énergie.
- la microanalyse EDX ne permet pas de déterminer l'arrangement des atomes, à titre



d'exemple, pour qu'un histogramme contenant l'oxygène et le fer, on ne pourra pas savoir s'il s'agit de FeO, de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## II.2.4 Calcul de la surface spécifique

La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les poudres nanostructurées, quel que soit le domaine d'application : catalyse, adsorption par charbon actif.....etc.

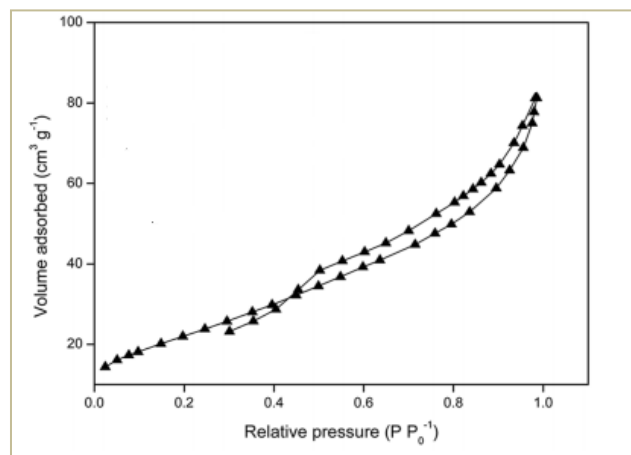
### II.2.4.1 Principe

La détermination de la surface spécifique est généralement basée sur le principe d'adsorption de gaz N<sub>2</sub> à basse température « T°=77K correspond à la température d'ébullition de l'azote », suivant la méthode de BET (Eq II.3), cette méthode permet de déterminer le volume V<sub>m</sub> nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche par les molécules N<sub>2</sub>.

$$\frac{P}{V(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P^{\circ}} \quad (\text{Eq II.3})$$

Où P est la pression de gaz, P° la pression de vapeur saturante, V le volume de gaz adsorbé en m<sup>3</sup>, V<sub>m</sub> le volume de la monocouche et C la constante de BET.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé de manière expérimentale (Figure II.7), et à l'aide de l'équation de BET on détermine le volume V<sub>m</sub> adsorbé en monocouche en traçant la droite (P/P°)/V(1-P/P°) en fonction de P/P°.



**Figure II. 7:** Isotherme d'adsorption-désorption pour CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (L. Xu et al, 2012)



Une fois  $V_m$  est connu la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par les équations (Eq II.4 ; II.5 ; II.6) :

$$S = n \times a_m \quad (\text{Eq II.4})$$

$$S = N_A \times \frac{V_m}{22400} a_m \quad (\text{Eq II.5})$$

$$S_m = S/m \quad (\text{Eq II.6})$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $n$  le nombre des molécules de gaz adsorbé en monocouche,  $S_m$  la surface spécifique  $m^2/g$ ,  $m$  la masse de l'échantillon et  $a_m$  est la surface d'une molécule de gaz adsorbé.

#### II.2.4.2 Conditions expérimentales

Les mesures ont été généralement réalisés au moyen d'un analyseur par adsorption d'azote, les échantillons ont été dégazés sous vide à une température élevée afin d'éliminer toutes les espèces potentiellement adsorbés à leurs surface tel que le ;  $CO_2$ ,  $H_2O$  et les différents composés organiques.

### II.2.5 La spectroscopie vibrationnelle d'absorption IR et de diffusion Raman

#### II.2.5.1 Spectroscopie d'absorption IRTF à transformée de Fourier

Est un type de spectroscopie d'absorption, cette technique est généralement utilisée afin d'identifier les fonctions des molécules présentes dans l'échantillon, ainsi que les molécules éliminées par le processus de calcination, l'identification se fait à partir un spectre qui représente des pics caractérisent chaque type de liaison chimique en utilisant des tables de corrélations qui sont largement présents dans la littérature.

##### II.2.5.1.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'association d'une fréquence de vibration à un groupe moléculaire particulière ( $C=O$ ,  $CH_2\dots$ ), la technique consiste à envoyer un faisceau de radiation infrarouge sur l'échantillon à analyser, et puis enregistrer l'énergie IR transmise en fonction de la fréquence de radiation incidente (*A. Ballandras, 2011*). Cette méthode permet via l'absorption de vibrations caractéristiques chaque type de liaison chimique et de déterminer la présence de certaine fonction chimique présente dans la matière (*M.*



*GUEYE, 2016).*

### II.2.5.1.2 Conditions expérimentales

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquences 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ , le domaine d'infrarouge 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules organiques.

### II.2.5.2 Spectroscopie Raman

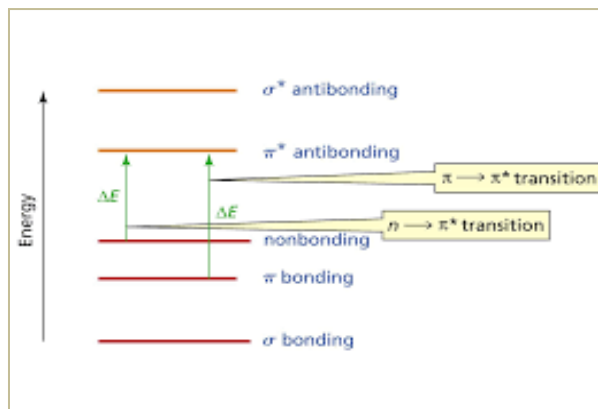
La spectroscopie Raman est une technique optique d'analyse physico-chimique non destructive complémentaire à la spectroscopie IR, il s'agit d'une spectroscopie vibrationnelle « toute comme la spectroscopie IR » repose sur un phénomène de diffusion inélastique de la lumière « interaction de lumière-matière avec changement de l'énergie ou effet Raman », en collectant la lumière diffusée par l'échantillon on obtiendra le spectre Raman qui nous renseigne sur la composition moléculaire et la structure chimique d'un matériau, dans la spectroscopie Raman les raies observés sont plus fines, plus précis que en IR, ainsi que les molécules diatomiques symétriques ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ...) n'adsorbent pas l'infrarouge, par contre, ces molécules elles ont un spectre Raman.

La spectroscopie Raman représente des avantages par rapport la spectroscopie IR, elle peut détecter les bandes de vibration qui n'apparaissent pas dans IR, comme l'exemple de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  « éthylène », où la bande d'absorption pour la vibration de valence de double liaison  $\text{C}=\text{C}$  n'apparaît pas dans IR, au contraire, dans Raman cette vibration apparaît fortement.

### II.2.6 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie qui met en jeu des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises dans le domaine de visible et ultra-violet, 400-800nm et 100-400nm respectivement, cette méthode repose sur l'absorption de la lumière par les groupements chromophores des molécules du colorants, cette absorption traduit par le passage des électrons d'un niveau énergétique de repos à un niveau énergétique excité (Figure II.8) « en spectrométrie UV-visible, seul les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  sont disponibles ».





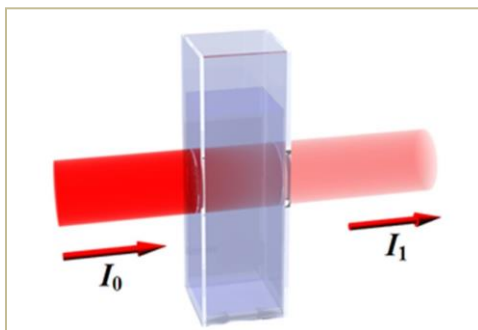
**Figure II. 8:** Les transitions électroniques disponibles en spectroscopie UV-visible

L'analyse par spectroscopie ultraviolet-visible est nécessaire pour la caractérisation des produits initiaux et finaux dans notre étude, cette technique a été réalisée au sein de laboratoire d'MPCA d'université de Jijel à l'aide d'un spectromètre UV-1601-SHIMADZU.

### II.2.6.1 Principe et conditions d'utilisations

Le principe de la méthode consiste à générer à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette un faisceau lumineux monochromatique dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur, puis la lumière monochromatique incidente ( $I_0$ ) traverse une cuve contenant le colorant, reposant sur la particularité de certaines molécules à absorber les photons à des longueurs d'ondes spécifiques, l'appareil va mesurer l'intensité ( $I$ ) de la lumière transmise (Figure II.9), et la valeur affichée par le spectromètre sera l'absorbance à la longueur d'onde étudié (S. HAMRI, 2013).

La longueur d'onde maximale de colorant qu'on a utilisé dans notre étude est obtenue par balayage entre 300-700nm.



**Figure II. 9:** Schéma illustrant l'absorption de faisceau lumineux par la solution dans la cuve

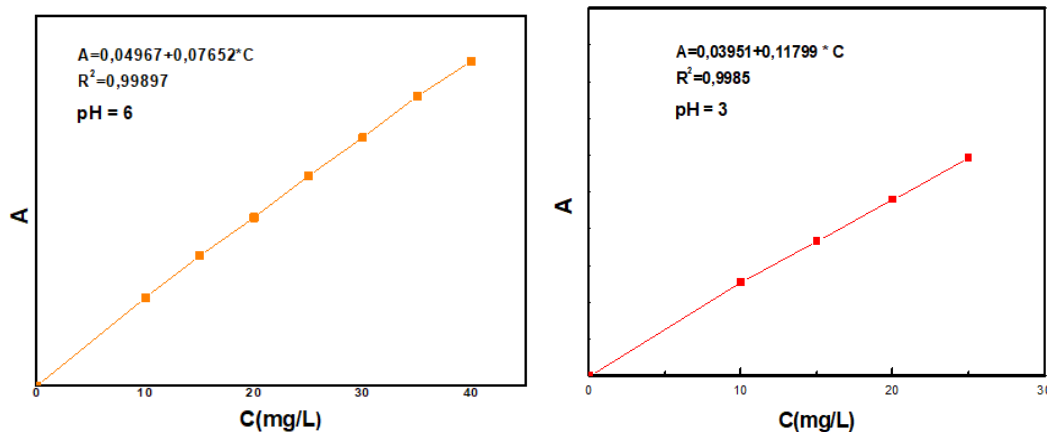


### II.2.6.2 La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de la cuve. La spectrophotométrie UV-visible peut être donc utilisée pour déterminer cette concentration, cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration (Figure II.10), soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu (Eq II.7).

$$A_{\lambda} = -\log_{10} (I/I_0) = \epsilon l C \quad (\text{Eq II.7})$$

Où  $I/I_0$  est la transmittance de la solution,  $A_{\lambda}$  l'absorbance à une longueur d'onde définie  $\lambda$ ,  $\epsilon$  coefficient d'extinction molaire en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $l$  la longueur de trajet optique (trajet de la cuve) en cm et  $C$  la concentration molaire de la solution mol/l.



**Figure II. 10:** La courbe d'étalonnage de méthyle orange à pH acide et neutre

Cette relation n'est utilisable que dans certaines conditions :

- lumière monochromatique
- concentration pas trop élevée « dans notre étude inférieure à 0.1527mM à pH neutre et inférieure à 0.0982mM au pH acide »



- la substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident.

## II.2.7 Etude de méthyle orange par la spectroscopie UV-visible

### II.2.7.1 Méthyle orange MO

Le méthyle orange est un colorant anionique de famille des colorants azoïques, ces derniers sont largement utilisés dans l'industrie textile, l'impression et la recherche scientifique. D'après *D.Channei et al (2014)* 15% des colorants utilisés sont libérés sans traitement, et le MO est l'un de ces colorants, le MO peut pénétrer dans le corps humain et provoque la mort des tissus pulmonaires et une fréquence cardiaque rapide, de plus il a un effet mutagène.

Pour ces raisons, le méthyle orange a été choisi comme colorant modèle pour la dégradation Fenton dans cette étude.

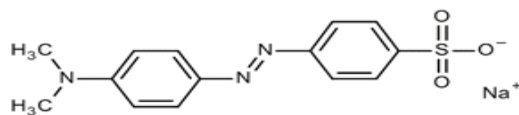
**Tableau II.1** : Propriétés de méthyle orange (*Nadia A. Youssef et al.2015*)

Propriété de méthyle orange

Nom IUPAC

Sodium 4-[(4-diméthylamino) phényldiazényl] benzènesulfonique

Structure chimique



Formule moléculaire

$C_{14} H_{14} N_3 NaO_3 S$

Masse moléculaire

327.34g/mol

Densité

1.28g/cm<sup>2</sup>

Point de la fusion

>300C°

Point d'ébullition

se décomposé

Solubilité dans l'eau

oui « 0.5g/100ml (20C°) »



### II.2.7.2 Spectre d'absorption UV-visible de MO

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de MO ( $[MO]=50\text{mg/l}$ ) à pH neutre se représente une seule bande caractéristique avec un maximum d'absorption situé à 464nm (Figure II.11).

### II.2.7.3 L'influence du pH de la solution sur la stabilité de MO

Sur la figure (Figure II.11), on observe l'évolution d'un spectre d'absorption d'une solution de méthyle orange en fonction des valeurs différentes de pH, on remarque que au milieu acide et au contraire de milieu neutre et basique, le spectre d'absorption UV-visible de MO représente une décalage de la bande principale située à 464nm.

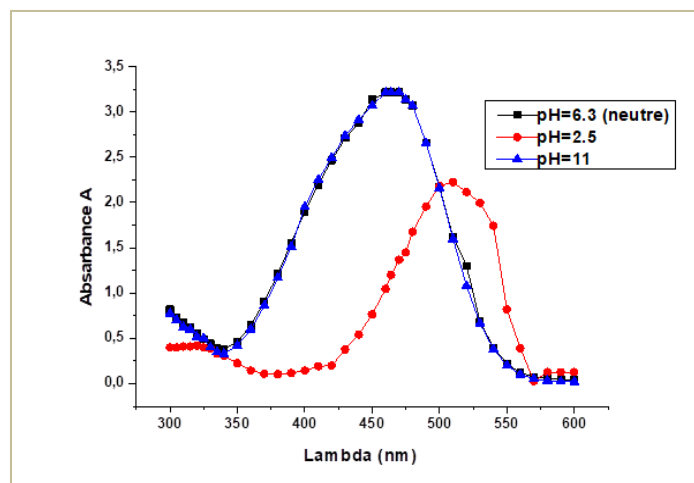
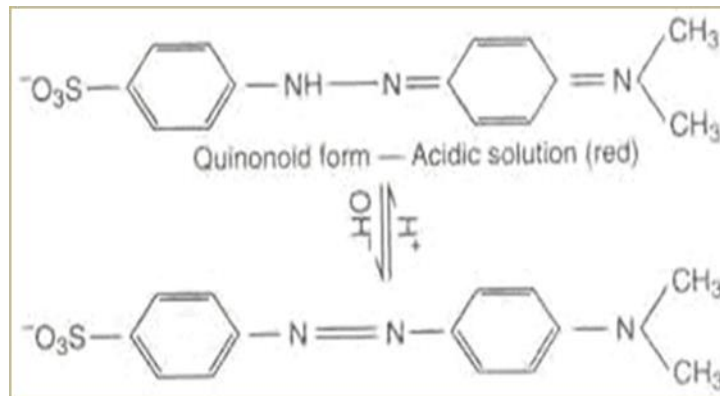


Figure II. 11: Effet de pH sur la stabilité de méthyle orange

D'après les résultats obtenus par l'étude de la stabilité de MO dans le milieu acide, neutre, basique on a constaté que le spectre d'adsorption U-V-visible représente deux pics d'absorption maximale, le premier est correspond à  $\lambda_{\text{max}}=464\text{nm}$  en milieu basique et neutre .et le deuxième pic se situe à 505nm au milieu acide. Ça sera expliqué par la nature de MO qui est l'un des indicateurs acido-basique, et d'après la théorie des quinonoïdes ces derniers se trouve sous deux formes, ayant des structures différentes; une forme quinonoïde et l'autre forme benzoïde (S. N Basahel et al, 2015)) (Figure II.12).





**Figure II. 12:** Structure moléculaire de MO au milieu acide et basique

### II.3 Les réactifs utilisés

Le méthyle orange ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ), sulfate de Fer 2 ( $FeSO_4$ .non hydraté), Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  30% v/v) et l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) sont tous fournis à partir du laboratoire des produits chimiques à l'université de Jijel-Algérie, tous ces produits chimiques étaient de qualité et ont été utilisés sans traitement de purification.

### II.4 Test catalytique

L'évaluation de l'activité catalytique consiste à suivre la dégradation d'un composé organique « dans notre cas est le méthyle orange », les solutions filles de 100ml sont préparées à partir une solution mère de concentration 100mg/l, les solutions filles avec des concentrations différentes sont ajoutées dans un bécher en verre de 250ml.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, et le pH de la solution étudiée a été ajusté en utilisant de l'acide sulfurique à l'aide d'un pH-mètre, la quantité de  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  a été ajouté à la solution du colorant à l'aide d'une pipete de 1 ml, la réaction de Fenton a été considérée démarrée quand on ajoute le  $Fe^{2+}$ , après l'ajout du catalyseur les concentration de colorant ont été déterminées par un spectromètre à 464nm et 505nm pour le milieu neutre et acide respectivement, la mesure se fait à différents moments afin d'étudier la dégradation du méthyle orange.



## Références bibliographique

### A

AYACHI Ahmed Abbelhakim. *Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour les applications photo-catalytique solaire: Cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha*. Thèse de doctorat : Université de Constantine-frères Mantouri Constantine, 2015, 118p.

### D

D, Chennei et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by CeO<sub>2</sub> and Fe-Doped CeO<sub>2</sub> films under visible light irradiation, *Nature: Scientific Reports*, 2014.

### G

Guoqiang Gan et al. A novel magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite prepared by oxidation-precipitation process and its application for degradation of orange G in aqueous solution as Fenton-like heterogeneous catalyst, *Chemosphere*, 2017, vol 168, 254-263.

### H

H. ALLAL. *Elaboration identification et caractérisation de la solution solide PZT*, Thèse de master : Université de Constantine-frères Mentouri, 2010, 110p.

H. MELLAKH. *Approche de la forme des cristallites par la diffraction des rayons X*, Université de Constantine, 2014, 74p.

### I

IONA MOOG. *Sur des oxydes de cérium contenant de fer nanostructure et de morphologie contrôlée*. Thèse de doctorat, Université de BOURDEAUX 1, 2009, 190p.

### L

Lejin Xu et al. Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chloro phenol, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol 46, 10145-10153.

### M

Magamou GUEYE. *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réaction chimique en trepost-Décharge et précurseurs organosilices : Cas du 3-Aminopropyltruetoxysilane (APTES)*, Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2016, 263p.

Mickael PAYET. *Corrosion en eau supercritique. Apport à la compréhension des mécanismes pour des alliages Fe-Ni-Cr de structure C.F.C*, Thèse de doctorat : Ecole Doctorale Arts et Métiers, 2011, 212p .

Mounir Salhi. *Synthèse élaboration et caractérisation des nano-composites à base de magnésium pour stockage solide d'H<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat, 2015, 122p.

### N

Nadia A, Youssef et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol 29, 317-321.



## S

Salah HAMRI. *Etude thermo- physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans les réseaux de polymère acrylique* , Thèse de doctorat : Université de Telemcen-ABOU BAKER BELKAID, 2012, 188p.

Serge Desportes. *Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés*, Thèse de doctorat : Université de TOULOUSE, 2004, 234p.

Sulaiman N Basahel. Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photo-catalytic degradation of methyl orange, *Nanoscale Reseach Letters*, 2015.

## X

Xin Wu et al. Efficient removal of atrazine from aqueous solutions using magnetic *Saccharomyces cerevisiae* bionanomaterial, *Environmental Biothechnology*, 2018.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussion*

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

**A** *vant-propos* : Dans ce chapitre nous nous présentons les résultats de la dégradation catalytique de méthyle orange par le procédé Fenton en phase homogène. Le but de cette partie est de faire une étude paramétrique. Les différents paramètres influençant la réaction Fenton ont été optimisés à savoir le pH de la solution, [MO], [Fe<sup>2+</sup>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].....On termine par la modélisation de la cinétique de la dégradation.

*“The most important thing is to never stop learning/questioning”*

*Albert Einstein*



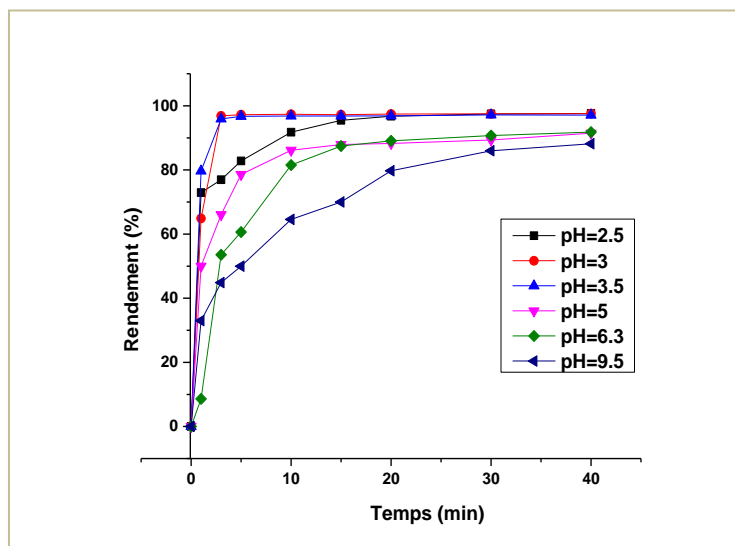
### III.1 Etude paramétrique

Dans cette partie de notre travail on va étudier la dégradation de MO en utilisant le réactif de Fenton, l'efficacité d'élimination sera dépend de plusieurs paramètres expérimentaux. Notre objectif dans cette partie sera de faire une optimisation des paramètres expérimentaux permettant d'atteindre un taux de dégradation élevé, parmi ces paramètres on a choisi : pH,  $[Fe^{2+}]$ ,  $[H_2O_2]$ ,  $[MO]$ , Vitesse d'agitation, temps de contact.

#### III.1.1 Effet de pH sur la dégradation de MO

Le changement de pH de la solution influe directement sur la concentration de  $Fe^{2+}$  dans le milieu réactionnel et donc le taux de production des radicaux  $HO^*$  (C. Bouasla et al, 2010), ça qui influe à son tour sur l'efficacité et les performances du procédé Fenton (S. Hashemain et al, 2012).

La figure (Figure III.1) montre que un pH 2.5-3.5 sera optimale pour atteindre un taux de dégradation environ 97.5% après 20 min. d'après le groupe de recherche Chafia Bouasal et al (2010) ; J.Saien et al (2011) un pH autour de 3.5 sera optimale à fin de générer le max de  $HO^*$  qui permet d'oxyder la plupart des composés.



**Figure III. 1:** Effet de pH sur la réaction Fenton,  $[MO]=20mg/l$ ,  $[H_2O_2]=3mM$ ,  $[Fe^{2+}]=0.3mM$ , Vitesse d'agitation =250 tr/min,  $T^{\circ}= + - 20C^{\circ}$

Au-dessus de pH 3.5 on voit une diminution de rendement, ça peut être expliqué par le ralentissement des réactions (Eq III.1,2) :





*Chafia Bouasla et al (2010)* expliquent cette diminution de taux de dégradation sous des valeurs de pH supérieures à 3.5 par la formation des oxyhydroxydes ferriques qui inhibent la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq III.3).



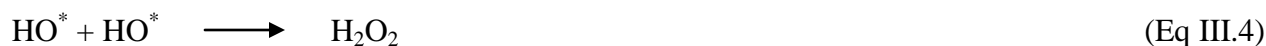
Suite de cette précipitation la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  à partir  $\text{Fe}^{3+}$  s'arrêtera ainsi la production de  $\text{HO}^*$ , et par conséquence une grande quantité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  doit être fournie pour atteindre un taux de dégradation élevé (*J. Meakawa et al, 2014*).

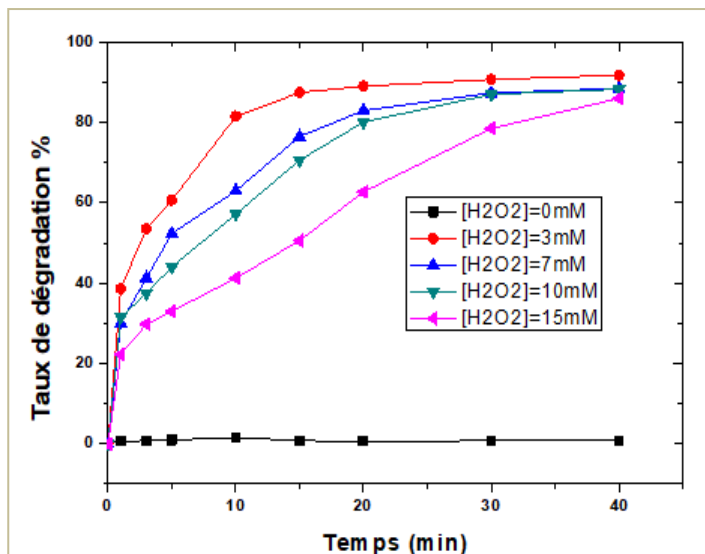
Malgré les performances envisagés par l'oxydation avec procédé Fenton ; l'un des inconvénients majeur et qui limite son utilisation c'est le travail au pH acide (traitement d'acidification) ; imposant sur cette inconvénient on a choisi le **pH=6.3 (neutre)** pour effectuer la suite de ce travail.

### III.1.2 Effet de la concentration initiale de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la dégradation de MO

L'oxydation de méthyle orange par le procédé Fenton est réalisée par les radicaux hydroxydes  $\text{HO}^*$  qui sont directement produits par la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq I.1) ; à fin de déterminer la concentration optimale les expériences ont été menées et les résultats obtenues sont représentées sur la figure (Figure III.2), en effet plusieurs études montrent qu'il existe une concentration optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*C. Bouasla et al.2010 ; A. Panzolo Sarmenta et al, 2015 ; T. Mandal et al, 2009*).

D'après la figure (Figure III.2) on voit une augmentation de taux de dégradation lorsque la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente, et le taux de dégradation atteint 92% lorsque  $[\text{H}_2\text{O}_2]=3\text{mM}$ , Au-delà de cette concentration le rendement devient faible est les  $\text{HO}^*$  vont être piégés suivant les réactions (Eq III-4 ,6) (*I. Gulkay et al, 2006*).



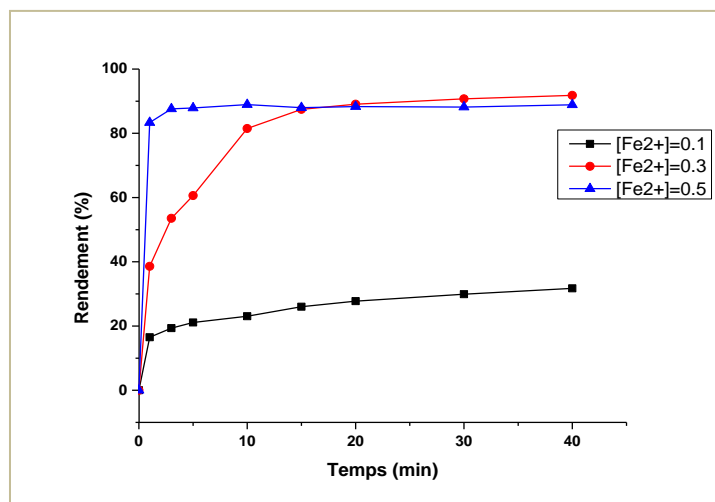


**Figure III. 2:** Effet de la concentration  $[H_2O_2]$  sur la réaction Fenton au  $pH=6.3$ ,  $[MO]=20mg/l$ ,  $[Fe^{2+}]=0.3mM$ , Vitesse d'agitation= 250 tr/min,  $T^\circ = + - 20C^\circ$

### III.1.3 Effet de la concentration initiale de $Fe^{2+}$ sur la dégradation Fenton

Pour voir l'effet de  $Fe^{2+}$  sur le taux de dégradation de méthyle orange par l'oxydation Fenton, une série des expériences sont menées à différentes concentrations de  $[Fe^{2+}]$  de 0.1mM jusqu'à 0.5mM. comme dans le cas de  $[H_2O_2]$  la concentration  $[Fe^{2+}]$  a une grande impacte sur le taux de dégradation de MO, la figure (Figure III.3) montre que le taux de dégradation de MO augmente avec l'augmentation de la  $[Fe^{2+}]$ , un taux de 91.81% est atteint pour  $[Fe^{2+}]=0.5mM$  à 15min, ces résultats montrent que le taux de dégradation est proportionnel avec la concentration de  $Fe^{2+}$ , et une efficacité de dégradation plus élevée obtenue à des doses élevées de  $Fe^{2+}$  est principalement attribuée à la production plus élevée des radicaux  $HO^*$  (N. A Youssef et al, 2015). Au-dessus de cette concentration est probable que le rendement prend une valeur plus faible que 91.81% comme le cas dans les études de Chafia Bouasal et al; Yousef Yavaz et al ; L.Gomathi et al. D'après (C. bouasal et al, 2010) cette diminution de taux de dégradation à des concentrations de  $[Fe^{2+}]$  plus grandes que l'optimale et due à cause de la réaction entre  $Fe^{2+}$  et  $HO^*$  et qui conduit à la formation des  $Fe^{3+}$  (Eq III.7), L.Gomathi Devi et al expliquent cette diminution par la recombinaison hydroxyle-hydroxyle qui se trouvent en excès dans le milieu réactionnel à des  $[Fe^{2+}]$  élevées (Eq III-4). Ces résultats sont similaires avec celles trouvées par (C. Bouasal et al.2010; Y. Yavaz et al.2007 ; M. Muruganandhan et al, 2004 ; L. Gomathi Devi et al, 2010). La concentration de  $Fe^{2+}=0.3mM$  est choisie pour continuer la suite de notre étude à la place de

0.5mM pour le but de diminuer la coloration par les sulfates de fer.



**Figure III. 3:** Effet de la concentration  $[\text{Fe}^{2+}]$  sur la réaction Fenton,  $\text{pH}=6.3$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=3\text{mM}$ ,  $[\text{MO}]=20\text{mg/L}$ , Vitesse d'agitation= 250 tr/min,  $T^\circ = + - 20\text{C}^\circ$

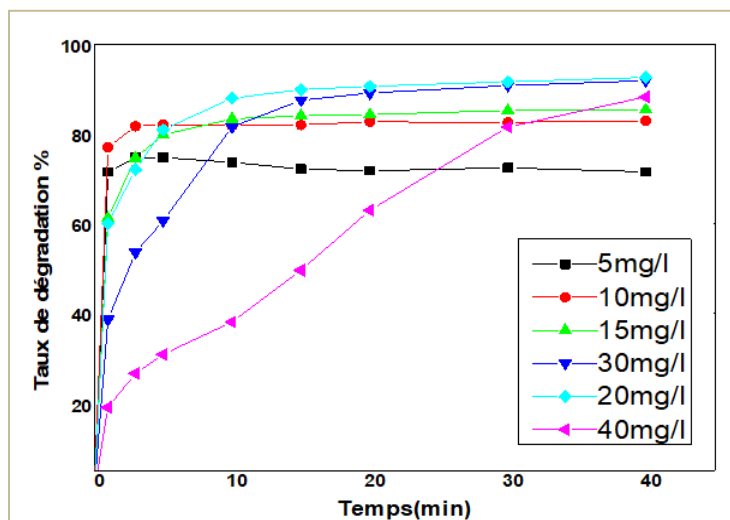
### III.1.4 Effet de la concentration initiale $[\text{MO}]$ sur la dégradation de MO

La dégradation de différentes concentrations de méthyle orange a été étudiée et les résultats sont représentés dans la figure (Figure III.4), la figure montre qu'il existe une concentration optimale ( $[\text{MO}]=15\text{mg/l}$ ) pour laquelle on aura un taux de dégradation presque  $\approx 100\%$  après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à des concentrations supérieures à  $15\text{mg/l}$  on aura une diminution de taux de dégradation de MO de  $\approx 100\%$  jusqu'à  $88.21\%$  pour  $40\text{mg/l}$  de MO, *N. A Youssef et al*; *C. Bouasal et al*; expliquent cette diminution par l'augmentation de nombre des molécules de MO pour  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  constantes (*N. A Youssef et al, 2015*; *C. Bouasal et al, 2010*). Le groupe de recherche *Yang Wang et al* donne une autre explication de la diminution de taux de dégradation lorsque la  $[\text{MO}]$  augmente, ils ont annoncé que pour des  $[\text{MO}]$  élevés le taux des intermédiaires formés pendant la réaction va augmenter à son tour, ces derniers vont être en concurrence avec MO pour  $\text{HO}^*$ , et à cause de la non-sélectivité des  $\text{HO}^*$ , on ne parle pas de oxydation de MO seulement mais aussi des intermédiaire, ce qui entraîne la diminution de taux de dégradation de MO (*Y. Wang et al, 2015*).

On a trouvé que pour des concentrations inférieures à  $20\text{ mg/l}$  le taux de dégradation a augmenté de manière significative après l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  pour des concentrations de MO,  $5\text{mg/l}$ ;  $10\text{mg/l}$  et



15mg/l. À cause de la mauvaise sensibilité à des concentrations faibles de spectromètre UV-visible utilisé dans cette étude. On considère que la dégradation est presque atteinte  $\approx 100\%$  pour les concentrations 5mg/l, 10mg/l, 15mg/l, pour ces concentrations, on voit d'après la figure (Figure III.4) que directement après l'ajout de  $H_2O_2$  le taux de dégradation atteint un maximum, et à l'échelle de laboratoire la couleur a été dégradé directement après l'ajout de  $H_2O_2$ .



**Figure III. 4:** Effet de la [MO] sur la réaction Fenton, pH=6.3 ;[ $H_2O_2$ ]=3mM ;[ $Fe^{2+}$ ]=0.3mM ; $T^\circ=+20C^\circ$  ;Vitesse d'agitation=250tr/min

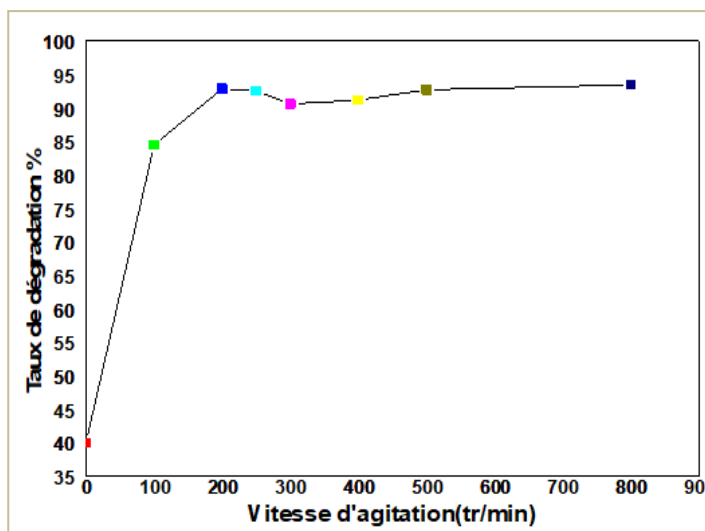
L'amélioration de taux de dégradation à des concentrations faibles peut être expliquée par la augmentation des rencontres entre les molécules de MO et  $HO^*$ , c'est-à-dire il y a pour des concentrations de [ $Fe^{2+}$ ] et [ $H_2O_2$ ] constantes un faible nombre des molécules de méthyle orange, Dans notre les résultats sont similaires à celles trouvés dans la littérature (C. Bouasal et al, 2010 ; N. A Youssef et al, 2015 ; L. Gomathi Devi et al 2015 ; Y. Wang et al, 2015).

### III.1.5 Effet de la Vitesse d'agitation sur la dégradation de MO

La vitesse d'agitation est l'un des paramètres qui influe fortement la cinétique de décoloration de MO, pour voir l'effet de la vitesse d'agitation sur le taux de dégradation de MO une série d'expériences a été effectuée avec des vitesses d'agitations varient de 0 tr/min à 800 tr/min les résultats obtenus sont représentés dans la figure (Figure III.5), la figure montre que lorsque la vitesse d'agitation augmente, une augmentation significative de taux de dégradation de MO est observée, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que pour des vitesses d'agitations différentes les caractéristiques de transfert de masse vont être différentes, C. Bouasal et al (2010) expliquent



cette augmentation par l'aspiration d'oxygène qui entraînent l'amélioration de taux de dégradation de MO par la régénération des HO\*.



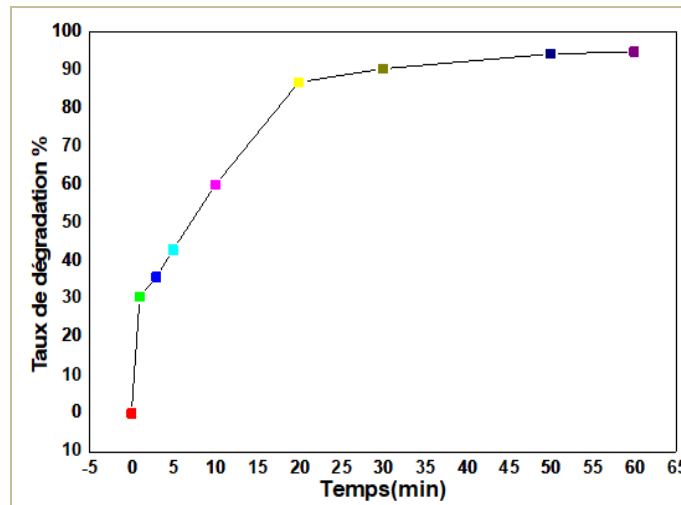
**Figure III. 5:** Effet de la vitesse d'agitation sur la réaction Fenton, pH=6.3 ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3mM ; [MO]=30mg/l ; [Fe<sup>2+</sup>]=0.3mM ; T°= +-20C°. t=40min

Un taux de dégradation de 92.90% est atteint après 40min avec une vitesse d'agitation de 200tr/min. au-dessous de cette vitesse le taux de dégradation a diminué : 39.93% et 84.49% pour 0 tr/min ; 100tr/min respectivement, ça peut s'expliquer par le fait que le transfert de matière correspond à ces deux vitesses est tellement faible, ça qui influencer de manière directe sur les combinaisons HO\* -MO qui entraîne la dégradation de ce dernier. Au-dessus de 200tr/min et pour des vitesses élevées le taux de dégradation ne représente aucune modification comme la figure montre (Figure III.5).

### III.1.6 Effet du temps de contact sur la dégradation de MO

Après l'optimisation des paramètres expérimentaux optimaux pour la dégradation du MO, on a refait l'expérience en prenant compte l'influence de temps de contact sur la cinétique de dégradation de MO. La figure (Figure III.6) montre que une augmentation du taux de dégradation est observée lorsque le temps de contact/séjour augmente, un taux de dégradation de 94.7% est atteint après 60min, ça peut s'expliquer par la régénération permanente des radicaux HO\* (Eq III.1 ; Eq III.2) qui entrain l'amélioration du taux de dégradation de MO.





**Figure III. 6:** Effet de temps de contact sur la dégradation de MO, [MO]=30mg/l pH=6.3 ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3mM ;[Fe<sup>2+</sup>]=0.3mM ; T°= +-20C° ; Vitesse d’agitation= 200tr/min

**Tableau III-1:** Les conditions expérimentales pour la dégradation de MO

N° exp	pH	[MO]	[Fe <sup>2+</sup> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	V <sub>agitation</sub>	t(min)	%
1	2.5	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	97.5
2	3	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	97.57
3	3.5	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	97.09
4	5	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	92.56
5	6.3	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	91.81
6	9.5	20mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	88.17
7	6.3	5mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	5	≈100
8	6.3	10mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	5	≈100
9	6.3	15mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	5	≈100
10	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	91.34
11	6.3	40mg/l	0.3mM	3mM	250tr/min	40	88.21
12	6.3	20mg/l	0.3mM	-	250tr/min	40	0.79
13	6.3	20mg/l	0.3Mm	7mM	250tr/min	40	88.27
14	6.3	20mg/l	0.3mM	10mM	250tr/min	40	88.47
15	6.3	20mg/l	0.3mM	15mM	250tr/min	40	86.02



16	6.3	20mg/l	0.1mM	3mM	250tr/min	40	31.74
17	6.3	20mg/l	0.5mM	3mM	250tr/min	15	91.81
18	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	200tr/min	60	94.7
19	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	-	40	39.93
20	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	100tr/min	40	84.49
21	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	200tr/min	40	92.90
22	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	300tr/min	40	90.61
23	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	400tr/min	40	91.2
24	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	500tr/min	40	92.75
25	6.3	30mg/l	0.3mM	3mM	800tr/min	40	93.47

**Tableau III-2 :** Comparaison entre les conditions optimales obtenues et celles des travaux de la littérature.

Référence	conditions expérimentales optimale	Taux de dégradation %
<i>Notre étude</i>	1) [MO]=30mg/l ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ; V <sub>ag</sub> =200tr/min T°= +20C° ; pH=6.3 ; T=60min	94.7%
	2) [MO]=20mg/l ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.3mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=3mM ; pH=6.3 ; T=40min T°=+20C° ; V <sub>ag</sub> =250tr/min	91.81%
<i>Nadia .A Youssef et al.2015</i>	[MO]=17.75mg/l ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.19mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=2.93mM; V <sub>ag</sub> = - ; pH=2.79 T=15min ; T°= T <sub>ambiante</sub>	97.8%

### III.2 Etude cinétique

Dans cette étude le modèle Zéro, premier et le deuxième ordre de la cinétique sont utilisés pour étudier la cinétique de dégradation de MO par le procédé Fenton en phase homogène, (Eq III- 11 ; 12 ; 13).



(A) Ordre Zéro :

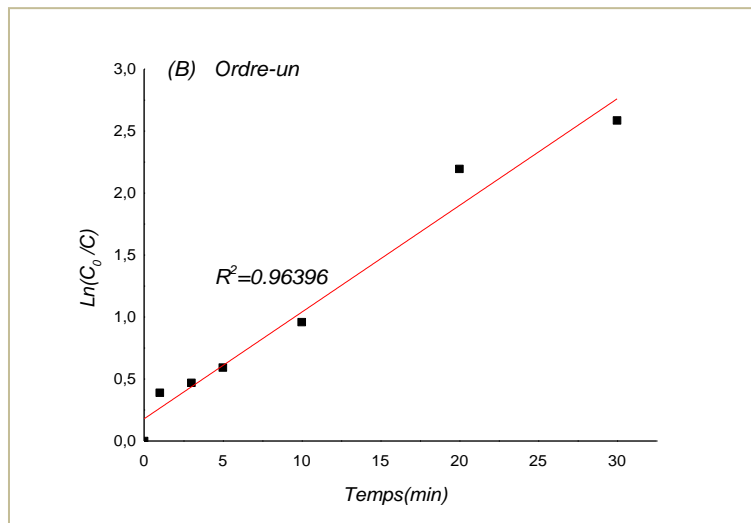
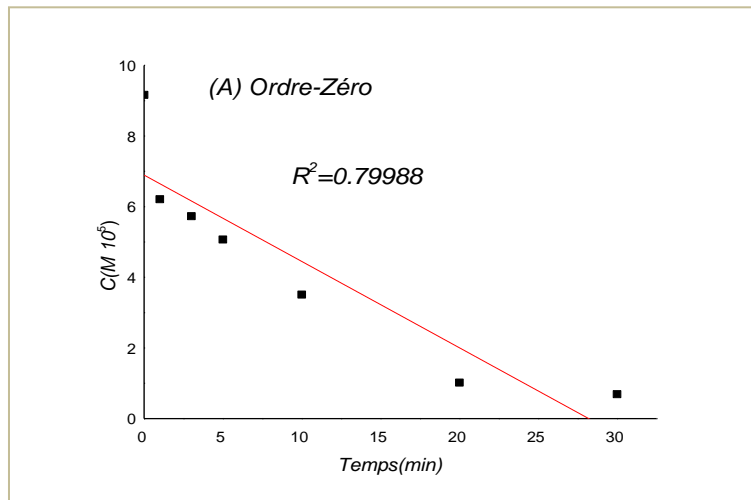
$$\frac{dC}{dt} = -k_0; [C] = -k_0t + [C]_0 \quad (\text{Eq III-8})$$

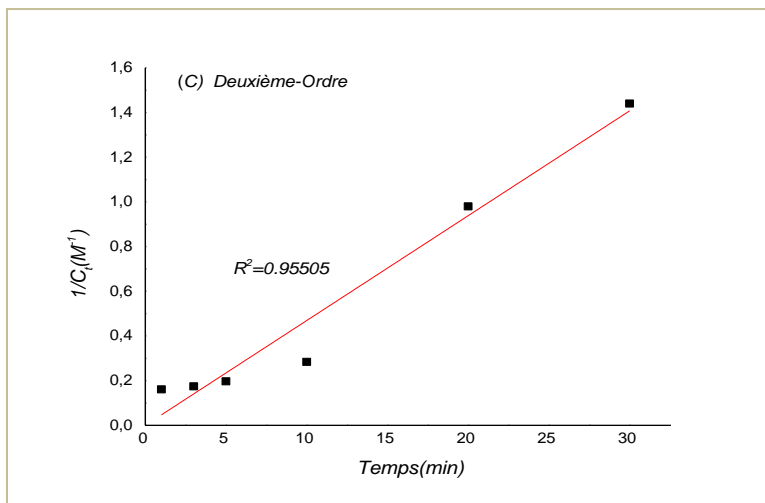
(B) Premier-ordre :

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C; \ln ([C]/[C]_0) = -kt \quad (\text{Eq III-9})$$

(C) Second-ordre :

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2; 1/[C] = 1/[C]_0 + kt \quad (\text{Eq III-10})$$





**Figure III. 7:** Modèle cinétique d'ordre Zéro (A) ; (B) premier et de second-ordre (C) pour la dégradation de MO par la réaction Fenton en phase homogène. Conditions expérimentales : [MO]=30mg/l ; [Fe<sup>2+</sup>]=0.3mM ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3mM ; pH=6.3 ; t=60min ; V<sub>ag</sub>=200tr/min ; T°= +-20C°

une analyse de la cinétique de dégradation de MO a été effectuée et les résultats sont présentés sur la figure (Figure III.7) , on peut voir à partir de la figure que la cinétique de dégradation de MO a bien suivie la cinétique de Premier ordre et de le deuxième ordre avec un coefficient de corrélation  $R^2=0.96396$  ;  $R^2=0.95505$  respectivement, et des constantes de la réaction  $k_1, k_2$  égale  $0.0542\text{ s}^{-1}$  et  $0.01494\text{ mol}^{-1}\text{ L s}^{-1}$  respectivement.

### III.3 Conclusion

La dégradation de méthyle orange par la réaction Fenton en phase homogène a été étudiée en prenant à la considération les différents paramètres expérimentaux, comme, pH, [MO], [Fe<sup>2+</sup>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], vitesse d'agitation et le temps de contact. La réaction Fenton a connue y a longtemps que se déroule à **pH acide**. Ce qui nécessite un traitement d'acidification et un traitement de neutralisation. Dans notre cas les résultats ont montré qu'on peut avec un **pH neutre** d'atteindre un taux de dégradation élevé de MO après une optimisation des autres paramètres influençant la réaction Fenton.

Les résultats obtenus dans notre étude ont été comparables avec celles obtenues par d'autres groupes de recherches.



## Références bibliographiques

### A

Antover Panazzolo Sarmento et al. Phenol degradation by Fenton-Like process, *Environ Sci Pollut Res*, 2016.

### B

Bouasla Chafia et al. Degradation of methyl Violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 2007, vol 73, 305-310.

### I

Ipek Gulkaya et al. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water, *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, vol 136, 763-769.

### J

Jun Maekawa et al. Fenton  $Cu^{2+}$  system for phenol mineralization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 1275-1280.

J, Saïen et al. Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of  $Fe^{2+}/H_2O_2$  and  $S_2O_8^{2-}$  for rapid dye destruction in aqueous media, *Desalination*, 2011, vol 279, 2011, 298-305.

### L

L, Gomathi Devi et al. Photo-Fenton and photo-Fenton like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: influence of oxidation states of irons, *Chemical Papers*, 2010, vol 64(3), 378-385.

### M

M, Muruganandham et al. discoloration of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dye and Pigments*, 2004, vol 63, 315-321.

### N

Nadia A, Youssef et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol 29, 317-321.

### S

Saeedeh Hashemain et al. Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution, *Journal of Chemistry*, 2013.

### T

Tamel Mandal et al. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial waste water treatment, *Desalination*, 2010, vol 250, 87-94.

### Y

Yan Wang et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl

orange, *Catalysis Today*, 2015, vol 6.

Yusuf Yavuz et al. Phenol Removal through chemical oxidation using Fenton reagent. *Chem.Eng.Technol*, 2007, vol 30 (5), 583-586.

## *Conclusion et perspectives*



#### IV. Conclusion et perspectives

Ce travail a pour but d'étudier la dégradation du méthyle orange en utilisant l'un des procédés d'oxydation avancée qu'est la réaction Fenton en phase homogène. Les résultats obtenus montrent clairement qu'on peut atteindre un taux de dégradation d'environ 94.7% après 60min dans les conditions optimales.

L'étude paramétrique et cinétique de la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton en phase homogène montre que :

- La concentration de catalyseur des ions de fer et de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  qui est l'agent oxydant joue un rôle très important dans la réaction Fenton. nos résultats montrent que la concentration optimale de catalyseur et du peroxyde d'hydrogène est **0.3mM** et **3mM** respectivement pour lesquelles on aura un taux de dégradation élevé. L'absence de l'un de ces deux réactifs diminue de manière significative le taux de dégradation du méthyle orange.
- Le pH de la solution joue un rôle très important dans la réaction Fenton. il est connu que la réaction Fenton est une réaction catalysé au milieu acide, les résultats obtenus dans notre travail montrent qu'on peut atteindre un taux de dégradation de 97.5 à un **pH neutre 6.3**.
- la vitesse d'agitation et le temps de contact sont d'autres paramètres qui peuvent influencer la réaction Fenton, et leurs optimisations permet d'améliorer de manière significative les performances catalytique de la réaction Fenton en phase homogène.
- La cinétique de dégradation de méthyle orange dans notre cas a bien suivie la cinétique de Premier ordre et du deuxième ordre avec des constantes de la réaction  $k_1$ ,  $k_2$  égale **0.0542 s<sup>-1</sup>** et **0.01494 mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>** respectivement.

Malgré les avantages envisagés par la réaction Fenton en phase homogène le problème de la récupération du catalyseur limite de manière significative son utilisation.



### Perspectives

Pour traiter le problème de la récupération de catalyseur les chimistes ont été obligés de penser à la catalyse hétérogène, et récemment des catalyseurs solides à base des semi-conducteurs sont largement étudiés ces dernières années. Nous pensons dans ce travail que l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  avec toutes ses propriétés spécifiques peut être au même niveau que l'oxyde  $\text{TiO}_2$  en termes de performances photo-catalytiques. Un oxyde mixte à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer pourra être un très bon (photo)catalyseurs pour la dégradation type-Fenton, cependant, le temps de la réaction qui est élevé, la lixiviation des ions de fer au pH acide et la nécessité du dopage de  $\text{CeO}_2$  par d'autres ions pour qu'il soit efficace en terme d'utilisation de la lumière visible nous ouvrent un nouveau champ de recherche pour le but d'élaborer un (photo)catalyseur leader dans le traitement des eaux.

