

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Spécialité : Génie Chimique

**ETUDE DE LA DEGRADATION PAR PROCEDE DE FENTON
DU VERT DE MALACHITE EN MILIEUX AQUEUX
- Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancés -**

Dirigé par:

Dr. BELLIR Karima

Présenté par :

HOUCINAT Ibtissem

DIB Lilia

GHENNAM Sami

Année Universitaire 2014/2015.

Session : Juin

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS

Introduction

I.1. Historiques des colorants

I.2. Définition et composition

I.3. Utilisation des Colorants

I.4. Classification des colorants

I.4.a. Classification Chimique

I.4.b. Classification Tinctoriale

I.5. Toxicité des colorants

I.6. Présentation du colorant étudié

- Critères de choix du colorant utilisé

CHAPITRE II

LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE « POA »

Introduction

II. Procédés d'oxydation avancés (POA)

II.1. Définition et principe de base

II.2. Le radical hydroxyle

II.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

II.4. Les différents procédés d'oxydation

II.5. Les principaux procédés d'oxydation avancée

II.5.1. Procédés d'ozonation

II.5.1.1. L'ozonation (O_3)

II.5.1.2. La peroxonation (O_3 / H_2O_2)

II.5.2. Procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)

- Inconvénients du système Fenton

II.5.3. Procédés photochimique homogène UV

II.5.3.1. La photolyse de l'ozone (O_3 / UV)

II.5.3.2. La photolyse de H_2O_2 (UV / H_2O_2)

II.5.3.3. Photo Fenton (système $Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$)

II.5.3.4. Photo-peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)

II.5.4. La photocatalyse hétérogène

II.6. Choix des procédés d'oxydation avancés

CHAPITRE III

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE DE CERTAINS TRAVAUX

Introduction

III.1 Travaux réalisés sur l'élimination de certains colorants par POA(s)

- a) Trois colorants (VM, RhB et BM) – Procédé Like-Fenton
- b) Le Rouge Acide et le Bleu Direct – Procédé Fenton
- c) La Rhodamine B – Procédé photo-Fenton
- d) Le Vert de Malachite – Procédé like Fenton
- e) Bleu Réactive – Procédés Fenton et sono/Fenton
- f) Le Vert de Malachite – Procédé photo-Fenton

CHAPITRE IV

METHODE D'ANALYSE ET PROCEDURE EXPERIEMANTALE

PARTIE 1 : METHODE D'ANALYSE

IV.1.1 Introduction

IV.1.2 La spectrophotométrie UV-Visible

- a) Définition
- b) Domaine d'application de la spectroscopie
- c) Domaine spectrale
- d) Principe

IV.1.3 Loi d'absorption de la lumière : loi de Beer-Lambert

- Validité de la loi de Beer-Lambert

IV.1.4 Appareillage et Fonctionnement

PARTIE.2. PROTOCOLES EXPERIMENTEAUX

IV.2.1. Produits chimiques utilisés

IV.2.2 Le colorant

- Caractéristiques physico-chimiques du Vert de malachite

IV.2.3 Méthodologie expérimentale

IV.2.3.1 Préparation des solutions

- Solution du colorant
- Solution de Fe (II) et de H₂O₂

IV.2.3.2 Techniques d'analyse

- Mesure de pH

IV.2.3.3 Etude spectrale du vert de malachite, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et du persulfate de sodium

- Spectre UV/Visible du VM
- Spectre du peroxyde d'hydrogène et du persulfate

IV.2.3.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

IV.2.3.5 Démarche expérimentale suivie pour la réalisation du procédé Fenton photo-Fenton

IV.2.3.6 Démarche expérimentale suivie pour la réalisation du procédé photo-Fenton

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction

V.2 Effet de certains paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Vert de Malachite par le procédé Fenton

V.2.1 Effet du pH

V.2.2 Effet de la concentration des ions Fe(II)

V.2.3 Effet de la dose d' H_2O_2

V.2.4 Effet de la concentration initiale du colorant

V.2.5 Effet de la Température

V.2.6 Effet du type des ions de fer (nature du catalyseur)

V.2.7 Effet des alcools

V.3 Effet de la présence des anions inorganiques

V.4 Etude de l'utilisation d'une irradiation solaire pour la dégradation du Vert de Malachite

V.4.1 Photolyse direct (UV solaire) du Vert de Malachite

V.4.2 Procédé Photo-Fenton

V.5. Comparaison entre les deux procédés like- Fenton et photo like –Fenton

V.6 Effet de l'oxydation par les persulfates

V.6.1. Effet de la concentration initiale du persulfate

V.6.2 Etude comparative des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\text{-Fe}^{2+}/\text{UV}$

V. 7 Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée testés

V.8 Etude compétitive de l'élimination d'un mélange de colorants par le procédé Fenton

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

Références Bibliographiques

الملخص

- لكونها مادة سامة و قدرتها المسببة للسرطان ، من المهم القضاء على المواد الملونة . لهذا الغرض ، وضعت عدة عمليات الأكسدة الكيميائية المتقدمة . من أهمها عملية فنتون التي تستند على بساطة تشكيل الجذور الهيدروكسيلية

في هذا العمل تم التحقق من التدهور التأكسدي لصبغة كتيونية ، الملكيت الأخضر في المحاليل المائية باستخدام أسلوب فنتون (Fe^{2+} / H_2O_2) . ودرست العديد من المعلمات التي تؤثر على تدهور الصبغة مثل تركيزات Fe^{2+} و H_2O_2 ، و تركيزات الأولية من المادة العضوية ، درجة الحموضة ، ودرجة الحرارة ، و كمية المركبات غير العضوية المتواجدة من البداية في المحلول المائي استنادا إلى النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها ، و الظروف المثلى هي: $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$ ، [الملكيت الأخضر] = 60 مغ / لتر ، $T = 50 ^\circ C$ ، ودرجة الحموضة = 2 . و $Na_2S_2O_8$ يسمح تلون كامل . وجود أيونات الكلوريد تعطل التفاعل . أظهرت دراسة مقارنة ل ثلاث الأصباغ (وردي البنغال ، أزرق الميثيلين و الملكيت الأخضر) أن خليط الملكيت الأخضر أقل تفاعلا مع جذور الهيدروكسيل . مقارنة بين كفاءة العمليات المختلفة (فنتون ، صور فنتون ، لايك فنتون) أظهر أن عملية الصور فنتون هو الأكثر فعالية مع معدل إزالة 90.84 % .

الكلمات المفتاحية

عمليات الأكسدة المتقدمة ، الملكيت الأخضر ، عملية فنتون ، جذور الهيدروكسيل .

Abstract

Because of their toxicity and carcinogenic effects, it is important to eliminate dyes. For this, several advanced chemical oxidation processes were created. One of the more economical is the Fenton process which is simply based on the formation of hydroxyl radicals.

In this work, the oxidative degradation of a cationic dye, Malachite Green (MG) in aqueous solutions was studied using the method of Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2). Many parameters affecting the degradation of the dye were considered such as the concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 , the initial concentrations of organic substrates, the medium pH, temperature, and amount of inorganic compounds present initially in the medium.

According to the obtained experimental results, the optimum conditions are: $[H_2O_2] = 10^{-3} M$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$, $[MG]_0 = 60 mg / l$, $T = 50 ^\circ C$, $pH = 2$. The $Na_2S_2O_8$ allows a complete discoloration. The presence of chloride ions in solution inhibits the reaction. A comparative study of three dyes mixture (Rose Bengal, Methylene Blue and

Key Words

Advanced Oxidation Processes (AOP), Malachite Green, Fenton process, hydroxyl

Résumé

En raison de leur toxicité et pouvoir cancérigène, il est important d'éliminer les colorants. Pour cela, plusieurs procédés d'oxydation avancée chimique ont été créés. L'un des plus économiques est le procédé de Fenton qui s'appuie sur la simplicité de formation des radicaux hydroxyles.

Dans ce travail, la dégradation oxydative d'un colorant cationique, Vert de Malachite (VM) en solutions aqueuses a été étudiée en utilisant le procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). De nombreux paramètres affectant la dégradation du colorant ont été envisagés tels que les concentrations en Fe^{2+} et H_2O_2 , les concentrations initiales en substrats organiques, le pH du milieu, la température, et la quantité de composés inorganiques présents initialement dans le milieu.

D'après les résultats expérimentaux obtenus, les conditions optimales sont : $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $[\text{VM}]_0=60\text{mg/l}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$. Le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ permet une décoloration totale. La présence des ions chlorures en solution inhibe la réaction. Une étude comparative de trois colorants en mélange (Rose Bengale, Bleu de méthylène et Vert de Malachite) a montré que le VM en mélange a le moins de réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Une comparaison de l'efficacité des différents procédés (Fenton, photo-Fenton, Like-Fenton) a montré que le procédé photo-Fenton est le plus efficace avec un taux d'élimination de 90,84%.

Mots clés

Procédés d'Oxydation Avancée (POA), Vert de Malachite, Procédé de Fenton, Radicaux Hydroxyles.