



**CONCEPTION D'UN SYSTEME CONTINU D'ELIMINATION  
DE BLEU DE METHYLENE PAR PROCEDE FENTON  
HETEROGENE EN UTILISANT LA LATERITE**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU  
DIPLOME D'INGENIEUR 2iE AVEC LE GRADE DE MASTER DANS LA  
SPECIALITE EAU ET ASSAINISSEMENT**

-----  
Présenté et soutenu publiquement le 25/06/2018 par :

**BAMBA Massé**

Travaux dirigés par :

**Dr. Héla KAROUI** : Enseignant- chercheur à 2iE

**Dr. Yohan RICHARDSON** : Enseignant- chercheur à 2iE

Jury d'évaluation du stage :

Président :

**Pr. Igor OUEDRAOGO**

Membres et correcteurs :

**Dr. Franck LALANNE**

**Dr. Héla KAROUI**

**Promotion [2016/2017]**

## **CITATION**

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »*

**Albert Einstein**

## REMERCIEMENTS

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon parcours, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à l'endroit :

- Du Prof. Harouna KARAMBIRI, Directeur de la recherche de 2iE, du Prof Yacouba KONATE, le chef du laboratoire Eau Hydro-système et Agriculture (LEHSA) et du Dr. Sayon SIDIBE, Responsable du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburants (LBEB), pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire du 2iE-Ouaga et 2iE-Kamboinsé ;
- De Madame KPINSOTON Rostandi Gloria Murielle, Doctorante à l'Institut International d'Ingénierie en Eau et Assainissement (2IE) qui a accepté de m'encadrer, en me soutenant tout le long de l'élaboration du mémoire. Je la remercie également pour sa disponibilité et son soutien moral ;
- Du Dr. Hela KAROUI et du Dr. Yohan RICHARDSON enseignants-chercheurs à 2iE Pour m'avoir acceptée chaleureusement dans leur équipe de chercheurs expérimentés, compétents et dynamiques. Merci pour avoir suivi ce travail avec grand intérêt, mais également pour votre disponibilité, votre confiance et de n'avoir ménagé aucun effort pour que ce stage soit effectif ;
- De M. Boukary SAWADOGO, ingénieur de recherche et Doctorant à 2iE, pour sa très grande disponibilité et pour son aide à la réalisation de ce mémoire ;
- De tous les techniciens des laboratoires LBEB et LEHSA pour leur appui technique et leur contribution.

Pour ma formation durant ces années d'étude supérieure, je remercie toute l'équipe de direction de 2iE, ainsi que tous les enseignants qui nous partagent leur savoir.

Pour votre simple patience et votre réconfort dans les moments de découragement et de doutes, grand merci à vous mes parents BAMBADJA et MANABA ainsi qu'à vous mes frères et sœurs. Vous trouverez en ce mémoire l'expression de toute ma gratitude et que DIEU vous accorde longévité et protection.

Enfin, à mes amis et collègues de 2iE, je vous remercie pour tous les moments passés ensemble, de votre soutien et de votre contribution à la réalisation de ce mémoire.

## RESUME

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la vie aquatique et pour la santé humaine, du fait de la présence de différents colorants en fortes concentrations dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables. Cette étude présente la conception d'un système continu d'élimination de colorant par Fenton hétérogène en utilisant la latérite et des solutions aqueuses de bleu de méthylène pour une première évaluation des performances. La latérite locale utilisée provient de la commune de Pabré. Sa caractérisation réalisée par DRX a confirmé l'existence de Goethite à au moins 18,4% et qui sera utilisé comme catalyseur dans ce procédé. Un réacteur à lit fixe continu a été dimensionné en fonction des paramètres cinétiques préalablement déterminé par des expériences en mode batch et des contraintes imposés par le dispositif expérimental. Les résultats du dimensionnement ont permis de déterminer un volume de réacteur catalytique de 557 mL, une épaisseur du lit catalytique de 5,71 cm et un temps de passage de chaque molécule de bleu de méthylène d'environ 3h 42 min. Les résultats des tests d'efficacité épuratoire du réacteur révèlent pour un volume traité de 5 Litres à 60 mg/L de bleu de méthylène, une adsorption entre 77,74 % et 63,22 %. En présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on obtient un taux d'élimination entre 97 % et 98 % du bleu de méthylène, confirmant une contribution effective du procédé Fenton hétérogène dans l'élimination du colorant entre 20 % et 35 %. Ces résultats expérimentaux sont supérieurs au taux d'élimination prévu par le modèle, ce qui confirme sa validité même si d'autres paramètres pourront être pris en compte pour améliorer la prédiction de ces performances.

### Mots-Clés

---

- 1- Réacteur à lit fixe
- 2- Procédé Fenton hétérogène
- 3- Bleu de méthylène
- 4- Latérite

## **ABSTRACT**

Textile industry discharges are enormous nuisances for aquatic life and human health, due to the presence of different dyes in high concentrations whose low biodegradability makes biological treatments difficult to apply. This study presents the design of a continuous dye disposal system by heterogeneous Fenton using laterite and aqueous solutions from methylene blue for an initial performance evaluation. The local laterite used comes from of the commune of Pabré. Its characterization by DRX confirmed the existence of at least 18.4% Goethite, which will be used as a catalyst in this process. A continuous fixed-bed reactor was sized according to kinetic parameters previously determined by batch mode experiments and constraints imposed by the experimental device. The sizing results determined a catalytic reactor volume of 557 mL, a catalytic bed thickness of 5.71 cm and a passage time of each methylene blue molecule of approximately 3h 42 min. The results of the reactor purifying efficiency tests reveal an adsorption between 77.74% and 63.22% for a treated volume of 5 Litres at 60 mg/L of the methylene blue. In the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a removal rate between 97% and 98% of methylene blue is obtained at the same wavelengths, confirming an effective contribution of the heterogeneous Fenton process in dye removal between 20% and 35%. These experimental results are higher than the elimination rate predicted by the model, which confirms its validity even if other parameters can be taken into account to improve the prediction of these performances.

### **Key words**

---

- 1- Bed packed reactor**
- 2- Heterogeneous Fenton process**
- 3- Methylene Blue**
- 4- Laterite**

## LISTE DES ACRONYMES

AO	: Acide Orange	
2AP	: 2-Aminopyridine	
BM	: Bleu de Méthylène	
CAG	: Charbon Actif en Grain	
CAP	: Charbon Actif en Poudre	
CCI	: Chambre de Commerce et d'Industrie du Burkina Faso	
C0	: Concentration initiale du bleu de méthylène	mg/L
COT	: Carbone Organique Total	
DBO <sub>5</sub>	: Demande Biologique en Oxygène durant 5 jours	
DCO	: Demande Chimique en Oxygène	
dp	: Diamètre équivalent des grains de catalyseur	mm
DRX	: Diffraction des Rayon X	
Fe <sup>2+</sup>	: Ion fer ferreux	
Fe <sup>3+</sup>	: Ion fer ferrique	
K	: Constante de vitesse apparente	
LBEB	: Laboratoire Biomasse Energie Biocarburants	
LEHSA	: Laboratoire Eau, Hydro-système et Agriculture	
L <sub>min</sub>	: Epaisseur minimale	cm
MES	: Matière en Suspension	
mM	: millimole	
Mt /an	: Milliard de tonnes par an	
OH <sup>*</sup>	: Radical hydroxyle	
POA	: Procédés d'Oxydation Avancé	
TNT	: Trinitrotoluène	
τ	: Temps de passage	min
UE	: Union Européenne	
UN	: United Nation	
UV	: Ultra-violet	
Vol <sub>cat</sub>	: Volume de catalyseur	mL
Vis	: Visible	
VVH	: Volume par volume et par heure	min <sup>-1</sup>
[AB]	: Concentration d'alimentation de AB	mM
ρ <sub>cat</sub>	: Masse volumique du catalyseur	Kg/m <sup>3</sup>
λ	: Longueur d'onde	nm
X <sub>max</sub>	: Conversion maximale	%

## TABLE DES MATIERES

CITATION .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT .....	iv
LISTE DES ACRONYMES .....	v
TABLE DES MATIERES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES FIGURES .....	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1) LES COLORANTS.....	4
I.1.1) Historique .....	4
I.1.2) Définition d'un colorant .....	4
I.1.3) Nature des colorants .....	5
I.1.4) Classification des colorants .....	6
I.1.5) Les colorants aziniques (thiazines).....	7
I.1.5.1) Colorant textile : le bleu de méthylène .....	7
I.1.5.2) Toxicité du colorant bleu de méthylène.....	8
I.2) PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS D'INDUSTRIES TEXTILES.....	9
I.2.1) Traitements physico-chimiques.....	9
I.2.1.1) Coagulation-floculation .....	9
I.2.1.2) Adsorption (sur charbon actif).....	10
I.2.1.3) Filtration sur membrane.....	10
I.2.2) Traitements chimiques .....	11
I.2.3) Procédé Fenton.....	11
I.2.3.1) Historique .....	11
I.2.3.2) Introduction sur le procédé Fenton .....	12

CONCEPTION D'UN SYSTEME CONTINU D'ELIMINATION DE COLORANT BLEU DE METHYLENE PAR  
PROCEDE FENTON HETEROGENE EN UTILISANT LA LATERITE

I.2.3.3)	Limites du procédé Fenton homogène.....	12
I.2.3.4)	Procédé Fenton hétérogène.....	13
I.3)	LA LATERITE .....	14
I.4)	GENERALITE SUR LES REACTEURS CHIMIQUES .....	15
I.4.1)	Définition .....	15
I.4.2)	Classification des réacteurs chimiques.....	16
I.4.2.1)	Classification selon les types de réacteur .....	16
I.4.2.2)	Classification selon les types de réaction .....	16
I.4.2.3)	Classification selon les types d'opération.....	17
I.4.3)	Caractérisation principales des réacteurs chimiques .....	17
I.4.4)	Réacteur catalytiques.....	17
I.4.4.1)	Introduction .....	17
I.4.4.2)	Réacteurs catalytiques .....	18
I.4.4.3)	Comparaison des différentes techniques de mise en œuvre .....	20
CHAPITRE II:	MATERIELS ET METHODES .....	21
II.1)	LATERITE.....	21
II.1.1)	Origine.....	21
II.1.2)	Préparation du catalyseur : les grains de latérite .....	22
II.1.3)	Caractérisation de la latérite .....	22
II.1.4)	Autres produits utilisés.....	23
II.2)	COLORANT MODELE : BLEU DE METHYLENE .....	23
II.2.1)	Spectrophotométrie moléculaire UV/Visible .....	23
II.2.2)	Analyse du BM et ses sous-produits par spectrophotométrie UV/Visible .....	24
II.2.2.1)	Détermination des longueurs d'ondes d'adsorption maximale.....	24
II.2.2.2)	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	25
II.3)	TEST ET MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DECOLORATION DU BM PAR PROCEDE FENTON .....	26
II.4)	CONCEPTION D'UN REACTEUR CONTINU A LIT FIXE DE TYPE PISTON .....	27

II.4.1) Dimensionnement du réacteur continu à lit fixe .....	27
II.4.1.1) Calculs des paramètres liés au type d'écoulement.....	28
II.4.1.2) Calculs des paramètres liés à la fonction du réacteur (lit fixe).....	30
II.4.2) Tests des performances épuratoires du réacteur continu sur le colorant BM.....	31
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION .....	32
III.1) ETUDES PRELIMINAIRES .....	32
III.1.1) Caractérisation physico-chimique de la latérite .....	32
III.1.2) Etude des paramètres opératoires de la réaction fenton hétérogènes sur l'élimination du colorant BM.....	33
III.1.2.1) Influence de la concentration initiale de BM.....	33
III.1.2.2) Influence de la concentration initiale de latérite sur la décoloration de BM .....	34
III.1.2.3) Influence de la concentration initiale de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la décoloration de BM.....	35
III.1.3) Modélisation de la cinétique de décoloration du BM.....	36
III.2) CONCEPTION DU SYSTEME DE TRAITEMENT.....	38
III.2.1) Mise en œuvre du dispositif de traitement proposé.....	38
III.2.2) Dimensionnement du réacteur à lit fixe de latérite utilisé pour l'élimination du colorant BM.....	39
III.3) VALIDITE DES PERFORMANCES DU REACTEUR .....	41
III.3.1) Test d'adsorption.....	41
III.3.2) Test de Fenton hétérogène.....	42
III.3.3) Comparaison des capacités d'adsorption et de Fenton hétérogène dans le réacteur à lit fixe .....	43
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	46
LISTE DES ANNEXES .....	53

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante (Guivarch, 2004).....	5
<b>Tableau 2</b> : principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisations (Samiha Hammami, 2008). .....	6
<b>Tableau 3</b> : Quelques travaux de la littérature sur l'élimination du bleu de méthylène .....	8
<b>Tableau 4</b> : Tableau récapitulatif des produits chimiques utilisés .....	23
<b>Tableau 5</b> : Récapitulatif des absorbances lues pour chaque solution étalon .....	25
<b>Tableau 6</b> : Composition chimique de la latérite (Sore et al., 2018).....	33
<b>Tableau 7</b> : Données cinétique apparente de la réaction de pseudo premier et du second ordre .....	34
<b>Tableau 8</b> : Dimensions des différentes parties du réacteur à lit fixe .....	40

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Exemple de groupe chromophore et auxochrome dans la molécules de BM.....	5
<b>Figure 2</b> : Structure chimique du bleu de méthylène .....	7
<b>Figure 3</b> : Carte de la localisation du site d'extraction de la latérite à Pabré .....	21
<b>Figure 4</b> : Processus de préparation des grains de latérite brute .....	22
<b>Figure 5</b> : Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.....	24
<b>Figure 6</b> : Courbes d'étalonnage du BM pour $\lambda=291$ nm et $\lambda=661$ nm .....	25
<b>Figure 7</b> : Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur idéal (Trambouze, 1994) ...	28
<b>Figure 8</b> : Réacteur à écoulement piston .....	28
<b>Figure 9</b> : Analyse qualitative des phases de l'échantillon de la latérite de Pabré (Sore et al., 2018).....	32
<b>Figure 10</b> : Influence de [BM] sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène.....	34
<b>Figure 11</b> : Influence de [Lat] sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène. Conditions opératoires : [BM] = 60mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 40 mg/L, pH = 3, T=25°C, vitesse d'agitation= 1000 trs/min, $\lambda=661$ nm .....	35
<b>Figure 12</b> : Influence de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène. Conditions opératoires : [BM] = 60mg/L, [Latérites] = 3g/L, pH = 3, T=25°C, vitesse d'agitation= 1000 trs/min $\lambda= 661$ nm .....	36
<b>Figure 13</b> : Cinétique de 1er et 2e ordres de décoloration de BM par procédé Fenton hétérogène en utilisant les grains de latérite Ø 1-1.6 mm. ....	37
<b>Figure 14</b> : Schéma du réacteur à lit fixe en fonctionnement continu.....	38
<b>Figure 15</b> : Réacteur à lit fixe mis en place.....	40
<b>Figure 16</b> : pourcentage d'élimination de BM par adsorption dans le réacteur .....	41
<b>Figure 17</b> : Pourcentage d'élimination de BM par Fenton hétérogène dans le réacteur .....	43

## INTRODUCTION

### Contexte général et problématique

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion cohérente et rationnelle. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés (Haddou, 2010). La disponibilité des ressources hydriques peut être aussi liée à la qualité de l'eau, étant donné que la pollution des sources hydriques peut exclure différents types d'utilisation (UN Water, 2017). En effet, ces usages (domestiques, industrielles ou agricoles) requièrent tous en abondance une eau de qualité. Ainsi, la protection de l'environnement exige une attention particulière à l'égard des activités industrielles qui, en raison des procédés de fabrication et de transformation de la matière première en produit fini, utilisent de grandes quantités d'eau et génèrent par la suite des rejets polluants d'une extrême diversité. Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile où les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Selon la Banque Mondiale, la consommation d'eau spécifique pour la teinture varie de 30 à 50 litres par kg de tissu en fonction du type de colorant utilisé et sont responsables de 17 à 20% de la pollution d'eau dans le monde (Kant, 2012).

De grandes quantités de colorants sont produites et appliquées annuellement dans de nombreuses industries, y compris les industries textiles, cosmétiques, du papier, du cuir, pharmaceutiques et alimentaires (Hai et al., 2007). Il existe plus de 100 000 colorants disponibles dans le commerce dont la production mondiale annuelle est estimée à plus de 8.105 tonnes (Mansour et al., 2011). D'après la Chambre de Commerce et d'Industrie du Burkina (CCI), la quantité de colorants importée au Burkina-Faso est de 79 tonnes en 2012.

Il faut noter que, la présence même de traces de colorants dans l'effluent est très visible et indésirable (Hao et al., 2000). Ainsi, la libération d'eaux usées colorées dans l'écosystème est une source remarquable de pollution esthétique, mais aussi d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique (Gemeay et al., 2003). A cet effet, limiter l'impact de ces eaux usées sur la santé et l'environnement par le développement des procédés d'oxydation avancés (POA) semble être d'excellentes méthodes de traitement des effluents contenant des colorants, et une alternative viable aux procédés déjà utilisés. Au cours des dernières années, les POA ont reçu une grande attention pour l'élimination des toxiques, des produits chimiques récalcitrants, des colorants et autres contaminants provenant des égouts et eaux usées (Khataee et al., 2011; Nitoi et al., 2013).

L'un des POA particulièrement prometteur est celui basé sur le réactif de Fenton, qui est une technologie éprouvée et efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluants organiques (Arnold et al., 1995). Les POA sont basés sur la génération d'espèces hautement réactives, qui réagissent sans discrimination avec une grande quantité de composés, à un taux de réaction élevé (Lucas and Peres, 2006; Pera-Titus et al., 2004). Le procédé Fenton utilise les ions ferreux comme catalyseurs qui réagissent avec l'eau oxygénée et génèrent ainsi des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  possédant des propriétés oxydantes puissantes (Spacek et al., 1995). Le procédé Fenton homogène présente de nombreux avantages tels que la haute performance en matière de décoloration, la capacité dans l'oxydation d'une large gamme de contaminants, ainsi que la simplicité et le faible coût (Bigda, 1995). Il peut également fonctionner à température ambiante et à pression atmosphérique. Cependant, un inconvénient important de ce procédé homogène est la concentration élevée de fer qui reste en solution à la fin du traitement. Les concentrations typiques sont de 50 à 80 ppm pour les procédés par lots, ce qui est nettement supérieur à la limite de 2 ppm imposée par les directives de l'Union européenne (UE) (Sabhi and Kiwi, 2001). Afin de remédier à ces inconvénients, d'intenses activités de recherche se sont focalisées sur le développement d'une alternative attractive qui est le Fenton hétérogène. Le procédé Fenton hétérogène utilise un catalyseur solide comme source de fer dans la réaction. Récemment, des travaux de recherche ont montré les potentialités de la latérite, comme catalyseur dans le procédé Fenton (Khataee and Pakdehi, 2014). La latérite recouvre 33 % des continents et se retrouve surtout dans les zones intertropicales à l'instar du Burkina Faso. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche exploratoire initiés à 2iE depuis 2013 sur l'utilisation de la latérite comme source de fer et catalyseur hétérogène pour le procédé Fenton (DA, 2015; KOFFI, 2015; Maba, 2014). Ces travaux ont permis de démontrer que la latérite du Burkina Faso peut être utilisée pour catalyser la dégradation du bleu de méthylène, utilisé comme polluant modèle, par un procédé Fenton hétérogène en mode batch (réacteur fermé). Afin de pouvoir envisager une application industrielle de ce procédé, il convient d'étudier son comportement en fonctionnement continu. L'objectif général de cette étude est de concevoir un système en continu pour l'élimination de colorants bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène en utilisant la latérite locale. Spécifiquement il s'agira de :

- Dimensionner un réacteur continu à lit fixe de type piston, simple et performant ;
- Tester les performances épuratoires du pilote mis en œuvre en utilisant un colorant modèle dans les conditions optimums.

Le présent rapport présente la synthèse de notre démarche et des résultats obtenus. Il est structuré en trois (03) Chapitres : le premier chapitre propose, à travers une synthèse bibliographique, un état des lieux des connaissances sur le sujet, des généralités sur les effluents d'industries textiles ainsi que les différents procédés de traitements qui y sont appliqués. Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales, décrit les techniques analytiques utilisées pour la réalisation de l'étude et expose les étapes du dimensionnement du réacteur à lit fixe. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats du dimensionnement et des tests réalisés pour vérifier son fonctionnement. A la fin de ce rapport, la conclusion rassemble les résultats essentiels et les perspectives proposées pour des voies possibles de poursuite des investigations.

## **CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

Ce chapitre va consister à faire une revue bibliographique approfondie portant sur le traitement des colorants d'effluents d'industries textiles par procédé Fenton hétérogène.

### **I.1) LES COLORANTS**

#### **I.1.1) Historique**

Les découvertes archéologiques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire (Zollinger, 2003). Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant Jésus Christ.

À partir du XIX<sup>e</sup> siècle, les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches menées depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules (Bafana et al., 2011). Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo (Welham, 2000).

Néanmoins, l'industrie des colorants synthétiques a débuté véritablement en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Suite à cela, de nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé (Samiha Hammami, 2008). En conséquence, au début du XX<sup>e</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels sur le marché.

#### **I.1.2) Définition d'un colorant**

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration (Noroozi et al., 2008). Le traitement qui conduit à ce résultat est appelé suivant le cas : teinture, impression, peinture, enduction, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple adhésion dans le substrat (Guillemonat and Traynard, 1970).

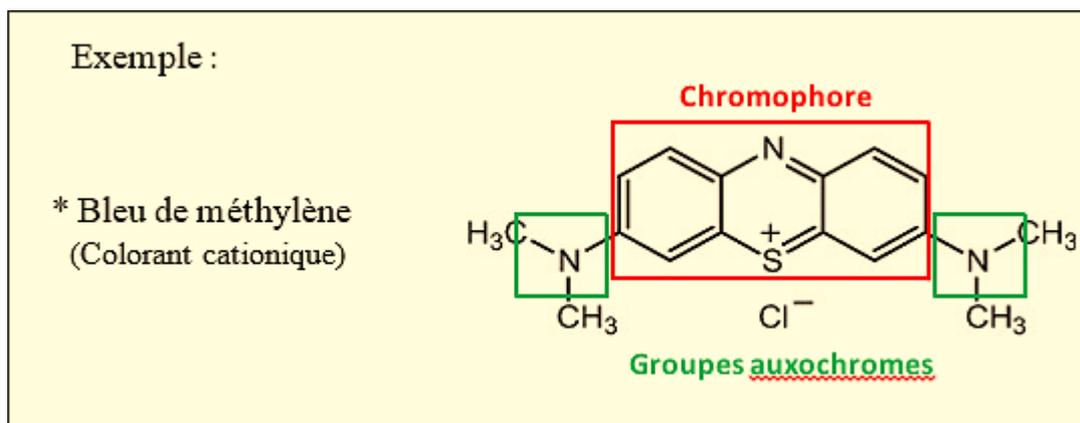
### I.1.3) Nature des colorants

Les colorants se distinguent par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) (Mansour et al., 2011). La couleur est intimement liée à la composition et la structure des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait constaté que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « **chromophores** » présentant des instaurations et des systèmes conjugués. Ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « **auxochromes** » ((Flandrin-bletty, 1991). Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1** : principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante (Guivarch, 2004)

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-) ou méthine (>C=)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	

En général, comme le montre la Figure 1, les colorants constituent un assemblage de groupements chromophores et auxochromes (Chergui, 2010).

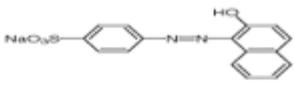
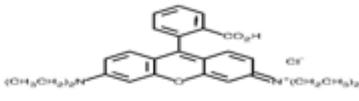
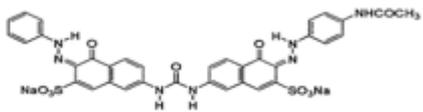
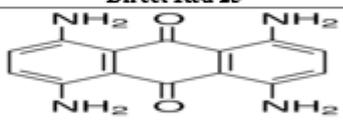
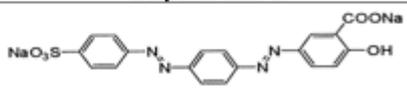
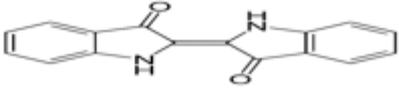
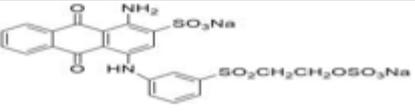


**Figure 1** : Exemple de groupe chromophore et auxochrome dans la molécules de BM

### I.1.4) Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Colour index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Certains auteurs tels que Seyewetz and Sisley (1896) ont regroupé les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Annexe 1). D'autres comme Mansour et al. (2011), ont regroupé les colorants d'après leur technique d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Tableau 2).

**Tableau 2** : principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisations (Samiha Hammami, 2008).

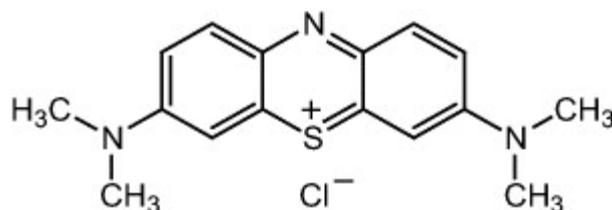
Classe tinctoriale	Affinité pour les fibres et autres utilisations	Nature chimique	Exemples
<b>Colorants acides</b>	Nylon, la laine, la soie, le papier et le cuir	Azoïques, Anthraquinones, triphénylméthanes, nitro et nitroso	 <b>Acid orange 7</b>
<b>Colorants basiques</b>	Papier, acryliques, polyester, encres	Diphénylméthanes, triarylméthanes cyanines, azoïques, xanthènes, oxazines et anthraquinones	 <b>Rhodamine B</b>
<b>Colorants directs</b>	Coton, nylon, la viscose, le lin, le cuir, la soie et les fibres polyamides	Azoïques, stilbéniques, oxazines phtalocyanines	OU  <b>Direct Red 23</b>
<b>Colorants dispersés</b>	Le polyester, fibres cellulosiques (acétate et triacétate), les fibres de polyamide	Azoïques, anthraquinoniques, nitro naphthoquinone	et  <b>Disperse blue 1</b>
<b>Colorants à mordant (au chrome)</b>	Fibres polyamides, laine	Azoïques et anthraquinoniques	et  <b>Mordant orange 6</b>
<b>Colorants de cuve</b>	Fibres cellulosiques	Anthraquinoniques et indigoïdes	 <b>Indigo</b>
<b>Colorants réactifs</b>	Fibres cellulosiques, coton, lin, laine, soie et certains polyamides	Azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines, oxazine	 <b>Reactive blue 19</b>

### I.1.5) Les colorants aziniques (thiazines)

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. On compte au nombre de cinq, les colorants thiazines connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Ils ont été utilisés et employés par VijayaáRaju and BangaráRaju (1993) comme antihistaminiques, tranquillisants dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie et aussi comme des insecticides et des photo-sensibilisateurs dans le traitement du cancer (Lee and Mills, 2003). D'après les études de Karim et al. (2010), le plus important colorant azinique rencontré est le bleu de méthylène et est aussi le plus utilisé pour l'anoblissement du coton, du bois et de la soie.

#### I.1.5.1) Colorant textile : le bleu de méthylène

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène, car il est généralement utilisé comme un modèle expérimental de colorant (contaminant cible) dans les études sur les techniques de décoloration d'effluents textiles. Le colorant bleu de méthylène aussi appelé chlorure de méthylthioninium (ou 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium) est un colorant cationique de formule  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et de masse molaire 319,85 g.mol<sup>-1</sup> avec des pourcentages massiques de 60,08% C, 5,67% H, 11,08% Cl, 13,14% N, 10,03% S. La Figure 2 présente la formule développée du bleu de méthylène :



**Figure 2** : Structure chimique du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène fut synthétisé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876, et c'est un colorant soluble dans l'eau et plus faiblement dans l'alcool. Le Tableau 3 compile les différentes utilisations du bleu de méthylène comme molécule modèle dans les travaux de recherche portant sur la décoloration d'effluents d'industries textiles.

**Tableau 3 :** Quelques travaux de la littérature sur l'élimination du bleu de méthylène

<b>Matériaux</b>	<b>Mode de traitement</b>	<b>Références</b>
Fe(II) Fe(III)-LDHs	Fenton hétérogène	(Wang et al., 2014)
Charbon actif à base de coque de graine d'Acacia	Adsorption	(Kumar and Tamilarasan, 2013)
FeOACFs/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton hétérogène	(Yao et al., 2013)
Argile naturelle de Tazan	Adsorption	(Baliti et al., 2014)
Matériaux poreux types zéolithe et mésoporeux	Adsorption	(Abbad and Lounis, 2014)
Charbon actif à partir des résidus de l'agriculture	Adsorption	(Benamroui, 2015)
Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>	Photocatalyse	(Ammari et al., 2016)
Charbon actif à partir de coquille d'amande amère	Adsorption	(Trachi et al., 2014)
Charbon actif à partir de tige de datte	Adsorption	(Merzoug, 2014)
FeO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton hétérogène	(Velichkova, 2014)
La-Fe-montmorillonite (Lanthanum-fer-montmorillonite)	Fenton hétérogène	(Fida et al., 2017)
Magnétite naturelle et persulfate de potassium	Fenton hétérogène	(Aghdasinia et al., 2016)
Zéolite (échangée par du Fe)	Photo-Fenton hétérogène	(Tekbaş et al., 2008a)

### **I.1.5.2) Toxicité du colorant bleu de méthylène**

Depuis de nombreuses années, les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont révélé jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg (Danel and Barriot, 1999). En effet, si la dose est élevée, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau. Les travaux menés par Ghosh and Bhattacharyya (2002) ; Hameed et al. (2007) ont montré que le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Ils vont plus

loin en disant que lors de son inhalation, il peut causer une respiration difficile et son ingestion par voie orale produit une sensation de brûlure et peut provoquer d'autres symptômes tels que la nausée, les vomissements, la diarrhée, la transpiration abondante et la confusion mentale. De plus, les études de Kebiche (1996) ont révélé qu'il est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de  $0,1\text{mg.L}^{-1}$  et  $2\text{ mg.L}^{-1}$  respectivement.

## **I.2) PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS D'INDUSTRIES TEXTILES**

Aujourd'hui, malheureusement, force est de constater que des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction, voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité connue de certains d'entre eux. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur composition hétérogène, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La toute première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par le moyen de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. D'après (Kurbus et al., 2002), les techniques de décoloration interviennent le plus couramment en deuxièmes étapes dans le cas des effluents d'industries textiles et se classent en trois types : physiques, chimiques et biologiques. Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs limites vis-à-vis du traitement des colorants.

### **I.2.1) Traitements physico-chimiques**

#### **I.2.1.1) Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique qui a pour objectif d'éliminer les MES (matière en suspension) et les colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ ou filtration (Simate et al., 2012). L'étape de coagulation consiste à injecter et à disperser rapidement de produits chimiques permettant ainsi de déstabiliser les fines particules en suspension ou colloïdes pour ainsi faciliter leur agglomération. La floculation quant à elle, consiste à ajouter un flocculant (ions métalliques (fer, aluminium) ou des macromolécules (poly électrolytes) qui vont favoriser l'agrégation des floccs, tout en neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules. Les interactions de Van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur

floculation (Simate et al., 2012). Cette technique est en effet très souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Papić et al. (2000) ont travaillé sur l'élimination des eaux de teinturerie en utilisant la coagulation-floculation. Ils ont obtenu 99,5% de décoloration. Cependant, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Aussi, d'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé : leur réutilisation ou régénération reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **I.2.1.2) Adsorption (sur charbon actif)**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface de solide appelés adsorbants selon divers processus (A. Bagreev, S. Bashkova, and T. J. Badosz). En effet, le charbon actif est un carbone généralement microporeux, capable d'adsorber les polluants dans les liquides et les gaz et caractérisé par une très grande surface spécifique. Il est sous la forme d'une poudre inodore et insipide, noire et fabriquée à partir de bois ou d'autres matériaux carbonés qui ont été exposés à des températures élevées dans un environnement privé d'air, ce qui entraîne une forme très poreuse (Olafadehan et al., 2012). Il existe deux types de charbon actif : charbon actif en grain (CAG) et le charbon actif en poudre (CAP). D'après les études de Raghavacharya (1997) : le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs), pour un type donné de carbone dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. Anouar et al. (2014) ont étudié l'élimination du violet 5R (colorant azoïque) par adsorption sur charbon actif en poudre. Après 10 min d'agitation, ils ont obtenu 98% d'élimination du colorant azoïque (violet 5R) pour des concentrations de colorant compris entre 10 et 4 mol/L, à pH 2, avec 10 mg/L de CAP. Cependant, l'utilisation de ces techniques non destructives requiert des opérations postérieures onéreuses de régénération.

### **I.2.1.3) Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane piloté par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. Selon Calabro et al. (1990), parmi les quatre types de procédés membranaires, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais

l'osmose inverse reste la plus répandue. Quant à la nano filtration, elle s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés grâce à une membrane écran. Les travaux menés par Khouni et al. (2011) sur la filtration des colorants réactifs (Blue Bezaktiv S-GLD 150 et Black Novacron R) par nano filtration ont montré d'excellentes performances en terme de décoloration (supérieure à 99%) et une rétention partielle de DCO et de salinité d'environ 56% et 35% respectivement. Toutefois, ces procédés restent très limités dans leurs applications et nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et aux coûts de fonctionnement élevé puisque ce sont des procédés très énergivores.

### **I.2.2) Traitements chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement mais aussi de post-traitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation (Chergui, 2010). Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$  et  $O_3$ . Parmi ces trois réactifs, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens et al., 2003). Cependant l'oxydation seule par le  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. (1998) ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypo-chlorure de sodium et ont remarqué que, même si la molécule initiale est oxydée, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

### **I.2.3) Procédé Fenton**

#### **I.2.3.1) Historique**

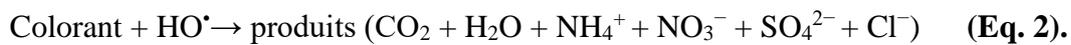
Henri J. Fenton a remarqué en 1894 qu'il était possible d'activer  $H_2O_2$  avec les sels de Fe(II) et de cette manière d'oxyder l'acide tartrique (Fenton, 1894). Ce n'est que 40 ans plus tard, que Haber and Weiss (1934) dégage l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation. Par la suite le mécanisme dans lequel la formation de  $OH^\circ$  est l'étape clé et que l'on appelle Fenton classique est développé et approfondie (Walling, 1998).

### **I.2.3.2) Introduction sur le procédé Fenton**

L'oxydation homogène avec le réactif de Fenton se produit en présence d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne qui amène à la formation des radicaux hydroxyles (Eq.1).



Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnue (Tarr, 2003). En effet, ce procédé possède des caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques car, les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement. En plus de cela, les réactifs sont simples à manipuler, plus ou moins sans danger pour l'environnement et les produits finaux ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire. Ainsi, sur les colorants synthétiques, les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel, réagissent très rapidement pour conduire à leur minéralisation ou donnent des sous-produits facilement biodégradables (Haddou, 2010).



En phase homogène du procédé fenton, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide). Tandis qu'en catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits (Haddou, 2010).

### **I.2.3.3) Limites du procédé Fenton homogène**

Le procédé Fenton homogène est considéré aujourd'hui comme un procédé dont la mise en œuvre est simple et plus utilisé dans le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles (Sabhi and Kiwi, 2001). Cette réaction présente un inconvénient majeur : Les réactions réalisées en phase homogène nécessitent une quantité plus ou moins considérables des réactifs à un prix élevé en solution, ce qui est très coûteux et nécessitant de grandes quantités de produits chimiques. De plus, en fin de traitement, le fer est précipité par addition de soude, entraînant des coûts supplémentaires liés aux produits chimiques et à la gestion des boues ainsi formées, sans compter la perte du réactif. Le procédé Fenton hétérogène constitue une solution attractive pour pallier aux inconvénients du procédé en phase homogène.

#### **I.2.3.4) Procédé Fenton hétérogène**

##### Mécanisme

Parmi les différents POA, le processus Fenton hétérogène est un bon choix en raison du grand pouvoir d'oxydation des radicaux hydroxyle formés à partir de la réaction de Fenton et des propriétés uniques des catalyseurs riches en fer (Bayat et al., 2012). Le mécanisme de décomposition de  $H_2O_2$  dans la réaction de Fenton hétérogène est encore bien moins connu qu'en système homogène.

##### Support du catalyseur

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs. En utilisant des catalyseurs riches en fer dans le procédé de Fenton, certains inconvénients du procédé Fenton homogène peuvent être évités (Khataee et al., 2013). De plus, les catalyseurs de fer présentent des avantages tels que : la stabilité dans les processus thermiques et chimiques, aucun dommage pour l'environnement, la durabilité et la réutilisation (Kasiri et al., 2008; Neamtu et al., 2004). Cependant, plusieurs études se sont penchées sur le recyclage du catalyseur par la mise en œuvre d'une réaction avec un catalyseur hétérogène. Matta et al. (2007) ont étudié la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) dans une solution aqueuse ou dans des systèmes de suspension de sol, en présence de différents oxydants (réactif de Fenton, persulfate de sodium, peroxymonosulfate et permanganate de potassium) et par différents minéraux de fer (ferrihydrite, hématite, goéthite, lépidocrocite, magnetite et pyrite). Les résultats ont montré que le réactif de Fenton a été le seul oxydant capable de dégrader le trinitrotoluène (TNT) en solution ( $k_{app} = 0,0348 \text{ min}^{-1}$ ) avec une oxydation complète du polluant évitant l'accumulation de sous-produits toxiques possibles. Dans le même ordre d'idée, Duarte et al. (2013) ont étudié le traitement des effluents textiles par procédé Fenton hétérogène dans un réacteur à lit fixe rempli d'un catalyseur à base de charbon actif imprégné de fer (CA/Fe). Les résultats trouvés dans le cas de l'utilisation du colorant modèle Alcian Blue-tetrakis (méthylpyridinium ou AB) ont montré environ 93,2% de décoloration et un taux d'élimination de 54,1% du carbone organique total (COT) dans les conditions suivantes : [AB] égale à 0,01 mM, un temps de contact de 3,3 g  $\text{min ml}^{-1}$ , concentration d'alimentation de  $H_2O_2$  égale à 30,0 mM, pH = 2,5 et T = 50 ° C. De plus, les auteurs ont constaté une décoloration presque totale (96,7%), une forte réduction du COT (73,6%), ainsi que de la demande chimique en oxygène (DCO) de 66,3% et une demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ ) de 72,5%, lors du passage d'un effluent réels d'une industrie de coton. Dans la même optique, les travaux menée par Dantas et al. (2006) sur le

charbon actif fonctionnalisé avec des oxydes de fer a été efficace dans le traitement des effluents textiles à un pH de 3. Dans la littérature, de nombreux auteurs utilisent l'argile comme support de fer. A l'instar de Nogueira et al. (2009), qui ont utilisé la montmorillonite brute comme support de fer pour dégrader du bleu de méthylène en présence du peroxyde d'hydrogène. Les expériences de cette étude ont montré qu'une surface hautement réactive peut-être régénérée par  $H_2O_2$ , favorisant une réaction catalytique hétérogène pour oxyder les composés organiques du milieu aqueux sans aucun traitement préalable de la montmorillonite. La latérite qui est un matériau naturellement riche en oxydes de fer, semble être une solution attractive pour le traitement des polluants toxiques et réfractaires par procédé Fenton et n'a fait l'objet que très récemment de quelques travaux de recherche depuis 2014 (Khataee and Pakdehi, 2014).

### **I.3) LA LATERITE**

La latérite est un produit d'intense altération météorique et est constituée d'un assemblage minéral qui peut être fait de goethite ( $FeO(OH)$ ), d'hématite ( $Fe_2O_3$ ), d'hydroxyde d'aluminium, de kaolinite et de quartz (Lawane et al., 2011). Elle est donc naturellement riche en oxyde de fer. C'est aussi un matériau qui est tendre à l'état frais et devient dur une fois exposé à l'air. Les phases de fer principalement présentes sont la Goethite, l'hématite ainsi qu'une très faible quantité de Ferrite (fer-alpha). Ces phases en solution libèrent généralement des ions ferriques ( $Fe^{3+}$ ) (Khataee and Pakdehi, 2014). Dans la littérature, quelques auteurs ont travaillé sur la latérite en l'utilisant comme source de Fer dans les réactions de dégradation de colorants par procédé Fenton. Karale et al. (2013) ont obtenu à pH=3 et à 10 mg/L de concentration initiale, une élimination de 88% et 100% du polluant 2-Aminopyridine (2AP) respectivement pour la réaction Fenton et Photo-Fenton en utilisant de la latérite. De plus, Manu et al. (2011) ont effectué le traitement du paracétamol par procédé Fenton. Dans leur étude, la latérite a été utilisée comme source de fer pour le réactif de Fenton en comparaison avec le fer industriel  $Fe_2SO_4.7H_2O$ . En 240 minutes, ils ont obtenu un taux de destruction de 100% de paracétamol pour une concentration initiale de 10 mg/L à un pH optimum de 3, à température ambiante et un rapport  $R=[H_2O_2] / [fer\ de\ latérite]$  égal à 40. Il faut noter que ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux de DA (2015) ; KOFFI, (2015) ; Maba (2014) sur la dégradation des effluents textiles cas du bleu de méthylène par procédé Fenton homogène et hétérogène en utilisant la latérite. Les résultats de ces différentes études ont montré respectivement que:

- Le lit de latérite semble être plus efficace dans le traitement de la coloration que l'attaque acide simple et que le rendement de dégradation du BM était sensiblement le même quel que soit la source de Fer (DA, 2015) ;
- La latérite traitée thermiquement à 600°C était efficace avec des pourcentages de décoloration de 34,4 % en adsorption simple et 98 % en Fenton hétérogène au bout de 100 minutes de traitement (KOFFI, 2015) ;
- Le lit de latérite avec ajustement du pH a permis une dégradation du colorant de 44% pour un temps de traitement de 5 heures, tandis que le traitement par l'attaque acide, lui a dégradé le BM de près que 100% (les taux d'abattelements pour l'attaque acide de la latérite de Dano et de Koubri sont respectivement de 99% au bout de 40 min et de 97% pour une manipulation d'environ 1 heure) (Maba, 2014).

Outre la latérite, il existe un certain nombre de matériaux qui peuvent être utilisés comme support catalytique dans le procédé de Fenton, y compris les argiles, les hydrotalcites (argiles anioniques), les zéolites et les silices (Ramirez et al., 2007). Il est rapporté que la latérite présente une texture qui contient des mésopores de 2 nm à 50 nm avec des particules sphériques étroites (Khataee and Pakdehi, 2014). Cette caractéristique offre une surface réactive qui permet une plus grande rapidité de la réaction.

De même, par rapport à d'autres catalyseurs solides tels que argiles naturelles, supports de résine et zéolites, la latérite possède une plus haute teneur en ions Fe (Navalon et al., 2010). En fait, en raison de la faible teneur en fer des catalyseurs précités, des méthodes telles que l'imprégnation, l'hydrothermie et l'échange d'ions sont utilisées pour obtenir un pourcentage approprié d'ions ferreux dans les catalyseurs finaux (Navalon et al., 2010; Ramirez et al., 2007). En revanche, certains des procédés Fenton utilisant des catalyseurs hétérogènes à base d'argiles et les zéolites sont efficaces à plus de 60°C (Maurya et al., 2003; Timofeeva et al., 2009). En outre, d'autres principaux privilèges de la latérite sont les suivants : abondance, coût considérable, thermiquement et chimiquement stable et une bonne alternative aux sels ferreux traditionnels appliqués dans des conditions homogènes et hétérogène du processus de Fenton (Tekbaş et al., 2008b; Zhang et al., 2011).

## **I.4) GENERALITE SUR LES REACTEURS CHIMIQUES**

### **I.4.1) Définition**

Le réacteur est un appareil permettant de réaliser une réaction chimique, (transformation d'espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires). C'est aussi le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques.

Ils constituent le cœur des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries ou les complexes métallurgiques que dans les usines chimiques ou para chimiques. Dans ces genres d'unités industrielles, les réacteurs sont généralement entourés d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction (Trambouze and Euzen, 2002). On les retrouve également dans les installations de lutte contre la pollution pour épurer, par voie chimique, un certain nombre d'effluents. En effet, on rencontre ainsi des fours, des chaudières, des bacs, des colonnes, des ballons, des mélangeurs, des fours tournants, des hauts-fourneaux ou de simples tubes. Tous ces appareils ont cependant en commun le fait que leur fonction est de réaliser une transformation chimique. En se référant aux caractéristiques principales d'une réaction chimique, on devrait être capable de donner un certain nombre de critères qui serviront de base à une classification.

#### **I.4.2) Classification des réacteurs chimiques**

L'association réacteur-réaction chimique va être influencée par trois facteurs spécifiques, à savoir le réacteur lui-même, l'opération et le type de réaction.

##### **I.4.2.1) Classification selon les types de réacteur**

On rencontre la plupart du temps deux types de réacteur industriel, à savoir le tube et la cuve

###### **❖ Le tube**

Le réacteur est un tube caractérisé par une certaine longueur ou le mélange réactionnel se déplace à la manière d'un piston.

###### **❖ La cuve**

Le réacteur est un récipient avec des dimensions identiques. La plupart du temps il est accompagné d'un dispositif qui garantit une agitation du mélange réactionnel.

##### **I.4.2.2) Classification selon les types de réaction**

Les réactions peuvent se dérouler complètement en phase vapeur ou liquide et, dans ce cas, on dit que la réaction a lieu en phase homogène. Au cas où les réactions se déroulent dans deux ou plusieurs phases, c'est-à-dire des combinaisons entre les phases vapeur, liquide et solide, alors les réactions se passent en phase hétérogène. Les réactions homogènes se produisent uniformément dans le volume; ce qui rend plus aisés les transferts de matière. Ces réactions ne sont pas très répandues dans l'industrie, sauf si cela se passe en phase gazeuse. Quant aux réactions hétérogènes, elles se produisent dans un petit volume bien déterminé, d'ailleurs lié à

l'hétérogénéité du milieu (le contact des réactifs n'est possible qu'à l'interface entre les phases). Ceci rend les transferts de matière et aussi de chaleur encore beaucoup plus délicats.

### **I.4.2.3) Classification selon les types d'opération**

Il est reconnu qu'un réacteur peut fonctionner suivant trois sortes d'opération. A savoir :

- ✓ Une opération continue : les réactifs et les produits sont continuellement chargé et soutirés du réacteur ;
- ✓ Une opération semi-continue : un des réactifs ou un des produits est continuellement ajouté ou soutiré ;
- ✓ Une opération discontinue : les réactifs sont chargés dans le réacteur en début d'opération et les produits sont soutirés quand la transformation est considérée comme finie.

### **I.4.3) Caractérisation principales des réacteurs chimiques**

Les principales caractéristiques à retenir sont :

- ✓ Les espèces chimiques mises en jeu, les relations stœchiométriques et le chemin réactionnel ;
- ✓ La nature des phases en présence (système monophasique et poly-phasiques ou hétérogène) ;
- ✓ Le mode d'activation des réactifs (le plus souvent thermique, catalytique ou par radiation) ;
- ✓ La cinétique formelle traduisant les lois de vitesse des diverses réactions.

### **I.4.4) Réacteur catalytiques**

#### **I.4.4.1) Introduction**

Au niveau des réacteurs catalytique fluide-solide, deux phases sont mises en présence : la phase solide pour le catalyseur et la phase fluide pour les réactifs et les produits de la réaction. Le catalyseur solide sert à augmenter la vitesse de réaction et donc, lors de sa mise en œuvre, il est important de considérer :

- L'ensemble catalyseur avec ses caractéristiques essentielles : (Son activité, sa sélectivité et sa stabilité) ;
- La réaction chimique ;
- Les conditions opératoires.

#### **I.4.4.2) Réacteurs catalytiques**

Au sein des unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction (Trambouze and Euzen, 2002).

- ❖ Dans tous types de réacteurs, il faut décomposer les contraintes qui proviennent du système chimique et celles provenant de la technologie du réacteur. En effet, on distingue trois principaux groupes de réacteurs catalytique: à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé, (Trambouze, 1993). Réacteurs catalytique à lit fixe

Les réacteurs de ce genre sont constitués essentiellement d'un lit fixe catalytique traversé par un mélange réactionnel. Le lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Ces grains ont généralement un diamètre compris entre 1 et 5 mm (Guichard, 2007). Lorsque l'empilement est contenu dans un seul tube qui constitue l'enveloppe du réacteur, le lit fixe est adiabatique tel que représenté en Annexe 2. La technologie la plus souvent rencontrée dans l'industrie est celle du lit fixe adiabatique, du fait de sa simplicité. Les lits fixes sont le plus souvent utilisés en tant que réacteur continu tubulaire. Plusieurs études se sont penchées sur le traitement des colorants et des eaux usées en utilisant des réacteurs catalytiques à lit fixe. Shao and Chen. (2017) ont effectué la dégradation oxydative du phénol avec  $H_2O_2$  dans un réacteur à lit fixe continu en utilisant des catalyseurs Fe-OMC en Fenton hétérogène. Les résultats indiquent que la conversion du phénol presque à 100% peut être réalisée dans le réacteur à lit fixe rempli de catalyseur Fe-OMC avec une hauteur de lit de 2 cm un débit d'alimentation de 2 mL/min. Il ajoute en disant que les principaux paramètres de fonctionnement du réacteur à lit fixe développé sont la hauteur du lit de catalyseur et le débit de la solution phénolique car ils définissent le temps de passage dans le réacteur. Dans le même ordre d'idée, Mesquita et al. (2012) ont utilisé un réacteur à lit fixe rempli d'un charbon activé imprégné de fer (Norix RX 3 Extra) pour l'oxydation chimique du colorant azoïque CSB (chicago sky blue) par Fenton hétérogène. Les résultats ont montré une conversion du colorant modèle de 88% et une élimination du COT d'environ 47% dans le réacteur avec une température T de 50°C, pH 3,  $W_{cat}/Q=4,1$  g min  $mL^{-1}$  ( $W_{cat}$  est la masse de catalyseur et Q le débit total d'alimentation) et une concentration de  $H_2O_2$  de 2,25 mM. Cette conversion a été reproductible pendant au moins trois cycles, ce qui montre à quel point ce type d'application pour les processus continus est prometteur.

❖ Réacteur à lit mobile

Le lit mobile est aussi constitué d'un empilement de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Dans ce cas, le catalyseur est animé d'un mouvement de translation de haut en bas sous l'effet des forces de gravité (Annexe 2). Quoique les autres possibilités ne soient pas exclues, cette mise en œuvre est surtout utilisée lorsqu'une seule phase fluide circule à travers le lit catalytique (Trambouze, 1993). Suivant le sens d'écoulement du fluide, il est possible d'avoir une configuration en co-courant, contre-courant ou courant croisé.

❖ Réacteur à lit fluidisé

Les particules de catalyseur sont placées pour ce type de réacteurs, dans un tube constituant l'enveloppe du réacteur. Une grille placée à la partie basse interdit aux particules de s'écouler vers le bas, pendant que le ou les fluides réactionnels sont injectés au-dessous de cette même grille. Par suite de l'écoulement des fluides vers le haut, les particules de catalyseur sont amenées dans un état dit de fluidisation, caractérisé par des mouvements aléatoires de toutes les particules. L'ensemble fluide + particules se comporte alors sous certains aspects à la manière d'un liquide (Trambouze, 1993). Dans le cas d'une fluidisation par un liquide, le lit fluide est beaucoup plus homogène et on atteint ce que l'on appelle la fluidisation particulaire. De la même façon, une fluidisation assez homogène peut être obtenue en injectant deux phases fluides (gaz + liquide) au bas du réacteur; on obtient ce qu'on appelle un lit en ébullition (Annexe 2) (Trambouze, 1993). La technique du lit fluide, de mise en œuvre beaucoup plus difficile que celle du lit fixe ou même du lit mobile, présente cependant des avantages indéniables et décisifs dans les deux cas suivants :

- Lorsque l'opération requiert une élimination ou un apport important de chaleur, selon que la réaction est exothermique ou endothermique;
- Lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur; la technique du lit fluidisé, de même que celle du lit mobile, se prête alors particulièrement bien aux soutirages de catalyseur usé et aux injections de catalyseur frais ou régénéré.

Les études menées par Aghdasinia et al, (2016) sur la dégradation du colorant azoïque cas de l'acide orange 7 (AO7) dans un réacteur pilote à lit fluidisé ré-circulant par procédé Fenton en utilisant de la magnétite naturelle (MN) et du persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ). Les résultats ont montré que l'efficacité de la dégradation de 75% a été obtenue pour traitement de l'AO7 (15 mg/L) dans les conditions souhaitées telles que pH5, 0.2 mM  $S_2O_8^{2-}$  et 0.5 g/L MN après 120 min de temps de réaction. Aussi, la vitesse de dégradation du colorant dans toutes les

expériences suivait la cinétique de pseudo second ordre avec des coefficients de corrélations ( $R^2 \geq 0.98$ ).

#### **I.4.4.3) Comparaison des différentes techniques de mise en œuvre**

Après cette brève description des réacteurs catalytiques, on peut essayer de les comparer entre elles en utilisant un certain nombre de critères de qualité, tels que ceux indiqués en (Annexe 3). De tout cela, il ressort que le lit fixe, avec une ou deux phases fluides, est certainement le système le plus répandu dans la pratique industrielle. La raison en est essentiellement de sa mise en forme et son aptitude aux très grosses capacités de traitement (2 Mt/an). Quant au lit fluidisé, il est plus avantageux dans le cas où l'opération nécessite un apport ou une élimination de chaleur (pour les réactions exothermique ou endothermique) et le catalyseur doit être régénéré fréquemment. Le seul avantage du lit mobile est de pouvoir régénérer le catalyseur en continu. En conséquence, les applications pratiques de cette technologie sont réservées à des cas de désactivation rapide du catalyseur que l'on rencontre, dans le procédé de reformage catalytique (Trambouze, 1993).

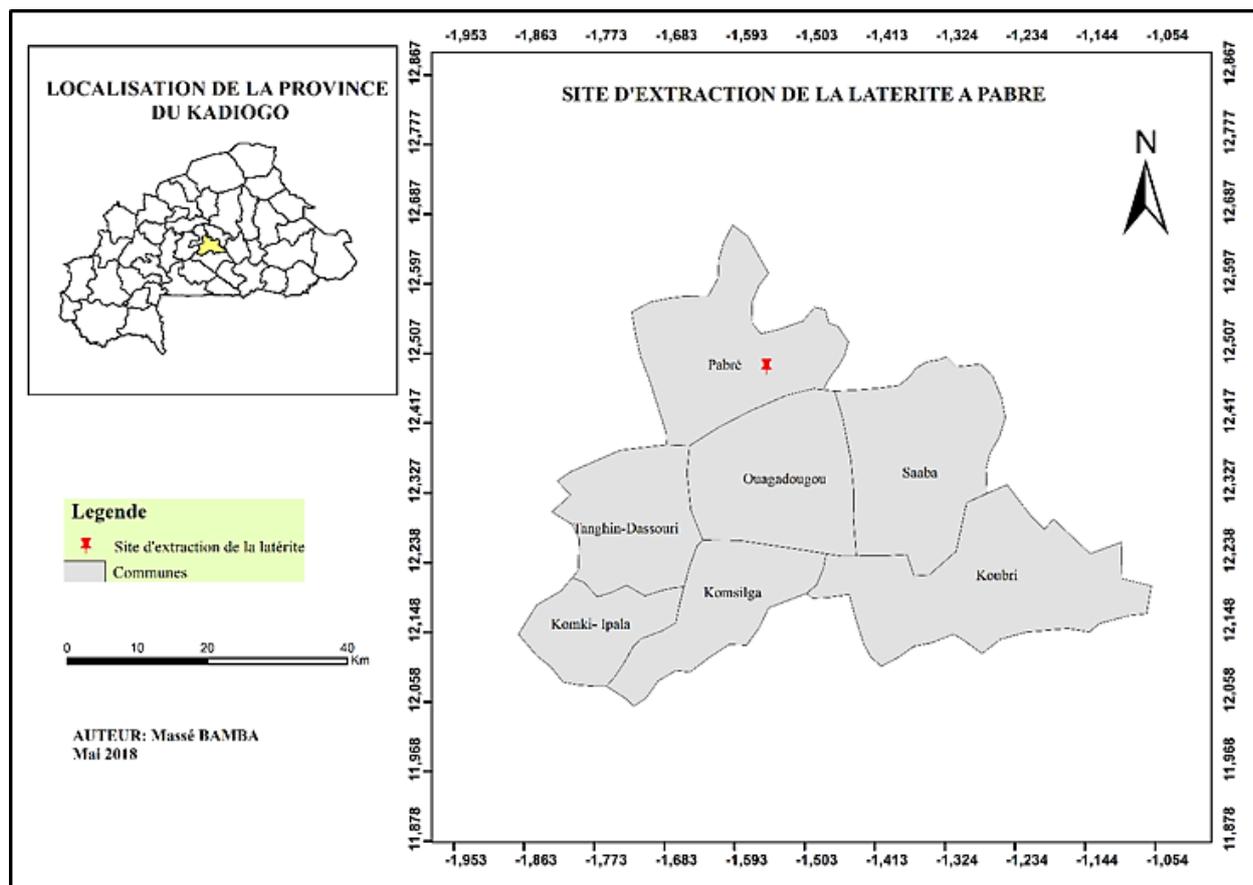
## CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

Dans le souci de concevoir un système continu d'élimination des effluents d'industries textiles sous climat sahélien, un certain nombre d'équipements et de méthodes ont été utilisées. Dans ce chapitre est présenté les produits utilisés, les méthodes utilisées au laboratoire LEHSA et LBEB et la démarche du dimensionnement du dispositif (l'unité pilote).

### II.1) LATERITE

#### II.1.1) Origine

La latérite utilisée dans ce travail a été extraite d'une carrière à Pabré dont les coordonnées du point d'extraction sont les suivantes : la latitude égale  $12^{\circ}29'24''N$ , la longitude à  $1^{\circ}33'07''W$  et d'altitude 317 m. Pabré est situé dans la région du centre du Burkina Faso plus précisément dans la province de Kadiogo (Figure 3). Le climat est du type soudano-sahélien avec une pluviométrie moyenne annuelle de 700 mm. Elle est caractérisée par deux saisons: une saison pluvieuse courte (de Mai à Septembre) et une saison sèche longue (entre Octobre à Avril). Les blocs de latérite ont été prélevés à des profondeurs comprises entre 0,5 et 5 mètres.



### II.1.2) Préparation du catalyseur : les grains de latérite

Dans cette étude, la quantité de latérite a été préparée dans l'optique de la réalisation des tests d'application du procédé Fenton hétérogène dans un réacteur à lit fixe comme catalyseur. Comme le montre la Figure 4, la granulométrie désirée a été obtenue par broyage d'un échantillon de latérite, afin d'obtenir des matériaux de plus petites tailles, à l'aide d'un broyeur los Angeles (Annexe 4). Le matériau broyé a ensuite été tamisé afin d'isoler les particules de tailles généralement comprise entre 1 et 1,6 mm. Les grains de latérite obtenus ont été soumis à un lavage simple avec de l'eau et séché à température ambiante.



Figure 4 : Processus de préparation des grains de latérite brute

### II.1.3) Caractérisation de la latérite

La caractérisation chimique et minéralogique de la latérite brute de Pabré a été élaborer par le laboratoire des matériaux et durabilité des constructions de Toulouse (LMDC). Cette caractérisation a été faite par diffraction des rayons X (DRX).

➤ Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. Le principe d'analyse des échantillons à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin \theta$  (Eq. 3)

Où :  $\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ )

d: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

#### II.1.4) Autres produits utilisés

D'autres produits chimiques ont été utilisés lors des analyses en laboratoire. Le Tableau 4 ci-dessous nous donne le récapitulatif de ces produits.

**Tableau 4** : Tableau récapitulatif des produits chimiques utilisés

Produits	Fournisseur	Qualité
Bleu de méthylène (BM)	Fluka	pur
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sigma-Aldrich	95%
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Prolabo	30%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich	32%
Eau distillée	Polisseur d'eau du LEHSA	0,055 $\mu$ S/cm

## II.2) COLORANT MODELE : BLEU DE METHYLENE

### II.2.1) Spectrophotométrie moléculaire UV/Visible

Les différents prélèvements au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre UV/visible de type JENWAY 710 (Annexe 4). La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Elle se fonde sur la propriété de la matière, en particulier de certains ions, atomes et molécules d'absorber certaine radiation. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans celle-ci, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert. Elle est définie par l'équation ci-dessous :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{Eq.4})$$

A : Absorbance

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergent ;

C : Concentration de la solution à analyser ;

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

l : Epaisseur de la cuve.

## II.2.2) Analyse du BM et ses sous-produits par spectrophotométrie UV/Visible

### II.2.2.1) Détermination des longueurs d'ondes d'adsorption maximale

La solution mère de BM de concentration 1 g/L a été préparée en mettant la poudre de BM dans un litre d'eau distillée. Les solutions filles devant servir aux différentes analyses, sont ensuite préparées par dilution d'un certain volume de la solution mère afin d'obtenir les concentrations désirées. Une solution fille de BM de concentration 60 mg/L a fait l'objet d'un balayage spectral entre les longueurs d'ondes 200 à 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration (Figure 5). Les pics de notre colorant BM sont obtenus à 291 nm et 661 nm. En comparant notre spectre à celui obtenu par (Ramirez et al., 2007), nous pouvons dire que le pic d'absorption rencontré dans la partie UV (291 nm) est dû au cycle benzénique de la molécule de BM, tandis que celui rencontré dans la partie visible correspond au groupe chromophore (groupe responsable de la couleur). Donc les analyses ont été réalisées à des longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorbance du colorant dans l'ultraviolet et le visible.

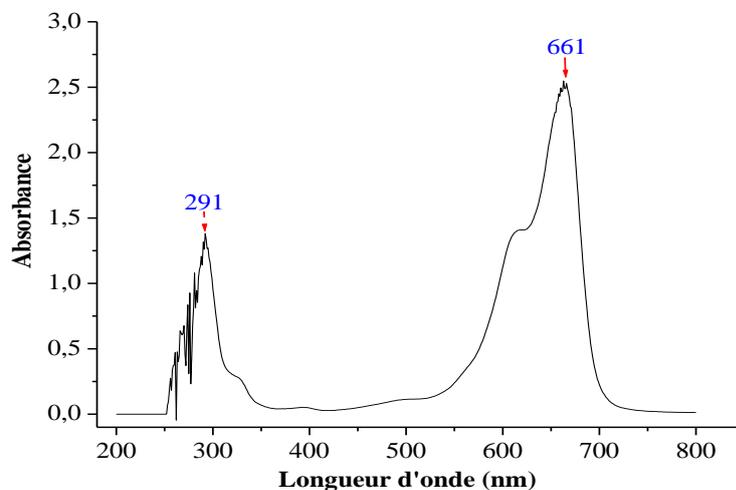


Figure 5 : Spectre UV/Visible du bleu de méthylène

### II.2.2.2) Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Une série de solutions standards de BM, de concentration [C] variant de 0 à 10 mg/L ont été préparées à partir de la solution mère. Les volumes **V<sub>i</sub>** à prélever sont calculés en appliquant l'équation suivante :

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i} \quad ; \text{(Eq.5)}$$

Avec :

**V<sub>i</sub>** : Volume de solution mère à prélever ;

**V<sub>f</sub>** : Volume final ;

**C<sub>f</sub>** : Concentration de l'étalon ;

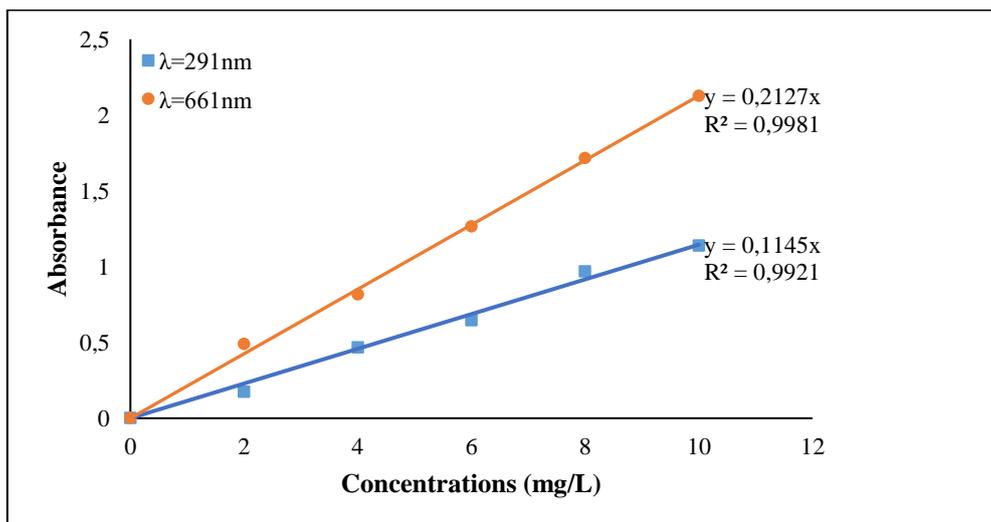
**C<sub>i</sub>** : Concentration de la solution mère (1g/l).

Le Tableau 5 récapitule les absorbances lues pour chaque solution étalon.

**Tableau 5** : Récapitulatif des absorbances lues pour chaque solution étalon

<b>Solution</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>[BM] mg/L</b>	0	2	4	6	8	1
<b>Absorbance à 291 nm</b>	0.000	0.173	0.465	0.645	0.968	1.138
<b>Absorbance à 661 nm</b>	0.000	0.49	0.815	1.265	1.715	2.125

Les courbes d'étalonnage obtenues sont représentés comme suit :

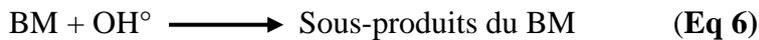


**Figure 6** : Courbes d'étalonnage du BM pour λ=291 nm et λ=661 nm

### II.3) TEST ET MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DECOLORATION DU BM PAR PROCEDE FENTON

Les performances catalytiques de la latérite au cours des tests de décoloration du BM ont été déterminées à partir des valeurs des absorbances obtenues à l'onde 661 nm. La cinétique a été étudiée dans le but de connaître la vitesse de réaction optimum de la latérite brute en grain, quant à la dégradation du BM par procédé Fenton hétérogène, par l'interprétation des données expérimentales. Elle a été déterminée tout au long de 240 min de contact d'une quantité de grain de latérite avec la solution de BM de concentration initiale connue à pH 3 et en présence d'une quantité précise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le mélange contenu dans un erlenmeyer de 250 ml est mis sous agitation à 1000 trs/mn. La latérite est par la suite séparée de la solution de BM par centrifugation à 800 rpm, puis la lecture de l'absorbance du surnageant est effectuée par le spectrophotomètre. Pour réaliser cette étude, nous avons adopté deux modèles de cinétique : les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Toutes les expériences ont été effectuées à la température ambiante du laboratoire, à environ 25°C.

L'équation bilan de décoloration du BM s'écrit :



- **Pour la cinétique d'ordre 1**

L'expression est donnée par :

$$V = -\frac{d[\text{BM}]}{dt} = K_1 \times C^1 \quad (\text{Eq.7})$$

On obtient par intégration (avec  $C=C_0$  à  $t=0$ ) que pour une cinétique d'ordre 1 :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_1 \cdot t \quad (\text{Eq.8})$$

Où : **K<sub>1</sub>** : constante de vitesse de réaction premier ordre en (min<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** et **C<sub>t</sub>** : sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/L).

**t** : Temps de réaction en (min).

On trace  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne K et C<sub>0</sub>.

- **Pour la cinétique d'ordre 2**

L'expression est donnée par :

$$V = -\frac{dC_t}{dt} = K_2 \times C^2 \quad (\text{Eq.9})$$

On obtient par intégration (avec  $C=C_0$  à  $t=0$ ) que pour une cinétique d'ordre 2 :  
Avec  $K_2$  la constante de vitesse de réaction de second ordre en ( $\text{min}^{-1}$ )

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 \cdot t \quad (\text{Eq.10})$$

On trace  $(1/C - 1/C_0) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $K$  et  $C_0$ .

Pour le calcul des rendements ou taux d'élimination  $R$  du BM, nous avons utilisé la formule ci-dessous :

$$R = \frac{[BM]_{\text{initiale}} - [BM]_{\text{finale}}}{[BM]_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (\text{Eq.11})$$

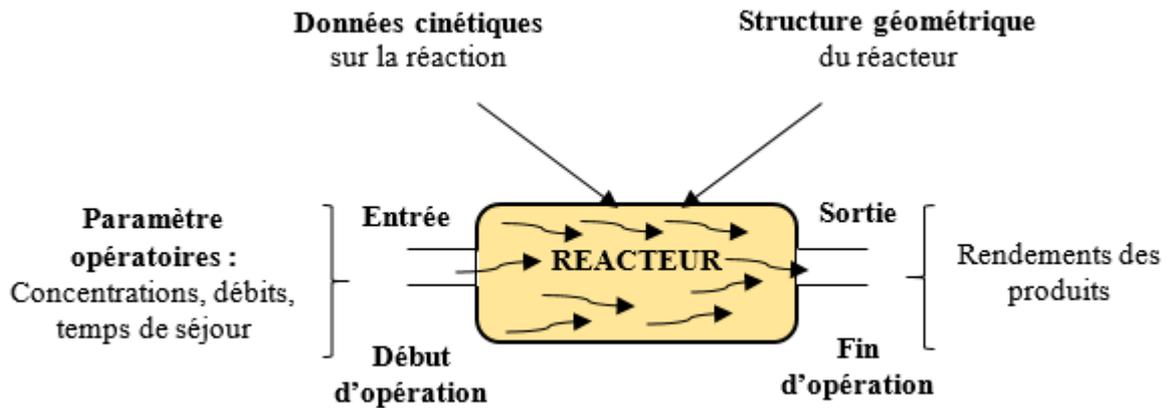
Des études expérimentales d'oxydation catalytique avec différentes charges de catalyseurs (3 g/L, 5 g/L et 7 g/L) ont été conduites en utilisant les conditions expérimentales suivantes: 60 mg/L de concentration de colorant (BM), pH 3, 25°C et 40 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En ce qui concerne, l'effet de la concentration de BM, des expériences d'élimination du BM ont été réalisées avec 40 mg/L, 60 mg/L et 80 mg/L de BM, 3 g/L de catalyseur (grain de latérite), 40 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3 et un temps de réaction de 240 minutes. Aussi, la recherche de la concentration en peroxyde d'hydrogène optimum a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 20 à 60 mg/L, en maintenant constantes la concentration en latérite à 3 g/L, la concentration en BM à 60 mg/L et le pH à 3.

## **II.4) CONCEPTION D'UN REACTEUR CONTINU A LIT FIXE DE TYPE PISTON**

Dans cette partie, il sera question de dimensionner un réacteur à lit fixe pour l'élimination du colorant modèle BM, ainsi que d'étudier son fonctionnement.

### **II.4.1) Dimensionnement du réacteur continu à lit fixe**

Le dimensionnement d'un réacteur passe d'abord par la connaissance du système de fonctionnement de celui-ci. Ainsi, la Figure 7 présente sous forme d'un schéma simplifié, les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur idéal



**Figure 7 :** Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur idéal (Trambouze, 1994)

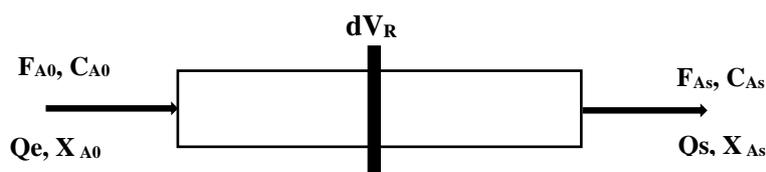
En prélude au dimensionnement, des essais en laboratoire sont réalisés afin de déterminer les paramètres opératoires optimums correspondant à la qualité de la solution à traiter. Ces paramètres opératoires à déterminer sont :

- Débit d'entrée  $Q$  ( $m^3/min$  ou  $mL/min$ );
- Concentration en colorants en entrée  $C_e$ , exprimée en ( $mg/L$ ) ;
- Concentration des réactifs utiles pour ce procédé Fenton exprimée en ( $mg/L$ ) ;
- Taux d'abattement visé (et donc concentration en sortie  $C_s$  à atteindre).

Ces paramètres opératoires serviront dans la prochaine phase qui est la détermination des dimensions de notre réacteur.

#### II.4.1.1) Calculs des paramètres liés au type d'écoulement

Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière avec une diffusion axiale négligeable, à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement. Elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement. Toutes les particules entrées ensemble ont le même temps de séjour dans le réacteur (Figure 8).



**Figure 8 :** Réacteur à écoulement piston

Nous choisirons comme variable d'espace le long de l'écoulement le volume  $V_R$  déjà balayé par la tranche de mélange, considérée depuis son entrée dans le réacteur, ce qui permet de traiter le cas d'une section droite  $\Omega$  R variable. Le bilan d'un constituant  $A_j$  doit s'écrire localement dans une tranche de volume  $dV_R$  fixe par rapport au réacteur. En adoptant l'hypothèse du fonctionnement piston et en effectuant un bilan matière sur notre réacteur, on établit :

$$\begin{array}{rclcl}
 \text{Débit entrant} & + & \text{Débit de production} & = & \text{Débit sortant} \\
 \text{dans } V_R & & \text{par la réaction} & & \text{de } V_R \\
 F_j & + & v_j r dV_R & = & F_j + dF_j
 \end{array} \quad (\text{Eq. 12})$$

$F_j$  et  $F_j+dF_j$  sont les flux en entrée et sortie de tranche  $dV_R$

- Sachant qu'il n'y a pas d'accumulation l'équation (11) devient :

$$\frac{dF_j}{dV_R} = v_j r \quad (\text{Eq.13})$$

- A condition que  $r$  ne dépende que de  $X$  (la conversion), le volume de réacteur  $V_R$  nécessaire à l'obtention d'un avancement donné s'obtient par intégration :

$$V_R = F_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \Rightarrow V_R = Q_0 \cdot C_0 \int_0^{X_{\max}} \frac{dX}{r} \quad (\text{Eq.14})$$

NB : Supposons qu'on n'est dans le cas d'une réaction d'ordre 1 d'où  $r = -k \cdot C_t$ .  
 Or,  $C_t = C_0 (1-X)$  donne :

$$V_R = -\frac{Q_0 \cdot C_0}{k \cdot C_0} \int_0^{X_{\max}} \frac{dX}{(1-X)} = -\frac{Q_0}{k} \times \ln(1 - X_{\max}) \quad (\text{Eq.15})$$

$$\boxed{V_R = -Q_0 \times \frac{1}{k} \cdot \ln(1 - X_{\max})} \quad (\text{Eq.16})$$

Connaissant le volume du réacteur nous pouvons déduire ainsi le temps de passage  $\tau$  par la formule suivante :

$$\boxed{\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \tau = -\frac{1}{k} \cdot \ln(1 - X_{\max})} \quad (\text{Eq.17})$$

#### II.4.1.2) Calculs des paramètres liés à la fonction du réacteur (lit fixe)

La conception d'un réacteur à lit fixe est généralement faite sur la base de la vitesse spatiale, déterminée au cours d'expériences faites au laboratoire ou en unité pilote, ou calculée à partir d'un modèle cinétique de la réaction. Cette vitesse spatiale indique la quantité de charge fraîche pouvant être traitée par unité de volume ou de masse de catalyseur et par unité de temps. Les travaux menés par (Trambouze, 1993) ont révélé que la vitesse spatiale ou encore appelé VVH (volume par volume et par heure) peut être aussi considéré comme l'inverse d'un temps de passage. Elle est déterminée par la formule suivante :

$$VVH = \frac{Q_0}{Vol_{cat}} = \frac{1}{\tau} \quad (\text{Eq.18})$$

Cette donnée de base permet donc de connaître le volume ou la masse de catalyseur à mettre en œuvre.

D'où :

$$Vol_{cat} = Q_0 \times \tau \quad \longrightarrow \quad Vol_{cat} = -Q_0 \times \frac{1}{k} \cdot \ln(1 - X_{max}) = V_R \quad (\text{Eq. 19})$$

**Conclusion** : le volume du réacteur est égal au volume de notre catalyseur dans ce cas.

À partir de là, les dimensions du réacteur seront calculées différemment selon qu'une ou deux phases fluides traversent le lit catalytique.

Dans le cas de notre étude, la section du lit sera calculée en vue d'avoir une géométrie convenable pour la construction et en tenant compte de la contrainte suivante évoquée par Trambouze (1993) :

$$\frac{L_{min}}{d_p} \geq \frac{8}{K} Re^{-\alpha} n \ln(1 - X)^{-1} \quad (\text{Eq.20})$$

Avec

X : Conversion du réactif principal ;

Re :  $U \cdot d_p / \nu$  nombre de Reynolds (écoulement turbulent  $Re \geq 200$ );

U : Vitesse massique superficielle du fluide ;

$L_{min}$  : épaisseur minimale du lit catalytique ;

$\nu$  : viscosité cinématique du fluide ;

$d_p$  : diamètre équivalent des grains de catalyseur ;

n : ordre apparent de la réaction ;

- Pour une phase gazeuse :  $K = 0,087$  et  $\alpha = 0,23$  ;

- Pour une phase liquide :  $K = 0,034$  et  $\alpha = 0,53$ .

➤ Détermination de l'épaisseur minimale ( $L_{\min}$ )

L'épaisseur minimale est obtenue par la formule de Trambouze (1993) citée précédemment :

$$L_{\min} \geq \left( \frac{8}{K} R_e^{-\alpha} n \ln(1 - X)^{-1} \right) \times d_p \quad (\text{Eq.21})$$

➤ Détermination de la masse de catalyseur ( $m_{\text{cat}}$ )

Etant donné que la masse volumique de la latérite varie entre 2800 à 3000 kg/m<sup>3</sup>, la masse de catalyseur ( $W_{\text{cat}}$ ) mise en œuvre est déterminée par la formule suivante :

$$W_{\text{cat}} = \rho_{\text{cat}} \times \text{Vol}_{\text{cat}} \quad (\text{Eq.22})$$

#### II.4.2) Tests des performances épuratoires du réacteur continu sur le colorant BM

A la suite du dimensionnement du réacteur, il était question de tester ses performances épuratoires sur le colorant modèle, le bleu de méthylène. A cet effet deux tests ont été effectués, le test d'adsorption simple et le procédé Fenton hétérogène dont le protocole est le suivant : dans un réacteur en polyéthylène à une enveloppe (15 cm de hauteur et 11,14 cm de diamètre intérieur), 5,71 cm de hauteur du lit catalytique ont été chargées. La solution à traiter contenant 60 mg/L de bleu de méthylène, 40 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et quelques gouttes d'acide sulfurique pour ajuster le pH de la solution ont été mélangées puis pompées à partir du haut du réacteur en polyéthylène à température ambiante. Le débit du fluide était de 2,5 mL/min. Des prélèvements de la solution réactionnelle ont été recueillis à des intervalles de temps définis tout le long du traitement de 5000 mL de la solution de BM, suivie de l'analyse de la dégradation et de la décoloration du colorant.

Il faut noter que le test d'adsorption a été réalisé suivant les mêmes étapes qu'en Fenton hétérogène, mais sans ajout de l'eau oxygénée.

## CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

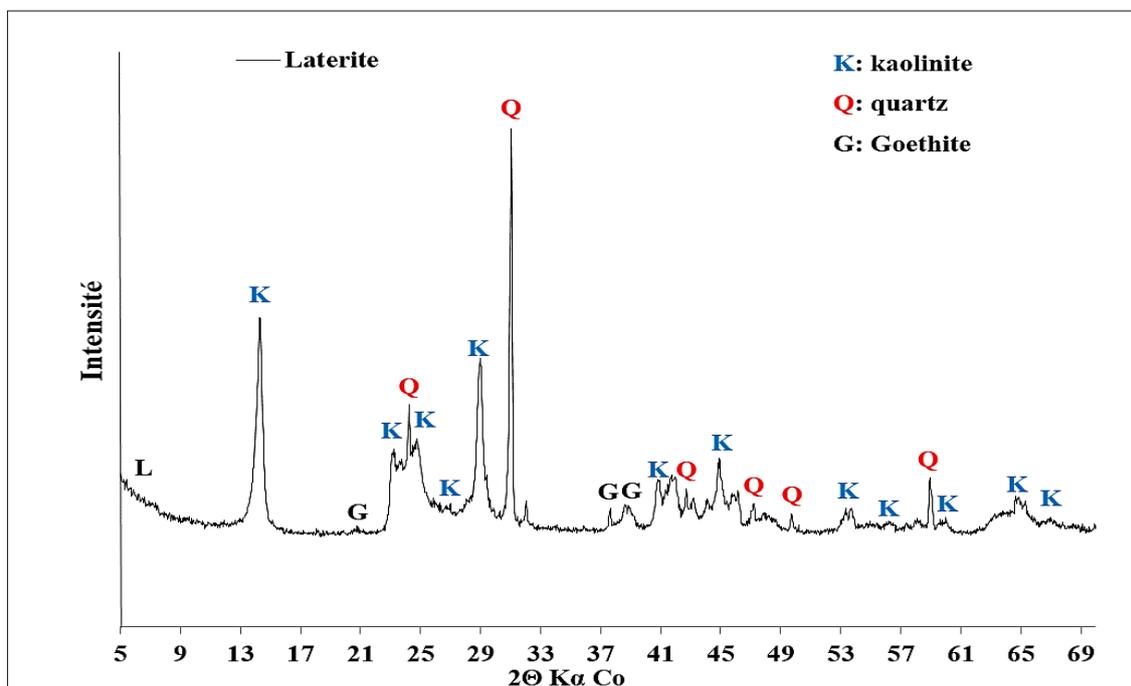
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux tests d'optimisation des paramètres opératoires de la réaction de Fenton hétérogène. Elles vont servir à dimensionner le réacteur catalytique à lit fixe. Une fois que cela est fait, nous allons ensuite tester l'efficacité du réacteur et enfin comparer les résultats à ceux des travaux précédents pour une meilleure évaluation des performances du système de traitement continu pour l'élimination du bleu de méthylène en utilisant de la latérite.

### III.1) ETUDES PRELIMINAIRES

#### III.1.1) Caractérisation physico-chimique de la latérite

Dans cette étude, l'analyse par diffraction des rayons X sur le catalyseur a été réalisée dans des travaux précédents. Les résultats issus de l'analyse sont présentés et discutés dans cette section afin de mieux comprendre les performances et mécanismes d'élimination du BM aussi bien par adsorption que par procédé Fenton.

Le diffractogramme de la latérite brute (Figure 9) montre par ces pics qu'elle est essentiellement composée de kaolinite, de quartz et de goéthite, ((Sore et al., 2018). Ces phases minérales sont celles généralement présentes dans les latérites comme le montre



l'étude de (Millogo et al., 2008).

**Figure 9** : Analyse qualitative des phases de l'échantillon de la latérite de Pabré (Sore et al., 2018).

En outre, la composition minéralogique de la latérite dans le Tableau 6 montre 63,1 % de kaolinite, 18,4 % de Goethite et 16,8 % de Quartz dans l'échantillon. La composition minéralogique de cet échantillon est déduite des résultats de la diffraction des rayons X (Sore et al., 2018). En considérant l'existence de la goethite (FeO(OH)), il est ainsi prouvé que la latérite comprend des ions ferriques (Sore et al., 2018). Nous pouvons donc prédire l'emploi possible de ce matériau comme support catalytique pour le procédé Fenton.

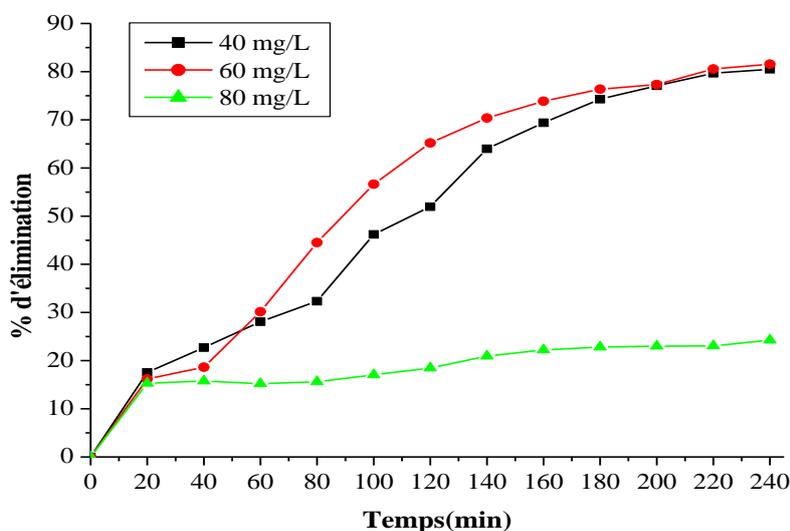
**Tableau 6 :** Composition minéralogique de la latérite (Sore et al., 2018)

Oxyde (%)	Latérite
Kaolinite	63,1
Goethite	18,4
Quartz	16,8

### III.1.2) Etude des paramètres opératoires de la réaction fenton hétérogènes sur l'élimination du colorant BM

#### III.1.2.1) Influence de la concentration initiale de BM

La Figure 10 montre l'efficacité d'élimination à différentes concentrations de BM sur des intervalles de temps spécifiques en réacteur batch. On remarque qu'à la fin de la réaction après 240 minutes, on a une diminution de seulement de 24,26 % pour une concentration de 80 mg/L tandis que celles de 40 mg/L et 60 mg/L ont atteint un taux de décoloration de BM de 78% et 82 % respectivement. En effet, plus la concentration initiale en colorant est élevée, plus le temps nécessaire à la dégradation de BM est long. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Ali et al., 2013), qui utilisent les déchets de l'industrie sidérurgique pour la dégradation de l'orange méthylique par procédé Fenton hétérogène.



**Figure 10 :** Influence de [BM] sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène  
 Conditions opératoires : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40mg/L, [Latérites] = 3g/L, pH = 3, T=25°C, λ=661 nm

Ces résultats peuvent être expliqués par deux hypothèses. Premièrement, en augmentant la concentration de BM, une grande quantité de molécules du colorant serait adsorbée sur la surface de la latérite. En d'autres termes, la quantité de radicaux réactifs n'est pas suffisante pour oxyder la concentration excessive de BM en raison du taux constant de formation d'espèces réactives sur la latérite pour diverses concentrations de BM. Ce résultat corrobore avec celui trouvé par Zhang et al. (2009), qui ont travaillé sur la dégradation de l'acide orange 7 par procédé Fenton hétérogène renforcé par ultrasons. Ils ont montré que le taux de décoloration augmentait avec l'addition de goéthite et la concentration de peroxyde d'hydrogène, mais diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Deuxièmement, l'augmentation de la concentration de BM conduit à la formation de sous-produits de dégradation qui peuvent s'adsorber sur la surface latéritique et désactiver les sites actifs de la latérite (Khataee and Pakdehi, 2014). En utilisant les équations cinétiques linéaires de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre, on peut modéliser la réaction de l'élimination du colorant modèle.

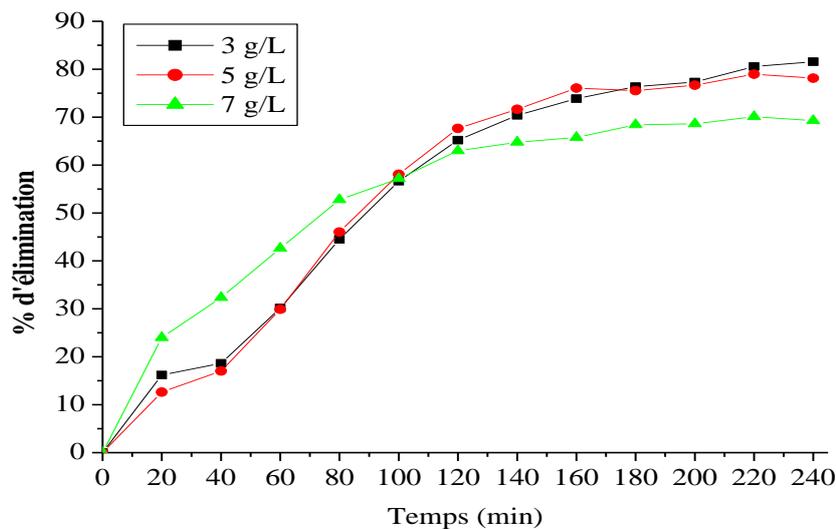
Les résultats de la modélisation sont présentés dans le Tableau 7. Les données cinétiques montrent que la réaction de dégradation du BM par le procédé de Fenton hétérogène est mieux décrite par l'équation du modèle de pseudo-premier ordre et est plus rapide à une concentration initiale de 60 mg/L. L'expérience à 80 mg/L de BM n'est décrite par aucun des deux modèles cinétiques. Cela pourrait être due à une saturation des sites actifs du BM.

**Tableau 7 :** Données cinétique apparente de la réaction de pseudo premier et du second ordre

Modèle de cinétique de décoloration (λ=661 nm)							
Absorbant	Concentration de BM (mg/L)	Pseudo-premier ordre			Pseudo- second ordre		
		Formule	k1 (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Formule	k2 (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
LB Ø 1-1,6 mm	40	$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t$	0,0067	0,9692	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$	0,0004	0,9226
	60		0,0077	0,9748		0,0003	0,9536
	80		0,0014	0,1776		0,00002	0,3159

### III.1.2.2) Influence de la concentration initiale de latérite sur la décoloration de BM

Les résultats des expériences d'oxydations catalytiques avec différentes charges de catalyseurs sont présentés sur la Figure 11.



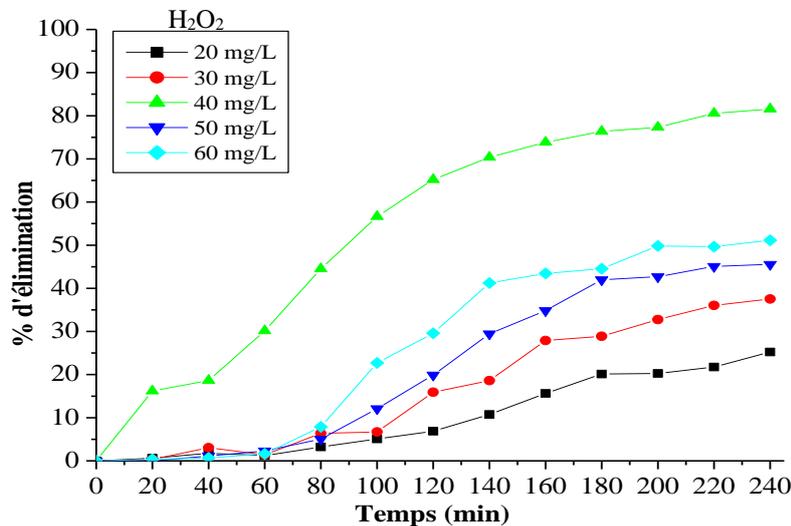
**Figure 11 :** Influence de [Lat] sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène. Conditions opératoires : [BM] = 60mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg/L, pH = 3, T=25°C, vitesse d'agitation= 1000 trs/min, λ=661 nm

Comme on peut le voir, le pourcentage d'élimination augmente avec la charge du catalyseur la latérite au début de la réaction jusqu'à 100 minutes, et les taux d'élimination sont d'environ 57% pour toutes les doses de catalyseur. A la fin de la réaction, on observe une augmentation du taux d'élimination en augmentant la concentration de latérite de 3 g/L à 7 g/L, mais le pourcentage d'élimination pour 7 g/L n'a pas beaucoup augmenté. Cela pourrait être attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles produits à la surface de la latérite (Velichkova, 2014), mais aussi à la consommation totale de l'eau oxygénée présent dans le milieu réactionnel. L'autre raison concerne la production limitée de radicaux hydroxyles due à l'encombrement des sites d'oxydes de fer par les cations du colorant BM (Khataee and Pakdehi, 2014). En comparant l'élimination globale du colorant, la charge optimale du catalyseur s'avère être 3 g/L avec un pourcentage d'élimination de 82% pendant 240 minutes. Ce qui corrobore avec les résultats obtenus par KOFFI (2015), qui a étudié l'influence de la concentration initiale du BM sur la latérite de Dano traitée thermiquement (600° C). Elle a trouvé après 100 minutes, que le traitement avec 3 g/L de latérite, s'est révélé plus efficace dans l'élimination du BM (99 %)

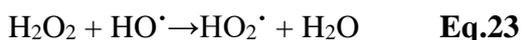
### III.1.2.3) Influence de la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la décoloration de BM

Le peroxyde d'hydrogène est à la base de la génération de radicaux dans l'oxydation de Fenton. Les radicaux hydroxyles produits peuvent oxyder le polluant et les sous-produits de dégradations, d'autres intermédiaires ou réagir avec l'oxydant lui-même pour provoquer la réduction dans la performance d'élimination des polluants (Mesquita et al., 2012).

Par conséquent, une étude de la consommation et de l'optimisation de la concentration de  $H_2O_2$  dans l'oxydation Fenton est d'une importance capitale. Les cinétiques d'élimination du BM par procédé Fenton sont représentées sur la Figure 12.



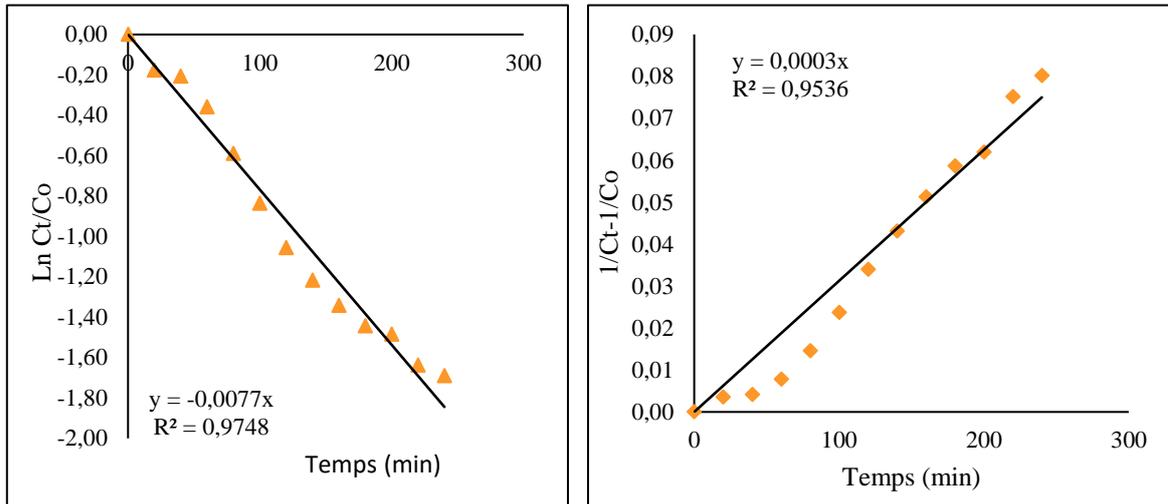
**Figure 12 :** Influence de  $[H_2O_2]$  sur la décoloration du BM par Fenton hétérogène. Conditions opératoires :  $[BM] = 60\text{mg/L}$ ,  $[\text{Latérites}] = 3\text{g/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation= 1000 trs/min  $\lambda = 661\text{ nm}$ . Comme on peut le voir, le taux d'élimination maximale du BM était de 82% à une concentration de  $H_2O_2$  de 40 mg/L et une concentration de latérite initiale de 3 g/L après un temps de réaction de 240 min. Comme on le constate, l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  au-delà de 40 mg/L n'est pas favorable au processus d'élimination du BM par l'oxydation Fenton. Certains auteurs ont remarqué qu'un phénomène d'inhibition de la réaction a lieu lorsque la concentration en  $H_2O_2$  de la solution est trop élevée (Khataee and Pakdehi, 2014; Tekbaş et al., 2008b). Cela pourrait être dû soit au piégeage des radicaux hydroxyles dans la solution ou le fait que  $H_2O_2$  réagit avec le radical hydroxyle et produit un radical hydroperoxyde moins réactif selon l'équation (12). Aussi dans la réaction d'oxydation, une quantité excessive de  $H_2O_2$  réagit avec les ions ferriques, produisant des complexes hydroperoxyde de Fer (III), qui réduisent avec les ions ferreux requis pour la réaction de Fenton (Aggarwal et al., 2017).



### III.1.3) Modélisation de la cinétique de décoloration du BM

Dans l'optique de connaître l'ordre de la réaction, et mener à mieux le dimensionnement de notre réacteur, deux modèles cinétiques de premier et deuxième ordre ont été utilisés pour calculer la constante de vitesse de l'élimination de BM par le procédé Fenton hétérogène en

utilisant les grains de latérite. La Figure 13 montre que la réaction de décoloration du BM en oxydation Fenton est mieux décrite par le modèle pseudo premier ordre. Il présente les meilleurs coefficients de corrélation (0,9745) et une vitesse de décoloration de  $0,0077 \text{ min}^{-1}$  comparé à celle du modèle pseudo second ordre qui est  $0,0003 \text{ min}^{-1}$ .



**Figure 13 :** Cinétique de 1er et 2e ordres de décoloration de BM par procédé Fenton hétérogène en utilisant les grains de latérite  $\varnothing$  1-1.6 mm.

### III.2) CONCEPTION DU SYSTEME DE TRAITEMENT

#### III.2.1) Mise en œuvre du dispositif de traitement proposé

La Figure 14) représente le schéma du réacteur à lit fixe, dont les principales parties ont été détaillés plus haut.

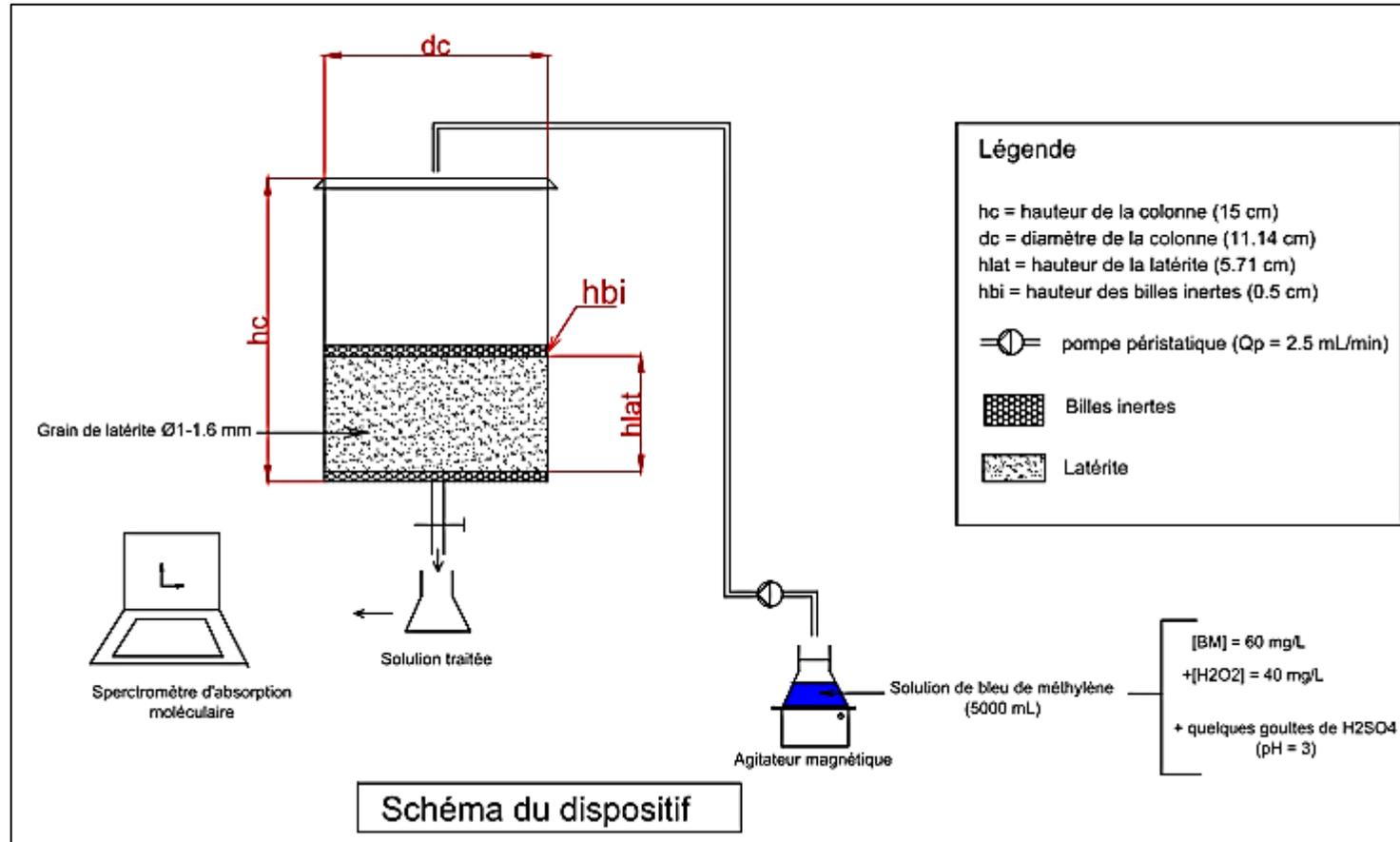


Figure 14 : Schéma du réacteur à lit fixe en fonctionnement continu

### III.2.2) Dimensionnement du réacteur à lit fixe de latérite utilisé pour l'élimination du colorant BM

Le débit d'alimentation  $Q_0$  de la solution de BM par la pompe Watson Marlow (modèle 530R) (Figure 15) a été fixé égale à  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  vue que nous travaillons à l'échelle pilote. Les dimensions de la colonne du réacteur passent par la détermination des différentes parties qui la compose. Il s'agit du :

- Volume du réacteur ;
- L'épaisseur du lit catalytique à mettre en œuvre ;
- Le temps de passage.

#### ➤ Volume du réacteur

Le volume du réacteur a été calculé en utilisant l'équation du bilan de matière dans un réacteur continu en fonctionnement piston, et celle de la vitesse de réaction d'une cinétique d'ordre 1 qui a pour constante de vitesse  $0,0077 \text{ min}^{-1}$ , et une conversion de 82% de décoloration obtenue en batch. L'intégration de ces données dans l'équation (16), a permis d'obtenir un volume de réacteur de 557 mL.

$$V_R = -Q_0 \times \frac{1}{k} \cdot \ln(1 - X_{\max}) \quad (\text{Eq.16})$$

#### ➤ Epaisseur du lit de catalyseur (lit de grain de latérite)

La détermination de l'épaisseur du lit catalytique à mettre en œuvre pour les tests d'efficacité épuratoire du colorant modèle passe tout d'abord par la vérification de la contrainte de l'équation 20 (Trambouze, 1993).

$$\frac{L_{\min}}{d_p} \geq \frac{8}{K} R_e^{-\alpha} n \ln(1 - X)^{-1} \quad (\text{Eq.20})$$

De cette contrainte, nous avons pu calculer l'épaisseur minimale qu'il nous faut pour réaliser le test de Fenton hétérogène. En se basant sur le volume choisi dans cette étude pour la réalisation de nos tests, nous obtenons grâce à l'équation (24) une épaisseur de 5,71 cm ce qui est supérieure à l'épaisseur minimale de 3,16 cm calculée à partir de l'équation (20) pour avoir une géométrie convenable et réduire les pertes de charge dans la colonne du réacteur.

$$h_{\text{lat}} = \frac{4 \times \text{Vol}_{\text{cat}}}{\pi d^2} \quad (\text{Eq.24})$$

Toutes les dimensions calculées et choisies sont consignées dans le Tableau 8:

**Tableau 8 :** Dimensions des différentes parties du réacteur à lit fixe

Dimensions	Valeurs	Unités	Observations
Débit d'alimentation ( $Q_p = Q_o$ )	<b>2,5</b>	<b>mL/min</b>	<b>Choisi</b>
Volume de réacteur calculé ( $V_R$ )	<b>557</b>	<b>mL</b>	<b>Calculé</b>
Volume de réacteur choisi ( $V_{RC}$ )	<b>1500</b>	<b>mL</b>	<b>Choisi</b>
Volume du catalyseur ( $Vol_{cat}$ )	<b>557</b>	<b>mL</b>	<b>Calculé (<math>V_R = Vol_{cat}</math>)</b>
Epaisseur minimale du lit catalytique ( $L_{min}$ )	<b>3,16</b>	<b>cm</b>	<b>Contrainte à vérifier:</b> (Trambouze, 1993)
Epaisseur du lit catalytique calculée ( $h_{lat}$ )	<b>5,71</b>	<b>cm</b>	<b><math>h_{lat} = 4 Vol_{cat} / \pi d^2</math></b>
Hauteur de la colonne du réacteur ( $h_c$ )	<b>15</b>	<b>cm</b>	<b>choisi</b>
Hauteur des billes inertes ( $h_{bi}$ )	<b>0,5</b>	<b>cm</b>	<b>Choisi</b>
Temps de passage ( $\tau$ )	<b>13362</b>	<b>s</b>	<b>Calculé</b>
Vitesse spatiale (VVH)	<b>0,00449</b>	<b>min<sup>-1</sup></b>	<b><math>VVH = 1/\tau</math></b>

Compte tenu du fait que nous ne disposons pas de colonne de volume égal à 557 mL nous avons choisi une colonne disponible de 1500 mL pour la réalisation des tests en continu.

La Figure 15 illustre le réacteur à lit fixe conçu pour le traitement de notre colorant modèle le Bleu de méthylène:

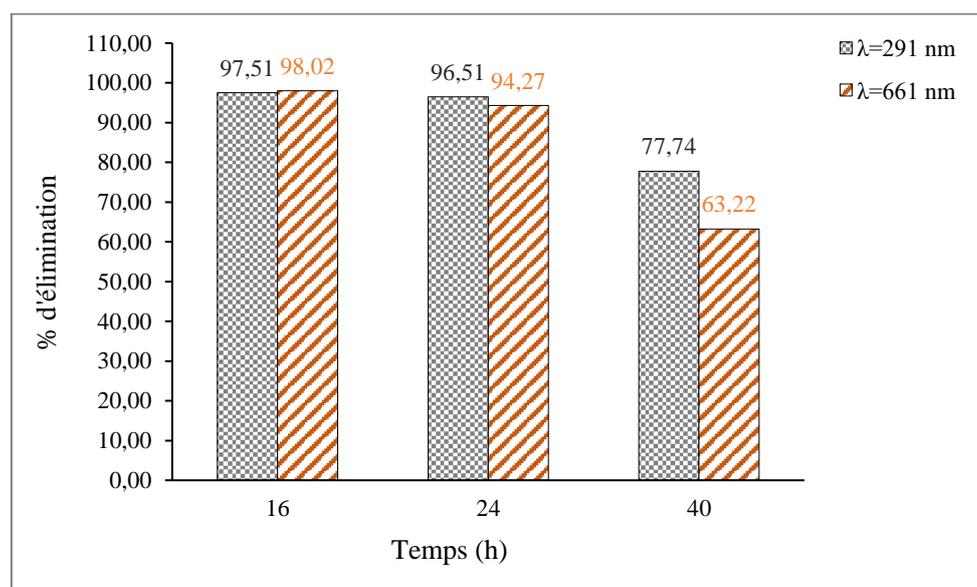


**Figure 15 :** Réacteur à lit fixe mis en place

### III.3) VALIDITE DES PERFORMANCES DU REACTEUR

#### III.3.1) Test d'adsorption

Le test d'adsorption dans le réacteur à lit fixe a été réalisé pour déterminer la capacité d'adsorption du colorant BM du catalyseur latéritique dans l'adsorption du colorant BM et de vérifier si le procédé Fenton a vraiment eu lieu. La Figure 16 nous présente le pourcentage d'adsorption du BM par le catalyseur à des intervalles de temps spécifiques. Il en ressort de ce diagramme qu'au bout de 16 h on a une adsorption du BM de 97,51 % et 98,02 % respectivement. Après 24 h de traitement, on assiste à une légère baisse de l'élimination du BM 96,51 % et 94,27 % aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm. A 40 h d'adsorption on remarque une baisse jusqu'à 77,74 % et 63,22 % de décoloration du BM dans le réacteur. En effet, au début du traitement la latérite a adsorbé suffisamment le colorant à l'intérieur de ses pores ce qui explique cette augmentation du pourcentage d'élimination du BM. Ensuite, la baisse de la capacité d'adsorption du BM sur le lit à partir de la 24<sup>ème</sup> heure, pourrait être due à la saturation des pores de la latérite par le BM par conséquent on assiste à un phénomène de désorption du colorant. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Severtson and Banerjee (1993), qui ont travaillé sur un modèle mécanistique de désorption par collision de particule solide. Par ce modèle ils ont montré que les collisions entre particules déposent de l'énergie à la surface des particules qui peut entraîner la désorption d'une petite fraction de soluté. Ils ajoutent en disant que le transfert d'énergie de collision est le plus efficace entre des particules de masse égale et que deux particules vont entrer en collision plusieurs fois en moyenne avant de se séparer complètement.

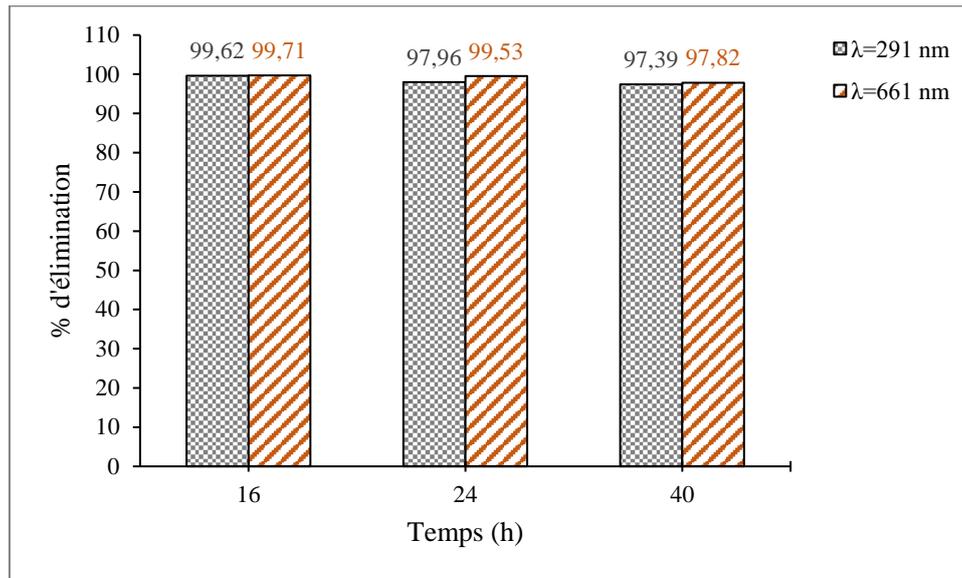


**Figure 16 :** pourcentage d'élimination de BM par adsorption dans le réacteur

### III.3.2) Test de Fenton hétérogène

L'expérience du procédé Fenton hétérogène a été réalisé pour tester l'efficacité épuratoire de de notre réacteur à lit fixe sur l'élimination du colorant BM par ce procédé. La conversion au niveau de la dégradation et de la décoloration a été suivie simultanément comme principaux indicateurs. Le catalyseur a été évalué dans le même réacteur que pour le test d'adsorption pendant 40 heures avec un écoulement continu de solution du colorant BM. Les résultats sont présentés dans la Figure 17 indiquent jusqu'à 16 h de réaction, qu'une élimination presque complète de BM a été observée aux deux longueurs d'ondes (291 nm et 661 nm). Une légère baisse de l'efficacité a été remarquée de 24 h à 40 h avec une dégradation et une décoloration de BM de 97 % et 98 % respectivement. Cette élimination quasi-complète du BM tout au long du traitement pourrait s'expliquer par les capacités d'adsorption et catalytique de la réaction de Fenton du lit de latérite. Ces résultats corroborent avec ceux trouvés par Fida et al. (2017), qui ont travaillé sur la dégradation des colorants organiques en lit discontinu et lit fixe par procédé Fenton hétérogène en utilisant comme catalyseur la montmorillonite imprégnée de Lanthane et de Fer. Leurs résultats ont montré une faible diminution du taux de dégradation du Bleu de méthylène à la 50<sup>ème</sup> et à la 120<sup>ème</sup> heure. Ils ont obtenu 91 % d'élimination du BM et 75 % d'élimination de DCO, pour des concentrations initiales de BM et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivement de 50 mg/L et 30 mM, au bout de 200 h de réaction. De plus, la légère baisse du taux de conversion du BM observé au cours du temps peut s'expliquer par une baisse de la constante de vitesse due à l'encombrement des sites actifs de la latérite.

Théoriquement on devrait s'attendre à une valeur de 82 % de conversion du BM obtenu à partir de l'équation (16) du modèle développé de notre réacteur à lit fixe de type piston, mais après les tests expérimentaux sur le réacteur on a obtenu une conversion de 97 % et 98 % à 291 nm et 661 nm respectivement. Partant de cette remarque on constate que la valeur trouvée expérimentalement est supérieur à la valeur prédit par le modèle d'où la méthode utilisé dans cette conception semble être intéressante et performance.



**Figure 17 :** Pourcentage d'élimination de BM par Fenton hétérogène dans le réacteur

### III.3.3) Comparaison des capacités d'adsorption et de Fenton hétérogène dans le réacteur à lit fixe

Les taux d'élimination du BM issus des tests d'adsorption et de Fenton hétérogène, obtenus aux longueurs d'ondes 291 nm et 661 nm, dans le réacteur à lit latéritique à un pH 3 et à température ambiante sont représentés sur les Figure 16 et Figure 17. On remarque, qu'au bout de 24 h de traitement du colorant, un pourcentage d'élimination du BM de 97 % et 98 % à 291 nm par adsorption et par Fenton respectivement. Le taux de décoloration à 661 nm suit la même tendance 94 % et 100 %. Cela montre que le lit du catalyseur latéritique possède une grande propriété d'adsorption. Après 40 h de traitement, on assiste à une baisse du pourcentage d'élimination du BM de 19,77 % en adsorption et une légère baisse de 2 % en Fenton hétérogène. Ce constat est similaire au niveau de la décoloration calculée à 661 nm qui affiche 63 % et 98 % d'élimination aux deux tests. Au vu de l'ensemble des résultats, on peut attribuer au Fenton Hétérogène un pourcentage de dégradation de 20 % et de 35 % à 291 nm et 661 nm respectivement. La réaction Fenton hétérogène a donc effectivement eu lieu. En effet, le peroxyde d'hydrogène apporté avec la solution de colorant a réagi avec le fer disponible dans la latérite pour produire des radicaux hydroxyles. Ces radicaux vont à leur tour attaquer la molécule de BM et la dégrader. Les résultats ont montré une bonne valeur d'application pratique du catalyseur, en raison de sa stabilité dans la dégradation du colorant. En outre, le système est un exemple avec une utilisation optimale de  $H_2O_2$  de 0,1 mM comparée à d'autres études qui en utilisent plus.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était de concevoir un réacteur à lit fixe pour l'élimination de colorant bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène en utilisant la latérite comme catalyseur solide. Bien que ce procédé d'oxydation avancé ait été bien décrit dans la littérature pour l'élimination des colorants, très peu d'entre eux ont été mis en place en continu sur un catalyseur tel que la latérite. L'influence de certains paramètres a été étudiée, dans le but de déterminer les conditions optimales de la réaction de décoloration du colorant BM par la latérite brute en grain  $\emptyset$  (1-1,6mm) en présence de  $H_2O_2$ . Cette optimisation a mené à un taux d'élimination de 82 % de BM dans les conditions optimums suivantes : [BM]= 60 mg/L, [ $H_2O_2$ ] = 40 mg/L, [latérite]= 3 g/L, pH= 3 et à 25° C. L'ordre de la cinétique de décoloration a été étudié et a montré que la réaction de décoloration est mieux décrite sur le modèle de pseudo-premier ordre avec  $k= 0,0077\text{min}^{-1}$  et un coefficient de corrélation de 0,9748. Sur la base de celle-ci, il a été dimensionné et mis en place un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu avec les dimensions suivantes: volume de réacteur égal à 557 mL, épaisseur du lit de latérite égale à 5,71 cm et un temps de passage de 13362 secondes (3 h 42s) pour valider les performances épuratoires sur la dégradation du colorant BM par Fenton hétérogène. A la suite du dimensionnement, deux tests ont été appliqués, il s'agit de l'adsorption et du Fenton. Le lit catalytique en présence de  $H_2O_2$  révèle une bonne performance avec un pourcentage de dégradation de 97 % et de 98 % de décoloration au bout de 40 h de traitement. En absence de  $H_2O_2$  (adsorption) on observe un taux de décoloration de 77,74 % et 63,22 % respectivement à 291 nm et 661 nm pendant 40 h de traitement. Enfin, la comparaison de ces deux tests a été étudiés par le traitement des données issues du réacteur catalytique. Il ressort que la valeur prédit par le modèle développé (82%) est inférieure à celle obtenue expérimentalement (98%). En effet, cette étude a apporté des connaissances nouvelles utiles sur la conception des réacteurs catalytique à lit fixe en utilisant le procédé Fenton hétérogène et l'efficacité du traitement de modèle de colorant par ce dispositif sous climat sahélien. Cependant, il est nécessaire de prévoir des perspectives pour la bonne poursuite des travaux. Il s'agira de :

- Poursuivre l'étude avec des effluents réels d'industries textiles ;
- Réaliser des analyses d'adsorption atomique afin de déterminer les quantités de fer lessivées en solution au cours du traitement ;
- Etudier la possibilité d'extrapolation du réacteur à lit fixe
- Effectuer le suivi de la minéralisation du colorant par suivi du COT et l'identification des sous-produits de dégradation par des analyses de chromatographie;

CONCEPTION D'UN SYSTEME CONTINU D'ELIMINATION DE COLORANT BLEU DE METHYLENE PAR  
PROCEDE FENTON HETEROGENE EN UTILISANT LA LATERITE

- Réaliser une étude technico-économique afin d'estimer les coûts d'investissement et de fonctionnement liés à la technologie et fournir des données sur l'impact économique de l'adoption de cette technologie par une industrie de textiles locale.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. Bagreev, S. Bashkova, and T. J. Bandosz Dual role of water in the process of methyl mercaptan adsorption on activated carbons.
2. Abbad, B., and Lounis, A. (2014). Elaboration de matériaux poreux types zéolithes et mesoporeux application à la dépollution.
3. Aggarwal, K., Verma, A., Bansal, P., Singh, A., Aggarwal, K., Verma, A., Bansal, P., and Singh, A. (2017). Heterogeneous photo-Fenton and photocatalytic degradation studies of 2-chloro-4-nitrophenol (2Cl4NP) using foundry sand and TiO<sub>2</sub> coated cement/clay beads. *Braz. J. Chem. Eng.* 34, 747–758.
4. Aghdasinia, H., Arehjani, P., Vahid, B., and Khataee, A. (2016). Fluidized-bed Fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite. *Res. Chem. Intermed.* 42, 8083–8095.
5. Ali, M.E.M., Gad-Allah, T.A., and Badawy, M.I. (2013). Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Appl. Water Sci.* 3, 263–270.
6. Amit Bafana, Sivanesan Saravani, and Tapan Chakrabarti (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews* 19, 350–371.
7. Ammari, Y., Elatmani, K., Qourzal, S., Bakas, I., Ejakouk, E., and Ait-Ichou, Y. (2016). Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), in aqueous suspension). 671–678.
8. Anouar, H., Elhourch, A., Elkacemi, K., and Zouahri, A. (2014). Dégradation du colorant réactif azoïque violet 5R par adsorption sur charbon actif en poudre/ [Removal of violet 5R azo dye by adsorption on powdered activated carbon]. *Int. J. Innov. Appl. Stud.* 9, 1368.
9. Arnold, S.M., Hickey, W.J., and Harris, R.F. (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2083–2089.
10. Baliti, J., Asnaoui, A., and Abouarnadasse, S. (2014). L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *Int. J. Innov. Res. Adv. Eng.* 671–678.
11. Bayat, M., Sohrabi, M., and Royae, S.J. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 957–962.
12. Benamroui, F. (2015). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (Algérie: Université Ferhat Abbas Setif-1).
13. Bigda, R.J. (1995). Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.* 91.

14. Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., and Drioli, E. (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination* 78, 257–277.
15. Chergui, S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est.
16. Chu, H.C., and Chen, K.M. (2002). Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochem.* 37, 595–600.
17. DA, C. (2015). Dégradation de colorants d'effluents d'industrie textiles par procédé Fenton en utilisant la latérite: cas du colorant synthétique bleu de méthylène (Ouagadougou: Institut international d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)).
18. Danel, V., and Barriot, P. (1999). Intoxications aiguës en réanimation. *Paris Arnette* 497–505.
19. Dantas, T.L.P., Mendonca, V.P., Jose, H.J., Rodrigues, A.E., and Moreira, R. (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. *Chem. Eng. J.* 118, 77–82.
20. Duarte, F., Morais, V., Maldonado-Hódar, F.J., and Madeira, L.M. (2013). Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chem. Eng. J.* 232, 34–41.
21. Fenton, H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 65, 899–910.
22. Fida, H., Zhang, G., Guo, S., and Naeem, A. (2017). Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 490, 859–868.
23. Flandrin-bletty, M. (1991). Technologie et chimie des textiles.
24. Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G., and Zaki, A.B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *J. Mol. Catal. Chem.* 193, 109–120.
25. Ghosh, D., and Bhattacharyya, K.G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 20, 295–300.
26. Guichard, A. (2007). Etude expérimentale et modélisation d'échangeurs compacts multifonctionnels en réaction catalytique. PhD Thesis. Institut National Polytechnique de Toulouse.
27. Guillemonat, A., and Traynard, C. (1970). Chimie organique (Paris).
28. Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. PhD Thesis. Marne-la-Vallée.

29. Haber, F., and Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, (The Royal Society), pp. 332–351.
30. Haddou, M. (2010a). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. PhD Thesis. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
31. Hai, F.I., Yamamoto, K., and Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 315–377.
32. Hamada, K., Nishizawa, M., Yoshida, D., and Mitsuishi, M. (1998). Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions. *Dyes Pigments* 36, 313–322.
33. Hameed, B.H., Din, A.M., and Ahmad, A.L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 141, 819–825.
34. Hao, O.J., Kim, H., and Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 449–505.
35. K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. 87, 129–132.
36. Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.* 4, 22–26.
37. Karale, R., Manu, B., and Shrihari, S. (2013). Catalytic use of laterite iron for degradation of 2-aminopyridine using advanced oxidation processes. *Contrib. Pap.* 203.
38. Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., and Yaacoubi, A. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Rev. Sci. EauJournal Water Sci.* 23, 375–388.
39. Kasiri, M.B., Aleboye, H., and Aleboye, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 9–15.
40. Kebiche, O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar. Doctorale. University Mentouri Constantine.
41. Khataee, A.R., and Pakdehi, S.G. (2014). Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 2664–2672.
42. Khataee, A., Bozorg, S., Khorram, S., Fathinia, M., Hanifehpour, Y., and Joo, S.W. (2013). Conversion of natural clinoptilolite microparticles to nanorods by glow discharge plasma: a novel Fe-impregnated nanocatalyst for the heterogeneous Fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 18225–18233.

43. Khataee, A.R., Zarei, M., and Khataee, A.R. (2011). Electrochemical Treatment of Dye Solution by Oxalate Catalyzed Photoelectro-Fenton Process Using a Carbon Nanotube-PTFE Cathode: Optimization by Central Composite Design. *CLEAN–Soil Air Water* 39, 482–490.
44. Khouni, I., Marrot, B., Moulin, P., and Ben Amar, R. (2011). Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination* 268, 27–37.
45. KOFFI, S. (2015). Dégradation d'un colorant type d'effluents d'industrie textiles par procédé Fenton hétérogène en utilisant la latérite: cas du bleu de méthylène (Ouagadougou: Institut international d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)).
46. Kpinsoton, G.M.R. (2014). Elaboration de charbons actifs fonctionnalisés pour la dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé Fenton hétérogène (Ouagadougou: Institut international d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)).
47. Kurbus, T., Slokar, Y.M., and Le Marechal, A.M. (2002). The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes Pigments* 54, 67–78.
48. Lamri Naidja (2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption (algerie: université mentouri de Constantine).
49. Lawane, A., Pantet, A., Vina, R., and Thomassin, J.H. (2011). Étude géologique et géo mécanique des latérites de dano (Burkina Faso) pour une utilisation dans l'habitat. In *Annales Du Bâtiment et Des Travaux Publics*, (Editions ESKA), p. 15.
50. Lee, S.-K., and Mills, A. (2003). Luminescence of leuco-thiazine dyes. *J. Fluoresc.* 13, 375–377.
51. Loehr, R. (1997). *Pollution control for agriculture*. Acad. Press 382.
52. Lucas, M.S., and Peres, J.A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments* 71, 236–244.
53. Maba, B. (2014). Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique: le bleu de méthylène) par procédé Fenton en utilisant la latérite. (Ouagadougou: Institut international d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)).
54. Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., and Mosrati, R. (2011a). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev. Sci. L'eau/Journal Water Sci.* 24, 209–238.
55. Manu, B., S, M., H, V., and S, S. (2011). A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process. *IJRCE Volume 1 Issue 1*, 157–164.
56. Matta, R., Hanna, K., and Chiron, S. (2007). Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* 385, 242–251.

- 57.** Maurya, M.R., Titinchi, S.J., and Chand, S. (2003). Oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysed by Cr (III), Fe (III) or Bi (III) N, N'-bis (salicylidene) diethylenetriamine (H 2 saldien) complexes encapsulated in zeolite-Y. *J. Mol. Catal. Chem.* 193, 165–176.
- 58.** Merzoug, N.N. (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques (University of Souk Ahras).
- 59.** Mesquita, I., Matos, L.C., Duarte, F., Maldonado-Hódar, F.J., Mendes, A., and Madeira, L.M. (2012). Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 237, 30–37.
- 60.** Millogo, Y., Traoré, K., Ouedraogo, R., Kaboré, K., Blanchart, P., and Thomassin, J.H. (2008). Geotechnical, mechanical, chemical and mineralogical characterization of a lateritic gravels of Sapouy (Burkina Faso) used in road construction. *Constr. Build. Mater.* 22, 70–76.
- 61.** Navalon, S., Alvaro, M., and Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 1–26.
- 62.** Neamtu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., and Kettrup, A. (2004). Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Appl. Catal. B Environ.* 48, 287–294.
- 63.** Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., and others (2003). Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 98, 91–106.
- 64.** Nitoi, I., Oncescu, T., and Oancea, P. (2013). Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 305–309.
- 65.** Nogueira, F.G., Lopes, J.H., Silva, A.C., Gonçalves, M., Anastácio, A.S., Sapag, K., and Oliveira, L.C. (2009). Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. *Appl. Clay Sci.* 43, 190–195.
- 66.** Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., and Arami, M. (2008). Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. *Dyes Pigments* 76, 784–791.
- 67.** Olafadehan, O.A., Jinadu, O.W., Salami, L., and Popoola, L.T. (2012). Treatment of brewery wastewater effluent using activated carbon prepared from coconut shell. *Int. J. Appl. Sci. Technol.* 2, 165–178.
- 68.** Papić, S., Koprivanac, N., and Božić, A.L. (2000). Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant. *Color. Technol.* 116, 352–358.
- 69.** Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., and Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B Environ.* 47, 219–256.
- 70.** Raghavacharya, C. (1997). Colour removal from industrial effluents: a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World* 32, 53–54.
- 71.** Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Mata, G., Vicente, M.A., Rojas-Cervantes, M.L., López-Peinado, A.J., and Martín-Aranda, R.M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange

II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B Environ.* 71, 44–56.

**72.** Sabhi, S., and Kiwi, J. (2001). Degradation of 2, 4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Res.* 35, 1994–2002.

**73.** Saidi, F.Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (Algérie: Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen).

**74.** Samiha Hammami (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est et Tunis El Manar.

**75.** Severtson, S.J., and Banerjee, S. (1993). Mechanistic model for collisional desorption. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1690–1692.

**76.** Seyewetz, A., and Sisley, P. (1896). *Chimie des matières colorantes artificielles* (Paris: Masson).

**77.** Shao, Y., and Chen, H. (2017). Heterogeneous Fenton oxidation of phenol in fixed-bed reactor using Fe nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbons. *Chem. Eng. Res. Des.*

**78.** Simate, G.S., Iyuke, S.E., Ndlovu, S., and Heydenrych, M. (2012). The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes. *Water Res.* 46, 1185–1197.

**79.** Sore, S.O., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., and Tsobnang, F. (2018). Stabilization of compressed earth blocks (CEBs) by geopolymer binder based on local materials from Burkina Faso. *Constr. Build. Mater.* 165, 333–345.

**80.** Spacek, W., Bauer, R., and Heisler, G. (1995). Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment—comparison between photodegradation with TiO<sub>2</sub> and the photo-Fenton reaction. *Chemosphere* 30, 477–484.

**81.** Tarr, M.A. (2003). Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 165–200.

**82.** Tekbaş, M., Yatmaz, H.C., and Bektaş, N. (2008a). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 594–602.

**83.** Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Chesalov, Y.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N., and Dashinamzhilova, E.T. (2009). Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 88, 127–134.

**84.** Trachi, M., Bourfis, N., Benamara, S., and Gougam, H. (2014). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol. Agron. Société Environ.* 18, 492–502.

**85.** Trambouze, P. (1993). *Réacteurs chimiques-Technologie* (Paris).

- 86.** Trambouze, P., and Euzen, J.-P. (2002). Réacteurs chimiques (Les) (Editions OPHRYS).
- 87.** UN Water (2017). Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau.
- 88.** Velichkova, F.A. (2014). Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques.
- 89.** VijayaáRaju, K., and BangaráRaju, G. (1993). Spectrophotometric titration of some thiazine dyes with iron (II) in buffer medium in the presence of oxalate. *Analyst* 118, 101–104.
- 90.** Walling, C. (1998). Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Acc. Chem. Res.* 31, 155–157.
- 91.** Welham, A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dye. Colour.* 116, 140–143.
- 92.** Yao, Y., Wang, L., Sun, L., Zhu, S., Huang, Z., Mao, Y., Lu, W., and Chen, W. (2013). Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chem. Eng. Sci.* 101, 424–431.
- 93.** Zahangir, A. (2004). Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids. International Islamic University Malaysia.
- 94.** Zhang, H., Fu, H., and Zhang, D. (2009). Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process. *J. Hazard. Mater.* 172, 654–660.
- 95.** Zhang, L., Hong, S., He, J., Gan, F., and Ho, Y.-S. (2011). Adsorption characteristic studies of phosphorus onto laterite. *Desalination Water Treat.* 25, 98–105.
- 96.** Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (John Wiley & Sons).

## **LISTE DES ANNEXES**

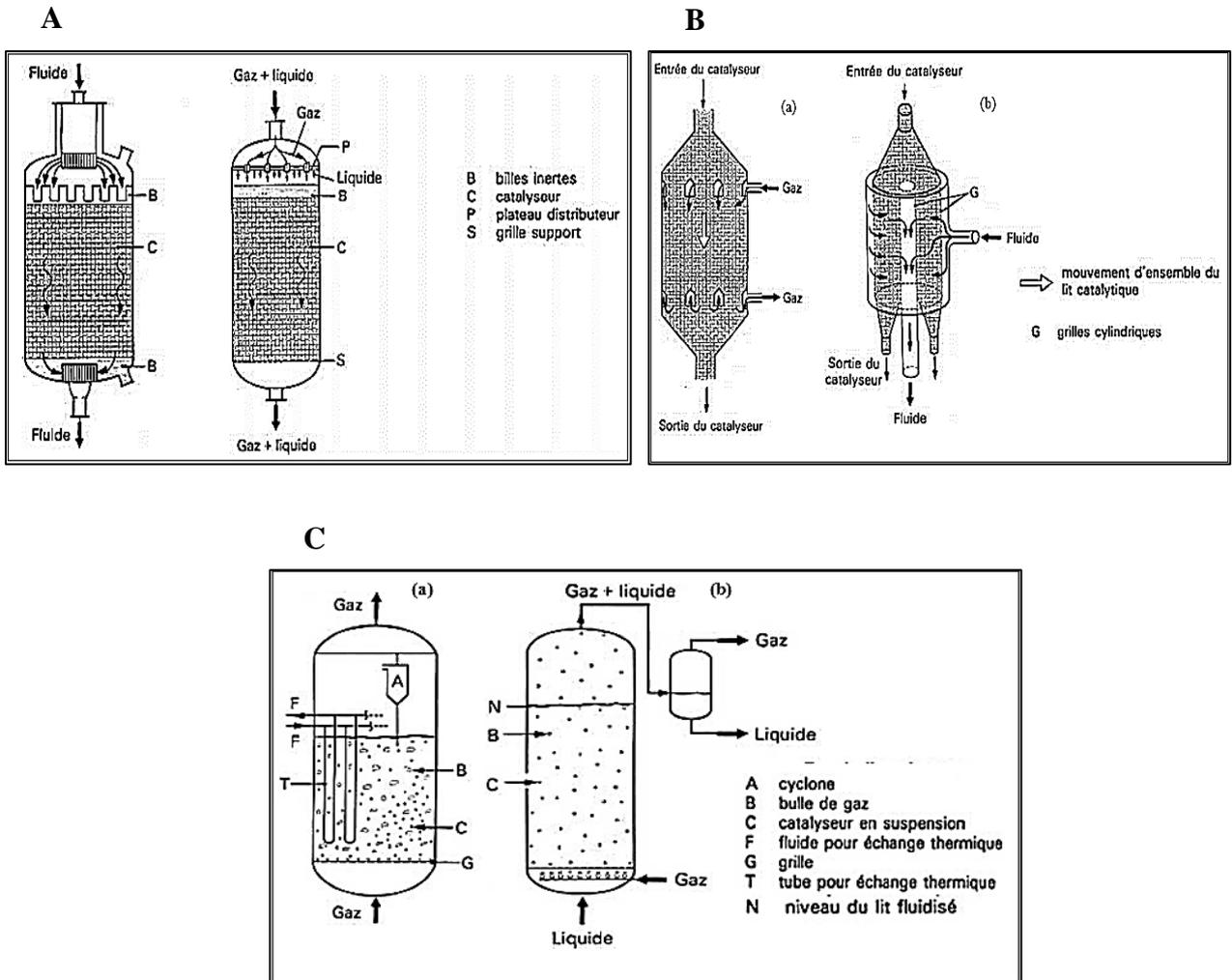
<b>Annexe 1</b> : Classification chimique des colorants .....	I
<b>Annexe 2</b> : Les différents types de réacteur catalytique .....	II
<b>Annexe 3</b> : Comparaison des différents réacteurs envisageables pour la mise en œuvre d'un catalyseur solide .....	III
<b>Annexe 4</b> : Les différents matériels utilisés pour les analyses .....	IV
<b>Annexe 5</b> : Données des expériences d'optimisation des paramètres de réaction Fenton hétérogène pendant 240 minutes .....	V

## Annexe 1 : Classification chimique des colorants

Sur le plan chimique, plusieurs classifications de colorants existent à savoir :

- **Les colorants azoïques** sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Elle se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Lamri Naidja, 2010). Par contre, les études de (Zahangir, 2004) ont montré que ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.
- **Les colorants anthraquinoniques** sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (K. Kadirvelu et al., 2003).
- **Les colorants indigoïdes** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Chu and Chen, 2002).
- **Les colorants xanthènes**, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. (Ghosh and Bhattacharyya, 2002).
- **Les phthalocyanines** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Mansour et al., 2011b).
- **Les colorants nitrés et nitrosés** forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Saidi, 2013).

**Annexe 2 : Les différents types de réacteur catalytique**



- A) Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement monophasique et biphasique.
- B) Réacteur à lit mobile à (a) Co-courants (b) Courants croisés.
- C) Réacteur à lit fluidisé a) par un gaz b) par deux phases fluides (lit en ébullition).

**Annexe 3 :** Comparaison des différents réacteurs envisageables pour la mise en œuvre d'un catalyseur solide

Performances		Mise en œuvre du catalyseur (1)										
		Lit fixe				Lit mobile	Catalyseur en suspension					
		adiabatique		multitubulaire			AM D	AM C	LF	LE		
Échanges thermiques .....		adiabatique		multitubulaire			*	*	*	*	*	
Phases fluides .....		G	G + L	G	G + L	G	G + L	G + L	G	G + L	G	
CRITÈRES DE CHOIX	CATALYSEUR	Activité .....	+	o	+	o	+	++	++	++	+	++
		Sélectivité.....	+	o	+	o	+	++	++	++	+	++
		Stabilité .....	+	o	+	o	o	+	+	+	+	+
		Régénérabilité.....	+	+	o	o	++	o	-	++	++	++
		Coût en catalyseur.....	++	++	++	++	-	-	o	-	-	-
	TECHNOLOGIE	Gradient de concentration.....	++	+	++	+	++	++	-	-	-	++
		Contrôle de la température .....	-	-	o	o	-	++	++	+	++	+
		Capacité.....	++	++	+	+	+	-	o	+	+	+
		Flexibilité.....	+	o	o	-	o	++	+	-	-	-
		Simplicité .....	++	++	-	-	-	++	+	o	o	o
		Séparation catalyseur-produits.....	++	++	++	++	+	o	-	o	o	-
		Remplacement du catalyseur.....	-	-	-	-	+	++	o	+	+	+
		Perte de charge.....	+	o	+	o	+	o	o	+	o	+
		Fiabilité.....	++	++	+	o	o	++	++	+	o	o

(1) Symboles : \* échange thermique possible ; LF lit fluide ; LE lit entraîné ; AM agitation mécanique ; D fonctionnement discontinu ; C fonctionnement continu ; ++ très bon ; + bon ; o moyen ; - mauvais ; G gaz ; L liquide.

CONCEPTION D'UN SYSTEME CONTINU D'ELIMINATION DE COLORANT BLEU DE METHYLENE PAR  
PROCEDE FENTON HETEROGENE EN UTILISANT LA LATERITE

**Annexe 4 :** Les différents matériels utilisés pour les analyses



**a)**



**b)**



**c)**

**a)** Broyeur los Angeles

**b)** Spectrophotomètre moléculaire JENWAY 71

**c)** pH-mètre EUTECH 510

**Annexe 5 : Données des expériences d'optimisation des paramètres de réaction Fenton hétérogène pendant 240 minutes**

	<b>Absorbance</b>	<b>Co (mg/L)</b>	<b>Ct (mg/L)</b>	<b>% d'élimination</b>
<b>Concentration de bleu de méthylène (mg/L)</b>				
<b>40</b>	3,59	37,57	7,33	80,49
<b>60</b>	4,98	55,14	10,17	81,56
<b>80</b>	29,54	79,64	60,32	24,26
<b>Concentration de peroxyde d'hydrogène (mg/L)</b>				
<b>20</b>	22,4	61,18	45,74	25,23
<b>30</b>	18,72	61,18	38,23	37,52
<b>40</b>	4,98	55,14	10,17	81,56
<b>50</b>	16,5	61,9	33,69	45,56
<b>60</b>	14,81	61,9	30,24	51,14
<b>Concentration de latérite (mg/L)</b>				
<b>3</b>	4,98	55,14	10,17	81,56
<b>5</b>	6,24	58,26	12,74	78,13
<b>7</b>	9,1	60,45	18,58	69,26