

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Mohamed Chérif Messadia  
Souk Ahras



جامعة محمد الشريف مساعديّة  
سوق أهراس

Mohamed Chérif Messadia University  
Souk-Ahras

Faculté des Sciences et de la Technologie

Année : 2024

Département de Génie des Procédés

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**DEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE  
PAR DES PROCEDES FENTON-LIKE :  
APPLICATION AUX EFFLUENTS INDUSTRIELS**

Filière  
Génie des Procédés  
Spécialité  
Génie Chimique Par

Par

Guerfi Salsabil

DIRECTEUR DE MEMOIRE : GHODBANE HOURIA Pr U.SOUK-AHRAS

**Devant le jury**

PRESIDENT : ATEF DAAS MCB U.SOUK-AHRAS  
EXAMINATEUR : ABDERRAHIM BOUTEMEDJET MCB U.SOUK-AHRAS

Année 2023/2024

## *Remerciement*

*Je tiens tout d'abord rendre à grâce à Allah Le Tout Puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il m'a donné tout au long de ces années.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur «Madame H.GHODBANE » professeur à l'Université de souk ahras, pour le suivi constant et ses conseils importants dont j'avais pu profiter tout au long de cette période. Mais aussi Pour sa confiance et sa grande patience pour réaliser ce projet de recherche.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Un grand merci s'adresse aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*On n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université Mohamed Chérif Messaadia de Souk- Ahras.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*« Celui Qui Sème Récolte ».*

*salsabil*

# DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mon très cher père*

*De tous les pères, tu as été le meilleur, l'homme de ma vie, La lumière de  
Mes jours, mon soutien moral et ma source de bonheur. Merci d'avoir été toujours là pour  
moi, un grand soutien tout au long de mes études.*

*À ma très chère mère*

*Mon cœur et ma vie, ma sœur et mon bonheur, la lumière qui allume mon chemin, la  
source de mes efforts et motivation maman tu restes et demeure éternellement l'être qui  
m'est le plus cher au monde. Pour tous les sacrifices que tu as faits pour moi*

*À mes chers frères et sœurs, Il n'y a pas de mots pour vous décrire, Je trouve en vous le  
conseil du frère et le soutien de l'ami. Je vous Souhaite beaucoup de succès, de prospérité  
et une vie pleine de joie et de bonheur.*

*À tous chers amis*

*Que Dieu vous protège.*

SALSABI

## RESUMÉ

Les rejets industriels, générés par une multitude d'activités, sont souvent chargés en substances polluantes difficiles à dégrader naturellement, constituant ainsi une menace pour l'équilibre environnemental et la santé humaine. Face à cette problématique pressante, les méthodes traditionnelles de dépollution, qu'elles soient d'ordre biologique ou physique, montrent souvent leurs limites, laissant place à une nécessité impérieuse d'explorer des techniques plus avancées. Parmi celles-ci, l'oxydation avancée (POA) se distingue comme une approche prometteuse pour remédier à ces défis environnementaux complexes. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes penchés sur la dégradation d'un colorant anionique appartenant à la famille des azoïques, le trypan bleu (TB), au sein d'un milieu aqueux par deux procédés d'oxydation avancés  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . L'influence des différents paramètres opératoires tel que le pH initial, les concentrations initiales de  $\text{Fe}^0$ , des ions persulfate et du colorant sur la dégradation de la TB est examiné. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de dégradation du TB est sensiblement affectée par le pH, la concentration initiale en fer, en ions persulfate et en colorant ainsi que la température de la solution. L'intégration de Triton X100 peut aussi augmenter l'efficacité de dégradation du colorant en favorisant la dissolution de TB dans l'eau et en facilitant leur réaction avec les agents oxydants. L'utilisation combinée des deux procédés UV et  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a considérablement amélioré la dégradation du TB.

Cette étude a également démontré que les procédés employés sont des méthodes très prometteuses et pourraient constituer des alternatives aux techniques conventionnelles.

**Mots clés :** cinétique, dépollution, trypan Bleu, persulfate, dégradation, procédés d'oxydation avancés.

## ABSTRACT

Industrial discharges, generated by a multitude of activities, are often laden with pollutants that are difficult to degrade naturally, thus posing a threat to environmental balance and human health. Faced with this pressing issue, traditional methods of pollution control, whether biological or physical, often reveal their limitations, giving way to an urgent need to explore more advanced techniques. Among these, advanced oxidation process (AOP) stands out as a promising approach to address these complex environmental challenges.

In this study, we focused on the degradation of an anionic dye belonging to the azo family, Trypan Blue (TB), in an aqueous medium using two advanced oxidation processes  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The influence of various operating parameters such as initial pH, initial concentrations of  $\text{Fe}^0$ , persulfate ions, and dye on TB degradation is examined. The results obtained showed that the degradation rate of TB is significantly affected by pH, initial iron concentration, persulfate ions, dye concentration, and solution temperature.

The integration of Triton X100 can also enhance dye degradation efficiency by promoting TB dissolution in water and facilitating their reaction with oxidizing agents. The combined use of UV and  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  processes has significantly improved TB degradation. This study has also demonstrated that the employed processes are highly promising methods and could serve as alternatives to conventional techniques.

**Keywords :** kinetics, pollution control, Trypan Blue, persulfate, degradation, advanced oxidation processes.

## ملخص

تعتبر النفايات الصناعية التي تُنتجها مجموعة من الأنشطة غالبًا مشحونة بمواد ملوثة يصعب تحللها بشكل طبيعي، مما يشكل تهديدًا للتوازن البيئي وصحة الإنسان. أمام هذه المشكلة الملحة، تظهر الطرق التقليدية للتنقية، سواء كانت بيولوجية أو فيزيائية، في كثير من الأحيان حدودها، مما يترك الحاجة الملحة إلى استكشاف تقنيات أكثر تطورًا. من بين هذه التقنيات، تبرز التأكسد المتقدم كنهج واعد لمعالجة هذه التحديات البيئية المعقدة. في إطار هذه الدراسة، قمنا بدراسة تحلل صبغة سالبة الأيون تنتمي إلى عائلة الأزو، وهي الترايبان الأزرق، في وسط مائي باستخدام عمليتين للتأكسد المتقدم  $UV/Fe^0/K_2S_2O_8$

تم فحص تأثير مختلف المعلمات التشغيلية مثل درجة الحموضة، وتركيزات الحديد الابتدائي، وأيونات البيرسلفات، والصبغة على تحلل الترايبان الأزرق. أظهرت النتائج المحصلة أن سرعة تحلل الترايبان الأزرق تتأثر بشكل كبير بالرقم الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي للحديد، وأيونات البيرسلفات، والصبغة بالإضافة إلى درجة حرارة الوسط. يمكن أيضًا زيادة كفاءة تحلل الصبغة من خلال إضافة ترايتون X100، مما يعزز انحلال الترايبان الأزرق في الماء ويسهل تفاعلها مع العوامل المؤكسدة

. أدى استخدام العمليتين المشتركين  $UV$  و  $Fe^0/K_2S_2O_8$  إلى تحسين كبير في تحلل الترايبان الأزرق. أظهرت هذه الدراسة أيضًا أن العمليات المستخدمة هي طرق واعدة للغاية وقد تكون بديلاً للتقنيات التقليدية.

الكلمات الرئيسية: حركية، تنقية، الترايبان الأزرق، بييرسلفات، تحلل، عمليات التأكسد المتقدمة.

## TABLE DES MATIERES :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| REMERCIEMENT.....                | I    |
| DIDICACES.....                   | II   |
| ملخص.....                        | IV   |
| RÉSUMÉ.....                      | V    |
| ABSTRACT.....                    | VI   |
| LISTE DES TABLEAUX.....          | VII  |
| LISTE DES FIGURES.....           | VIII |
| INTRODUCTION GENERALE.....       | 1    |
| Références Bibliographiques..... | 3    |

## CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES EAUX USÉES ET LES COLORANTS

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>INTRODUCTION</b> .....                                                           | 4  |
| I.1. Généralités sur les eaux usées.....                                            | 4  |
| I.1.1. Caractéristiques des eaux usées .....                                        | 4  |
| I.2. Historique des colorants.....                                                  | 5  |
| I.2.1. Définition des colorants.....                                                | 6  |
| I.2.2. Structure chimique.....                                                      | 6  |
| I.2.3. Classification des colorants.....                                            | 7  |
| I.2.3.1. Classification selon la structure chimique.....                            | 8  |
| I.2.3.2. Classification selon la structure tinctoriale.....                         | 9  |
| I.2.4. Utilisation des colorants.....                                               | 11 |
| I.2.5. Toxicité des colorants azoïques.....                                         | 11 |
| I.2.6. Inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement..... | 11 |
| I.3. Traitements des effluents pollués par les colorants.....                       | 12 |
| I.3.1. Procédés physiques.....                                                      | 13 |
| I.3.2. Procédés biologiques.....                                                    | 13 |

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| I.3.3. Procédés chimiques.....          | 14        |
| <b>I.4 CONCLUSION.....</b>              | <b>16</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b> | <b>17</b> |

## **CHAPITRE II: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES**

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION.....</b>                                                                     | <b>19</b> |
| II.1.généralités sur les procédés d'oxydation avancés.....                                   | 19        |
| II.1. 1. Les radicaux hydroxyles.....                                                        | 20        |
| II.1. 2. Réactivité des radicaux hydroxyles.....                                             | 20        |
| II.1. 3. Classification des procédés d'oxydation avancés.....                                | 21        |
| II.2. Quelques procédés d'oxydation avancés (POA).....                                       | 21        |
| II.2. 1. Procédés d'oxydation en phase homogène .....                                        | 21        |
| II.2. 1. 1. Oxydation Fenton.....                                                            | 21        |
| II.2. 1. 2. Oxydation par le persulfate.....                                                 | 23        |
| II.2.1.2.1. Activation du persulfate et génération du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ..... | 23        |
| II.2.1.2.2. Propriétés du radical sulfate.....                                               | 25        |
| II.2.1.2.3. Modes d'action du radical sulfate.....                                           | 26        |
| <b>II.3. CONCLUSION.....</b>                                                                 | <b>26</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>                                                       | <b>27</b> |

## **CHAPITRE III**

### **DEGRADATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR DEUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCES : $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ET $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$**

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION.....</b>          | <b>29</b> |
| III.1. Matériels et méthodes..... | 29        |
| III.1.1. Réactifs utilisés.....   | 29        |
| III.1.2.Appareillages.....        | 32        |
| III.1.3. Méthode analytique.....  | 33        |

|                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.2. Résultats et discussion.....                                                                                                   | 35        |
| III.2.1. Effet du pH du milieu.....                                                                                                   | 35        |
| III.2.2. Effet de la concentration en Fe <sup>0</sup> .....                                                                           | 36        |
| III.2.3. Effet de la concentration des ions persulfates.....                                                                          | 37        |
| III.2.4. Effet de la concentration initial de la TB.....                                                                              | 38        |
| III.2.5. Effet de la température.....                                                                                                 | 39        |
| III.2.6. Effet de l'addition des sels.....                                                                                            | 40        |
| III.2.7. Effet des matrices complexes.....                                                                                            | 41        |
| III.2.8.Effet des tensioactifs.....                                                                                                   | 42        |
| III.3.Intensification de la dégradation de TB par les procédés UV/Fe <sup>0</sup> /K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ..... | 43        |
| <b>III.4. CONCLUSION.....</b>                                                                                                         | <b>45</b> |
| <br>                                                                                                                                  |           |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>                                                                                               | <b>46</b> |
| <br>                                                                                                                                  |           |
| <b>CONCULSION GENERALE.....</b>                                                                                                       | <b>47</b> |

## LISTE DES TABLEAUX

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.....                              | 7  |
| <b>Tableau I.2.</b> Classification chimique et tinctoriale des colorants.....                        | 7  |
| <b>Tableau I.3.</b> Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile. | 12 |
| <b>Tableau I.4.</b> Représente les techniques de traitements pour les colorants synthétiques         | 15 |
| <b>Tableau III.1.</b> Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié.....                      | 32 |

## LISTE DES FIGURES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1</b> : Principales caractéristiques des eaux usées.....                                                                                                                                                                                                                                       | 5  |
| <b>Figure I.2.</b> structure des colorants azoïques.....                                                                                                                                                                                                                                                   | 8  |
| <b>Figure I.3.</b> Structure d'anthraquinonique.....                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| <b>Figure I.4.</b> Structure Indigoïde.....                                                                                                                                                                                                                                                                | 9  |
| <b>Figure I.5.</b> Structure de thiazines.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 9  |
| <b>Figure I.6.</b> Structure de colorant acide ou anionique.....                                                                                                                                                                                                                                           | 10 |
| <b>Figure I.7.</b> Structure de colorant basique ou cationique.....                                                                                                                                                                                                                                        | 10 |
| <b>Figure I.8.</b> Procédés de traitement des colorants.....                                                                                                                                                                                                                                               | 13 |
| <b>Figure II.1</b> : Différents procédés d'oxydation avancée.....                                                                                                                                                                                                                                          | 21 |
| <b>Figure III.1.</b> Poudre de bleu de trypan.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| <b>Figure III.2.</b> Dispositif expérimental.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 34 |
| <br>                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
| <b>Figure III.3.</b> Spectres d'absorption UV-visible de Bleu de trypan en solution aqueuse.                                                                                                                                                                                                               | 35 |
| <b>Figure III.4.</b> Courbe d'étalonnage de Bleu de Trypan en phase aqueuse.....                                                                                                                                                                                                                           | 36 |
| <b>Figure III.5.</b> Cinétique de dégradation de TB par la technique $Fe^0/K_2S_2O_8$ à différents pH de solution ( $C_0 = 100\text{mg/L}$ , $[Fe^0] = 0.1\text{g/L}$ , $[S_2O_8^{2-}] = 0.5\text{g/L}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $V_{agi} = 300\text{ tr/min}$ ).                                        | 37 |
| <b>Figure III.6.</b> Cinétique de dégradation de TB par la technique $Fe^0/K_2S_2O_8$ à différentes concentrations du Fer zéro valent ( $C_0 = 100\text{ mg/L}$ , $[Fe^0] = 0.02\text{-}0.2\text{ g/L}$ , $[S_2O_8^{2-}] = 0.5\text{ g/L}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $V_{agi} = 300\text{ tr/min}$ ).     | 38 |
| <b>Figure III.7.</b> Cinétique de dégradation de TB par la technique $Fe^0/K_2S_2O_8$ à différentes concentrations des ions persulfate ( $C_0 = 100\text{ mg/L}$ , $[Fe^0] = 0.01\text{ mg/L}$ , $[S_2O_8^{2-}] = 0.01\text{-}0.5\text{ mg/L}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $V_{agi} = 300\text{ tr/min}$ ). | 39 |
| <b>Figure III.8.</b> Cinétique de dégradation de TB par la technique $Fe^0/K_2S_2O_8$ à différentes concentrations initiales du colorant ( $C_0 = 30\text{-}150\text{ mg/L}$ , $[Fe^0] = 0.1\text{ g/L}$ , $[S_2O_8^{2-}] = 3\text{ g/L}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $V_{agi} = 300\text{ tr/min}$ ).      | 40 |
| <b>Figure III.9.</b> Influence de la température de la solution sur la cinétique de dégradation de TB ( $C_0 = 100\text{ mg/L}$ , $[Fe^0] = 0.1\text{ g/L}$ , $[S_2O_8^{2-}] = 3\text{ g/L}$ , $T = 20\text{-}50^\circ\text{C}$ , $V_{agi} = 300\text{ tr/min}$ ).                                         | 41 |

**Figure III.10.** Influence de l'addition de sels sur la cinétique de dégradation de TB 42  
( $C_0 = 100$  mg/L,  $[Fe^0] = 0.1$  g/L,  $[S_2O_8^{2-}] = 3$  g/L,  $T = 20$  °C,  $V_{agi} = 300$  tr/min)

**Figure III.11.** Effet des matrices complexes sur la dégradation de TB par la technique 43  
 $Fe^0$ /persulfate ( $C_0 = 100$  mg/L,  $[Fe^0] = 0.1$  g/L,  $[S_2O_8^{2-}] = 3$  g/L,  $T = 20$  °C,  $V_{agi} =$   
300tr/min).

**Figure III.12.** Effet de l'ajout du tensioactif sur la cinétique de dégradation de TB par 44  
la technique  $Fe^0/K_2S_2O_8$  ( $C_0 = 100$  mg/L,  $[Fe^0] = 0.1$  mg/L,  $[S_2O_8^{2-}] = 3$  mg/L,  $T = 20$   
°C,  $V_{agi} = 300$ tr/min).

**Figure III.13.** Cinétique de dégradation de TB par la technique UV/ $Fe^0$ /persulfate ( $C_0$  45  
 $= 100$  mg/L,  $[Fe^0] = 0.1$  mg/L,  $[S_2O_8^{2-}] = 3$  g/L,  $T = 20$  °C,  $V_{agi} = 300$ tr/min).

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le traitement des eaux usées issues de l'industrie textile est devenu un enjeu environnemental majeur en raison de la présence de colorants persistants [1]. La contamination de l'eau par ces colorants synthétiques constitue aujourd'hui une préoccupation majeure, en raison de la production mondiale importante de ces substances. Avec plus de 100 000 colorants disponibles commercialement et une production annuelle estimée à plus de  $7 \times 10^5$  tonnes [2], les industries telles que le textile, le papier, les cosmétiques, la production de cuir, ainsi que les secteurs agricoles, pharmaceutiques et alimentaires, génèrent d'importantes quantités d'eaux usées contenant des niveaux élevés de colorants et d'autres contaminants [3]. La présence de ces colorants est particulièrement problématique en raison de son impact esthétique et de sa capacité à décourager l'utilisation des eaux usées traitées en aval. Même à faible concentration, les colorants affectent significativement l'aspect esthétique, la solubilité des gaz et la transparence de l'eau [4]. Leur présence peut également bloquer la pénétration de la lumière solaire dans l'eau, ce qui entrave la photosynthèse et limite la croissance de la vie aquatique [5]. Face à ces défis, il est crucial de développer et d'implémenter des technologies efficaces pour le traitement des eaux usées industrielles, afin de réduire l'impact environnemental de ces polluants et de préserver les écosystèmes aquatiques.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent reconnus comme une approche prometteuse pour éliminer les polluants organiques récalcitrants dans l'eau [6]. Ces technologies, incluant des méthodes telles que  $H_2O_2/O_3$ , UV/ $H_2O_2$ , UV/persulfate, UV/ $O_3$ ,  $H_2O_2$  ou persulfate couplé au  $Fe^{2+}$ , sonolyse, oxydation électrochimique et photocatalyse, génèrent des radicaux réactifs puissants, notamment le radical hydroxyle ( $\bullet OH$ ,  $E_0 = 2,8$  V) et le radical sulfate ( $SO_4^{\bullet -}$ ,  $E_0 = 2,6$  V). Ces radicaux possèdent une capacité oxydante élevée, leur permettant de décomposer efficacement une large gamme de contaminants organiques, y compris les colorants synthétiques persistants. Par conséquent, les POA représentent une solution innovante et efficace pour le traitement des eaux usées industrielles, répondant ainsi aux défis environnementaux posés par la pollution des eaux.

Le persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) a été étudié comme un oxydant chimique potentiellement réalisable pour les polluants organiques. Cet oxydant puissant et non sélectif est relativement stable à température ambiante et peut être activé par l'irradiation UV, la chaleur ou les ions de métaux de transition pour former des radicaux sulfate encore plus puissants. Dans ce système, des radicaux hydroxyles peuvent également être générés pour participer au processus de dégradation.

L'activation du persulfate par les métaux de transition est un processus chimique qui joue un rôle important dans de nombreuses réactions d'oxydation avancée utilisées en chimie environnementale et dans le traitement des eaux usées. Le persulfate, également connu sous le nom de peroxydisulfate, est un oxydant puissant largement utilisé en raison de sa stabilité et de sa réactivité élevée.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un contaminant biorécalcitrant modèle, le bleu de trypan, un colorant basique largement utilisé dans les industries textile et alimentaire, en utilisant le procédé  $Fe^0/K_2S_2O_8$  ainsi que UV/  $Fe^0/K_2S_2O_8$ . L'impact de divers paramètres opérationnels sur la dégradation du colorant par les deux procédés a été étudié.

Ce manuscrit est structuré en trois grands chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les colorants, des définitions, des classifications chimique et tinctoriale, leur utilisation, leur toxicité, et les méthodes de leur traitement.

Dans le deuxième chapitre on présentera des notions sur les procédés d'oxydation avancés ; leur classification et la réactivité des radicaux hydroxyles.

Le troisième chapitre est respectivement consacré à l'étude de la Dégradation de Trypan bleu, en milieu homogène, et où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

**Références Bibliographiques**

- [1] Zhang J., Wang S., Li Y., Lu J., Chen S., Luo XQ., Supercritical water oxidation treatment of textile sludge, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 38 (2017) 1949–1960. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1242655>.
- [2] Taamallah A., Merouani S., Hamdaoui O., Sonochemical degradation of basic fuchsin in water, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 27314–27330. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1168320>.
- [3] Brillas E., Martínez-huitle CA., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods . An updated review, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [4] Carmen Z., Daniela S., Textile organic dyes – characteristics , polluting effects and separation / elimination procedures from industrial effluents – A critical overview, in: *Org. Pollut. Ten Years after Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat.*, 2012: pp. 55–86.
- [5] Ghodbane H., Hamdaoui O., Merouani S., Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> process: Effect of salts and environmental matrix, *Desalin. Water Treat.* 74 (2017) 395–401. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20612>.
- [6] Stefan MI., *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.

## CHAPITRE I

### GÉNÉRALITÉS SUR LES EAUX USÉE ET LES COLORANTS

#### INTRODUCTION

La pollution de l'eau est une modification défavorable ou nocive des caractéristiques physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines. Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

#### I.1. généralités sur les eaux usées

L'eau est un corps incolore, inodore et insipide qui constitue un élément fondamental dans la vie de tous les êtres vivants. C'est le seul composé pouvant se retrouver dans les trois états de la matière, (solide, liquide, ou gazeux), aux températures ordinaires[1].

Les eaux usées sont des eaux chargées de substances minérales, biologiques ou des déchets liquides, issues de l'activité humaine provoquant, sous une concentration anormale, une dégradation de la qualité de l'eau naturelle du milieu récepteur [2].

« La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit»[3].

#### I.1.1. Caractéristiques des eaux usées

Les substances présentes dans les eaux usées sont nombreuses et variées. L'utilisation des eaux entraîne la production d'eaux usées dont la composition dépend de leur origine ou, autrement dit, de leur nature. On ne peut pas identifier tous les composés chimiques présents pour déterminer le degré de pollution. Les paramètres globaux, qui seront appelés paramètres globaux, sont ceux

qui correspondent aux principales pollutions et sont présents dans les normes de rejet. Les règles pour le rejet des eaux usées établissent des mesures de qualité physico-chimique et biologique.

Une série d'analyses est utilisée pour quantifier et évaluer ce potentiel de pollution, qui est généralement exprimé en mg/L. Certains de ces paramètres indiquent les changements que cette eau pourrait apporter aux milieux naturels récepteurs.

Les analyses suivantes peuvent être utilisées pour les effluents naturels et domestiques(voir la Figure I.1)[3].

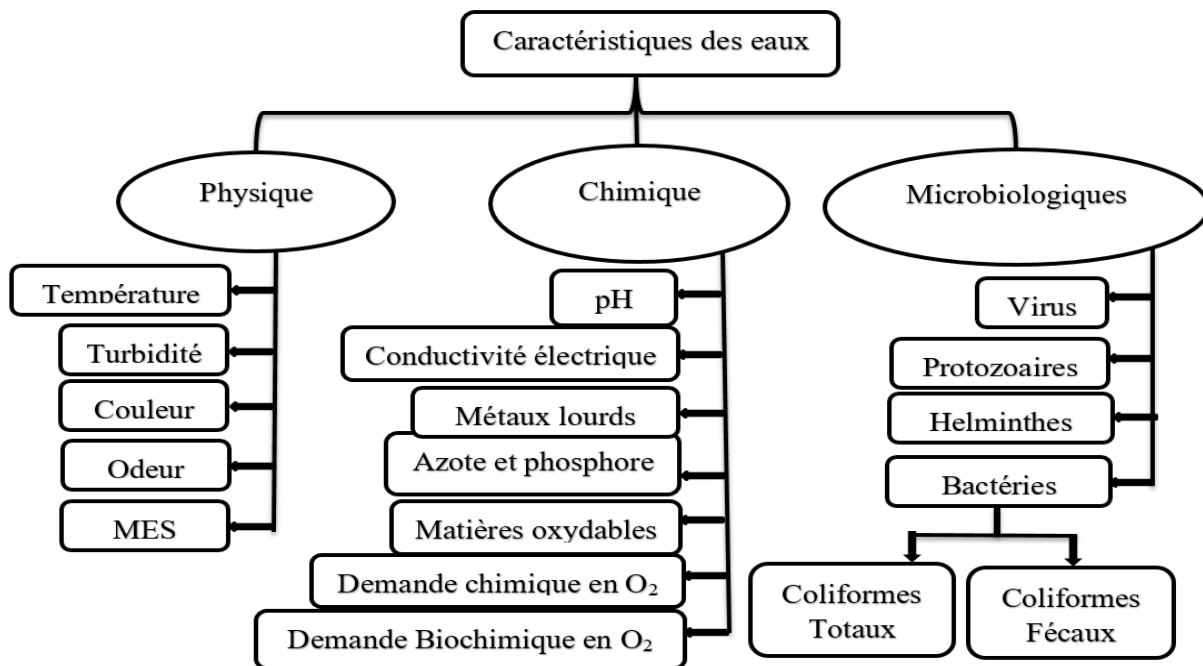


Figure I.1 : Principales caractéristiques des eaux usées.

## I.2. Historique des colorants

Les colorants ont été utilisés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne depuis le début de l'humanité pour la peinture et la teinture du papier, de la peau, des vêtements, etc. Les colorants utilisés étaient d'origine naturelle jusqu'à la moitié du XIXe siècle[4]. Les pigments inorganiques tels que l'ancre, l'hématite et l'oxyde de manganèse ont été utilisés. Des colorants naturels organiques ont également été utilisés, principalement dans l'industrie textile[5]. Ces colorants sont tous des composés aromatiques provenant principalement des plantes, comme l'indigo et l'alizarine. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il a appelée "mauve" (aniline, colorant basique) dans une tentative de créer de la quinine artificielle pour soigner la malaria. Perkin a obtenu un brevet pour son invention et a mis en place une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouvelles teintes artificielles commencent à

apparaître sur le marché. La découverte par Kékulé de la structure moléculaire du benzène en 1865 a accéléré ce processus [6].

Par conséquent, les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels au début du XXe siècle [7]. En 1991, une estimation mondiale de la production de colorants synthétiques était de 700 000 tonnes par an (pas de données récentes sur la production actuelle). En Tunisie, la consommation de colorants et de pigments est de 2 646 tonnes par an, tandis que la consommation de produits chimiques auxiliaires est de 1 622 tonnes par an. En ce qui concerne la consommation d'eau, il semble que le secteur de l'ennoblissement utilise 11 418 m<sup>3</sup>/jour tandis que le secteur du lavage de Jean utilise 10 029 m<sup>3</sup>/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Couleur Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7)[8].

### I.2.1. Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude...) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille[5].

### I.2.2. Structure Chimique

La structure chimique joue un rôle très important dans la détermination des propriétés optiques des composés. Ils doivent répondre aux conditions suivantes pour qu'ils soient des agents de colorations comme l'instauration et l'aromatisation pour les composés organiques. La molécule d'un colorant comporte un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant[9].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachés généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes[10].

Le tableau suivant présente quelques exemples des groupes chromophores et auxochromes qui sont classés par un ordre décroissant :

**Tableau I.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes[11].

| <b>Groupes chromophores</b>                               | <b>Groupes auxochromes</b>               |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Azo ( $\text{---N=N---}$ )                                | Amino ( $\text{---NH}_2$ )               |
| Nitroso ( $\text{---N=O}$ )                               | Méthylamino ( $\text{---NHCH}_3$ )       |
| Carbonyle ( $\text{>C=O}$ )                               | Diméthylamino ( $\text{---NH(CH}_3)_2$ ) |
| Vinyle ( $\text{---C=CH}_2$ ) ou méthine ( $\text{>C=}$ ) | Hydroxyle ( $\text{---OH}$ )             |
| Nitro ( $\text{---NO}_2$ )                                | Alkoxy ( $\text{---OR}$ )                |
| Thiocarbonyle ( $\text{>C=S}$ )                           |                                          |

### I.2.3. Classification des colorants

La classification des colorants se fait soit selon leur classification chimique, soit selon leurs modalités d'utilisation ou selon leur structure chimique. Les colorants peuvent être aussi classés en plusieurs groupes : nitrés, dérivés du triphénylméthane, xomthènes, et dérivés de l'acridine[10].

- ✓ La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.
- ✓ La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [12].

**Tableau I.2.** Classification chimique et tinctoriale des colorants[13].

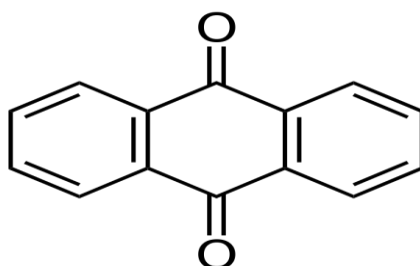
| <b>Classification Chimique</b>   | <b>Classification tinctoriale</b>               |
|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Les colorants Azoïques           | Les colorants acides ou anioniques              |
| Les colorants anthraquinoniques  | Les colorants basiques ou cationiques           |
| Les colorants indigoïdes         | Les colorants développés ou azoïques insolubles |
| Les colorants Xanthènes          | Les colorants au soufre                         |
| Les phtalocyanines               | Les colorants de cuve                           |
| Les colorants nitrés et nitrosés | Les colorants réactifs                          |
| Les colorants triphénylméthanes  |                                                 |

### I.2.3.1. Classification selon la structure chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### a) Les colorants azoïques

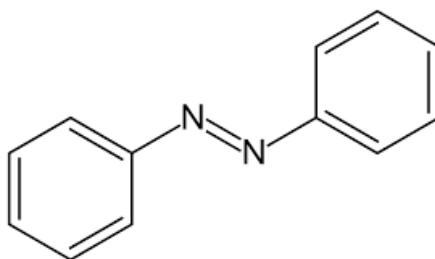
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo[7].



**Figure I.2.** Structure des colorants azoïques

#### b) Les colorants anthraquinoniques

Le colorant anthraquinonique d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques, leur formule générale dérivée de l'antracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou Amino [14]. Ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose[15].



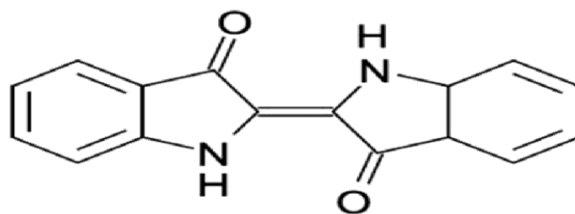
**Figure I.3.** Structure d'anthraquinonique

#### c) Les colorants polyméthiniques

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine(N) substitué[8].

**d) Les colorants Indigoïdes**

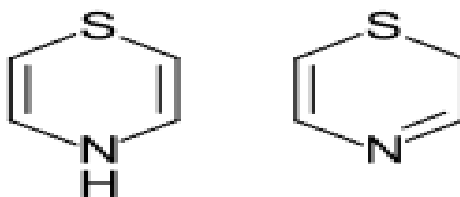
L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel il a été synthétisé pour la première fois par ADOLF VON BAEUERS en 1862 Appliqué sur la fibre (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve.



**Figure I.4.** Structure Indigoïde

**e) Les colorants Thiazines**

Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote. Textile, Médecine, Pharmacie, peinture[4].



**Figure I.5.** Structure de thiazines

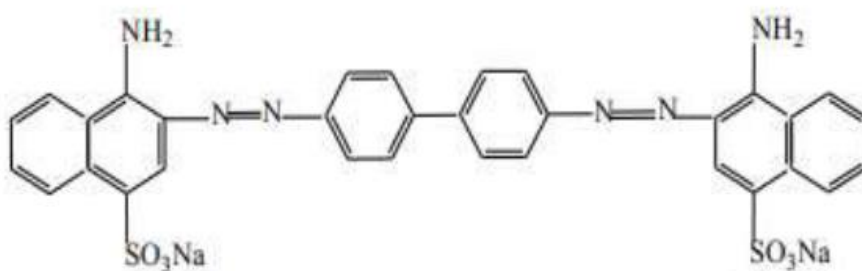
**I.2.3.2. Classification selon la structure tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant /substrat. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes[16].

**a) Les colorants acide ou anionique**

Grâce à leurs groupes anioniques sulfonates ( $\text{NaSO}_3^-$ ) ou carboxylates ( $\text{NaCOO}^-$ ), les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau. Ces colorants sont disponibles en tant que sels de sodium ou de potassium. En facilitant l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant, la fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant [17]. Les liaisons ioniques entre la partie

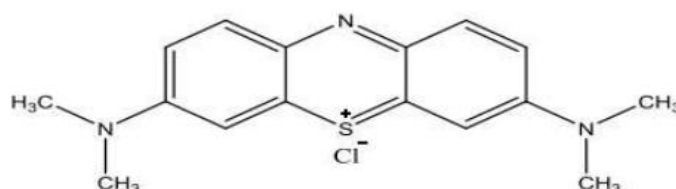
acide sulfonique du colorant et les groupements aminés des fibres textiles provoquent l'affinité colorant-fibre [17].



**Figure I.6.** Structure de colorant acide ou anionique.

### b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels, des composés présentent des groupes Amino (-NH<sub>2</sub>) ou imino (=NH), salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinonique ou azoïque[8], un exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri [18].



**Figure I.7.** Structure de colorant basique ou cationique

### c) Les Colorants réactifs

Elle est constituée la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines [18]. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les (OH) de la cellulose et les (NH<sub>2</sub>) et (NH) des polyamides[19].

### I.2.4. Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [5] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### I.2.5. Toxicité des colorants azoïques

Les usines de production des teintures, des textiles et les tanneries rejettent environ 10 à 15% de ces produits chimiques dans l'environnement sous forme des eaux usées sans faire un prétraitement adéquat avant d'évacuer[20].

Ce type de colorants xénobiotiques et récalcitrants présente des effets toxiques sur la santé humaine et la vie des écosystèmes. Ils sont létaux, génotoxiques, multigéniques et cancérigènes. Ces conséquences néfastes sont les résultats de l'exposition directe lors des processus de coloration à petite ou grande échelle, ou indirecte via les effluents rejetés dans l'évier.

### I.2.6. Inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement

- Les colorants aminés provoquent des irritations de la peau et des dermites. La production d'eczéma et d'ulcération chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.
- Des colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes provoquent des réactions allergiques, asthme et surtout des dermites eczémateuses.
- Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérologènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.
- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée

- Les colorants qui se trouvent dans les rejets d'effluents des industries textiles dans les rivières peuvent nuire des espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.
- Les colorants ne sont pas biodégradables (à cause de leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes) ils cloront les eaux résiduaires même à des quantités très faibles et donc un effet visuellement inquiétant.
- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme et causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée[20].

### **I.3. TRAITEMENTS DES EFFLUENTS POLLUES PAR LES COLORANTS**

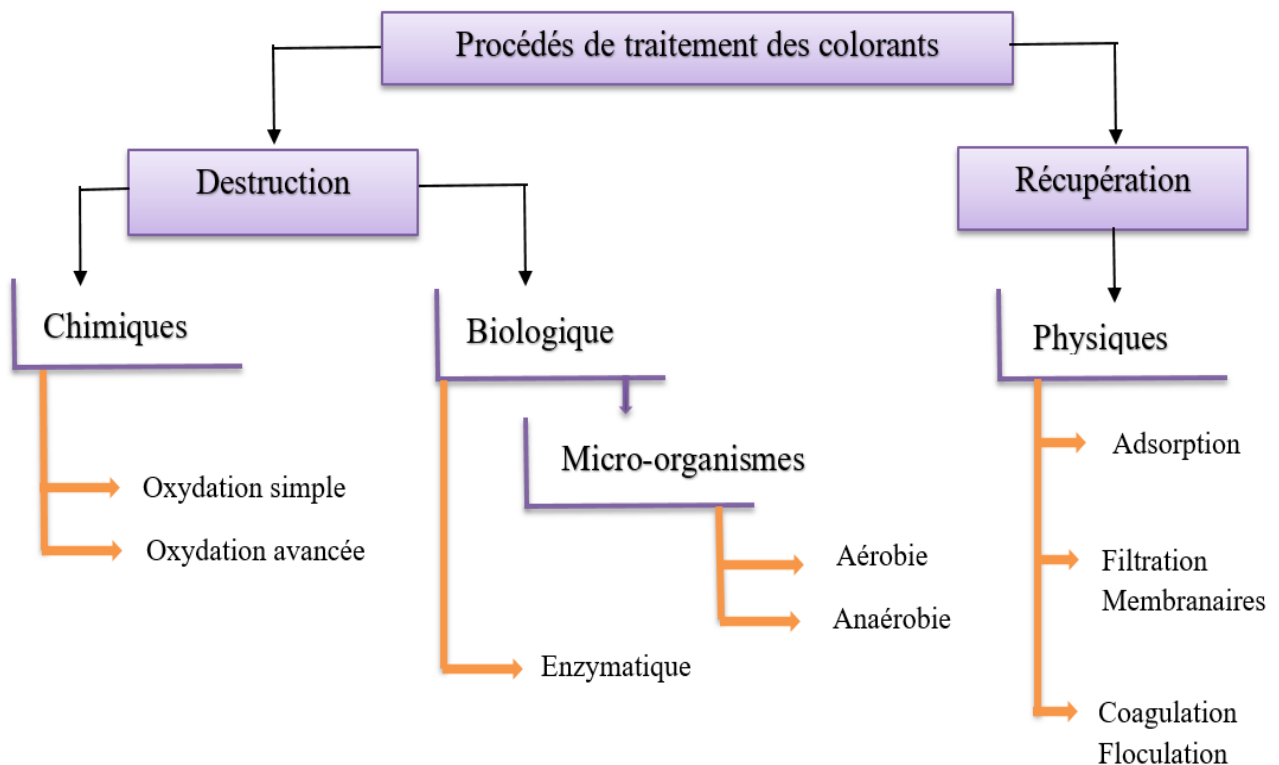
Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I.3. Résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

**Tableau I.3.** Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.

| <b>Classe de colorant</b> | <b>Fibre utilisée</b> | <b>Degré de fixation (%)</b> | <b>Pertes dans l'effluent (%)</b> |
|---------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Acide                     | Polyamide             | 80-95                        | 5-20                              |
| Basique                   | Acrylique             | 95-100                       | 0-5                               |
| De cuve                   | Cellulose             | 80-95                        | 5-20                              |
| Direct                    | Cellulose             | 70-95                        | 5-30                              |
| Dispersé                  | Synthétique           | 90-100                       | 0-10                              |
| Réactif                   | Cellulose             | 50-90                        | 10-50                             |
| Soufre                    | Cellulose             | 60-90                        | 10-40                             |
| Métallifère               | Laine                 | 90-98                        | 2-10                              |

Les divers systèmes technologiques pour l'élimination des colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ...)

et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) sont brièvement présentés dans les sections qui suivent [5]( Voir Figure I.8) :



**Figure I.8.** Procédés de traitement des colorants

### I.3.1. Procédés physiques

#### ✓ Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants.

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides[7].

✓ **Filtration membranaire**

La filtration membranaire est une technique de filtration physique ne sont aucune réaction chimique, basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique). Le pouvoir de séparation d'une membrane dépend de la structure poreuse et de la nature du matériau membranaire, l'affinité des polluants pour la membrane, la taille ou la charge des molécules à séparer. Elle permet d'éliminer les molécules organiques contenues dans l'eau par des procédés tels que la nanofiltration, l'osmose inverse, ultrafiltration et la microfiltration. Ces procédés présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane[21].

✓ **Coagulation/floculation**

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui avec les polluants organiques forme des floes. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration[22].

### **I.3.2. Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Des recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par des cultures des bactéries, et des algues. Par ailleurs, le traitement biologique pour la dégradation des effluents textiles peut être aérobie, anaérobie ou combiné selon le type de micro-organisme utilisé[22].

### **I.3.3. Procédés chimiques**

✓ **Les procédés classiques d'oxydation chimique**

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée[4].

✓ **Les procédés d'oxydation avancée « POAs »**

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des eaux sous conditions vertes générant des radicaux fortement réactifs en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau[4].

**Tableau I.4.** Représente les techniques de traitements pour les colorants synthétiques.[23]

| <b>Technologie</b>                        | <b>Avantages</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>Inconvénient</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Coagulation/<br>Floculation<br>Filtration | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Équipement simple</li> <li>✓ Décoloration relativement rapide</li> <li>✓ Réduction significative de la DCO.</li> <li>✓ Utilisation Facile</li> <li>✓ Coût très abordable</li> </ul>                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Formation de boues</li> <li>✓ Adjonction de produits chimiques nécessaires</li> <li>✓ Fonctionnement onéreux</li> <li>✓ Coagulants non réutilisables</li> <li>✓ Réduction spécifique de la couleur.</li> <li>✓ Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO</li> </ul>                                                                                                                          |
| Filtration sur membranes                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques.</li> <li>✓ Faible consommation énergétique.</li> <li>✓ Réduction de la couleur.</li> <li>✓ Grands volumes traités.</li> <li>✓ Bonne capacité d'élimination des colorants.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Investissement important.</li> <li>✓ Sélectif.</li> <li>✓ Encrassement rapide des membranes.</li> <li>✓ Pré et post traitement nécessaires.</li> <li>✓ Investissement</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                     |
| Adsorption                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Réduction efficace de la couleur</li> <li>✓ Technologie simple.</li> <li>✓ Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants.</li> </ul>                                                                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Investissement important.</li> <li>✓ Sélectif.</li> <li>✓ Encrassement rapide des membranes.</li> <li>✓ Pré et post traitement nécessaires.</li> <li>✓ Investissement et cout de fonctionnements élevés</li> <li>✓ Lent et limité en volume.</li> <li>✓ Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible</li> <li>✓ Sélectif</li> <li>✓ Formation de boue</li> <li>✓ Investissements</li> </ul> |
| Oxydation chimique                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Traitement de gros volumes - Opération simple</li> <li>✓ Réduction efficace de la couleur.</li> <li>✓ Destruction effective des composés organiques.</li> </ul>                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Investissements et fonctionnement très coûteux</li> <li>✓ Efficacité limitée pour certains colorants.</li> <li>✓ Produits d'oxydations inconnues.</li> <li>✓ Production de boue</li> </ul>                                                                                                                                                                                                           |
| Procédés biologiques                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Approprié pour les colorants insolubles</li> <li>✓ Réduction de la couleur</li> </ul>                                                                                                                                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Approprié pour les colorants insolubles</li> <li>✓ Réduction de la couleur</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

### I.4. CONCLUSION

Les colorants jouent un rôle indispensable dans divers secteurs industriels, en particulier dans le domaine textile. Cependant, leur utilisation massive entraîne des rejets significatifs dans les cours d'eau, où une partie considérable des colorants employés, notamment les colorants soufrés et réactifs, se retrouve sans subir de traitement adéquat. Cette situation pose des problèmes non seulement esthétiques mais également sanitaires, car beaucoup de ces colorants sont toxiques et cancérogènes. Les méthodes de traitement traditionnelles des eaux usées se révèlent insuffisantes pour éliminer ces composés dangereux. Il est donc crucial de développer et d'implémenter des procédés d'oxydation avancés (POA) pour assurer une décontamination efficace des effluents industriels. La recherche et l'innovation dans ce domaine sont essentielles pour protéger l'environnement et la santé publique.

**Références bibliographiques**

- [1] I. A. Ike, K. G. Linden, J. D. Orbell, and M. Duke, “Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 338, no. October 2017, pp. 651–669, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.034.
- [2] E. Vue, “Étude et suivi de fonctionnement de la STEP de Guelma : traitement et réutilisation des eaux usées.,” pp. 2021–2022, 1945.
- [3] K. Khiria, “Étude De L’ Effet De La Salinité Des Eaux Usées Sur Le Processus De La Filtration Lente Sur Sables,” p. p 7, 2017.
- [4] K. Sehailia and F. Talbi, “Etude d’adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier,” *Mémoire de Master*, p. 77, 2019.
- [5] B. Samia, “Decoloration d’un colorant azoïque par procede fenton,” 2020.
- [6] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. des Sci. l’Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [7] S. MihaHammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d ’ oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels Samiha Hammami To cite this version : HAL Id : tel-00740155 Université Paris-Est Étude de dégradation des colorants,” p. 208, 2008.
- [8] B. Fatima, B. Nour Elhouda, “Etude de l’adsorption du vert de méthyle par un matériau hybride à base de chitosane,” 2022.
- [9] A.Elberka and R.Yaga, “Elimination d’un colorant azoïque par des procédés d’oxydation avancée,” p. 84, 2020.
- [10] G.Djihed, “Elimination des colorants bleu de methylene et jaune d’alazarine des eaux par adsorption sur un biomateriau,” 2016..
- [11] L. Abramian and H. El-Rassy, “Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel,” *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 403–410, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.01.019.
- [12] J. Swamy, “The Biodecolorization Of Textile Dyes By The White Rot Fungus *Trametes Versicolor*,” pp. 1–113, 1998.
- [13] Habi.M, O.hayat, and B.Zineb, “Etude bibliographique sur la synthèse d’un composite a base HDL-Charbon et leur application dans l’adsorption de micropolluants,” 2021.
- [14] J. Venkatesan and S. K. Kim, “Chitosan composites for bone tissue engineering - An

- overview,” *Mar. Drugs*, vol. 8, no. 8, pp. 2252–2266, 2010, doi: 10.3390/md8082252.
- [15] T. W. Wong, L. W. Chan, S. Bin Kho, and P. W. Sia Heng, “Design of controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave,” *J. Control. Release*, vol. 84, no. 3, pp. 99–114, 2002, doi: 10.1016/S0168-3659(02)00237-7.
- [16] I. Younes and M. Rinaudo, “Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015, doi: 10.3390/md13031133.
- [17] Z. Khadra, D. Khalida, “Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l’élimination du bleu de méthylène par adsorption,” 2019
- [18] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, and Q. Huang, “Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 995–1002, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.078.
- [19] J. Baliti, A. Asnaoui, and S. Abouarnadasse, “l ’élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux,” *Int. J. Innov. Res. Adv. Eng.*, vol. 1, no. 6, pp. 313–321, 2014.
- [20] B. Aida. O. M.Siham, “Adsorption Des Colorants « Orange De Methyle » Par Charbon Actif,” 2018.
- [21] D. Achouak Abla et K. Fatiha, “Elimination des colorants organiques par une réaction d’oxydation avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),” 2020.
- [22] Nabila BOUCHERIT, “Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme,” pp. 1–195, 2016.
- [23] É. Guivarch and M. A. Oturan, “Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton,” *Actual. Chim.*, no. 277–278, pp. 65–69, 2004.

## CHAPITRE II : PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS POA

### INTRODUCTION

La protection de l'environnement est désormais un enjeu économique et politique crucial. L'eau, quant à elle, se révèle être l'un des éléments essentiels des données environnementales. Tous les pays du monde sont concernés par la préservation des ressources en eau douce[1]. En outre, la dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable restent des préoccupations majeures. Parmi les avancées récentes dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancée (POA) se distinguent. Ces techniques, constituent un ensemble de technologies innovantes destinées à l'élimination efficace de divers polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées et autres matrices environnementales. Ces procédés se caractérisent par la génération de radicaux libres hautement réactifs, notamment les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), capables de décomposer une vaste gamme de contaminants en composés moins nocifs ou en produits finaux minéraux, tels que l'eau, le dioxyde de carbone et les sels inorganiques[2].

### II.1.GENERALITES SUR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS

Les Techniques d'oxydation Avancées (POAs) sont particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables. Le principe des réactions d'oxydation avancée est basé sur la génération en milieu aqueux des radicaux libres très réactifs, en particulier  $\text{HO}_2\bullet$  et  $\bullet\text{OH}$ . Les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  (comme oxydant primaire) est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluor ( $E^\circ = 2.8\text{V/ENH}$ ). Les radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement avec les composés organiques en conduisant en une minéralisation complète ou partielle des polluants organiques en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et autres produits inorganiques ; ou en produits intermédiaires biodégradables [3]. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, et de la composition du milieu. En effet, la présence de matières réductrices de nature organique et/ou inorganique affecte et retarde l'efficacité de ces procédés. Par exemple ; Staehelin et Hoigné (1982)[4] déterminent des constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle de  $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Ces procédés offrent de nombreux avantages dans la mesure où ils sont simples à mettre en œuvre, permettent une élimination rapide des polluants et sont efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

### II.1. 1. Les Radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{10}$   $\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ ). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^8$ - $10^{10}$   $\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ [5].

### II.1. 2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une molécule constituée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (indiqué par « • »)[3]. C'est un faible acide. Son pKa est égal à 11,9. Il se trouve sous forme de •OH à pH acide et neutre[6]. Ce radical est l'agent oxydant le plus réactif dans le traitement de l'eau avec un potentiel d'oxydation compris entre 2,8 V (pH 0) et 1,95 V (pH 14). Il est non sélectif dans son comportement et réagit rapidement avec de nombreuses espèces, avec des constantes de vitesse de l'ordre 2 comprise de  $10^8$  –  $10^{10}$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [7].

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions basées sur les trois mécanismes suivants :

#### a. Abstraction d'un atome d'hydrogène

**1<sup>er</sup> cas :** addition du radical HO• sur le composé organique R



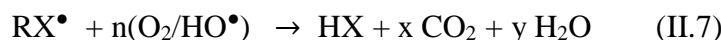
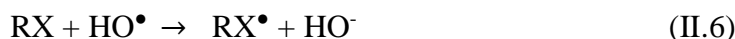
**2<sup>ème</sup> cas :** élimination d'un atome d'hydrogène



#### b. Addition électrophile



c. Transfert d'électron



II.1. 3. Classification des procédés d'oxydation avancés

Plusieurs procédés de production existent pour ces entités : des procédés chimiques « Ozonation (O<sub>3</sub>), Peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), Procédé de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) » ; de procédés photochimiques « Photodissociation directe (UV), Photolyse de l'ozone(O<sub>3</sub>/UV), Photo-peroxonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), Photo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV), Photo-catalyse hétérogène»; de procédés électrochimiques «Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte, Electro-Fenton »[8], etc. Le diagramme de la Figure II.1 illustre les différents POA développés.

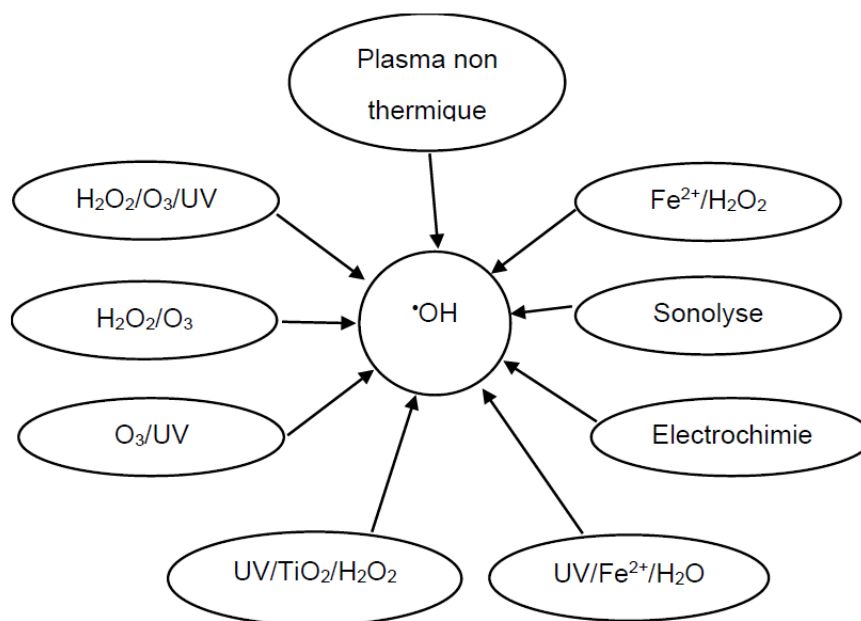


Figure II.1 : Différents procédés d'oxydation avancée[6].

II.2. QUELQUES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

II.2. 1. Procédés d'oxydation en phase homogène :

II.2. 1. 1. Oxydation Fenton

L'oxydation de Fenton est l'une des méthodes POA les plus utilisées pour le traitement des eaux usées. Dans la méthode d'oxydation de Fenton, les réactifs de Fenton (Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui sont combiné à partir de sel ferreux et de peroxyde d'hydrogène) sont ajoutés aux eaux polluées a fin de dégrader les polluants organiques[[9]-[10]]. Dans le procédé traditionnel de Fenton, un ou plusieurs agents oxydants (sels ou oxydes métalliques, essentiellement le fer)

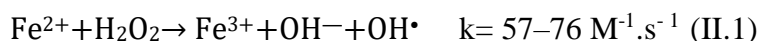
étaient utilisés comme catalyseurs. Les réactions (équations (II.1) -(II. 3)) des réactifs ajoutés dans les eaux polluées peuvent produire des radicaux hydroxyles (-OH). La réaction significative qui produit -OH a été bien étudiée dans les dernières décennies, afin de prouver son efficacité contre les résidus pharmaceutiques[[11]-[12]].

✓ **Mécanismes réactionnels**

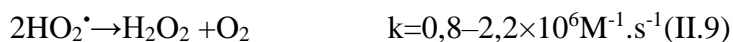
Afin d'expliquer la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux et ferriques, le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé réactif de Fenton. [9].

Les équations (II.1) à (II.7) représentent l'ensemble des réactions du fer ferreux et ferrique avec le peroxyde d'hydrogène.

La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique, représentée par les équations (II.4) à (II.6), est l'étape limitante ; les valeurs des constantes de réaction k associées sont issues de la publication de Sychev et Isak[13]. Ces réactions dépendent toujours des conditions du milieu tel que le pH:



De plus, les différents radicaux se recombinaient selon les équations suivantes:



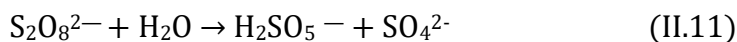
Bien que la méthode d'oxydation de Fenton apporte des avantages tels que la facilité et la haute dégradation opérationnelle, mais différents paramètres influencent le processus de dégradation ainsi que la méthode d'oxydation de Fenton est limitée aux conditions acides, et le coût de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est élevé; Par conséquent, la méthode de like Fenton est remplacée pour réduire et surmonter les problèmes mentionnés de la méthode d'oxydation de Fenton[12].

## II.2. 1. 2. Oxydation par le persulfate

L'intérêt pour le persulfate a commencé sérieusement au début des années 2000, le fait que le persulfate est un oxydant moins couramment utilisé dans les procédés industriels et le traitement de l'eau que le permanganate, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, on dispose de moins d'informations sur le persulfate. Par conséquent, la chimie des réactions est moins connue. La chimie de la réaction de persulfate est complexe, y compris les réactions en chaîne radicalaire impliquant des étapes d'initiation, de propagation et de terminaison, le piégeage des radicaux. Le persulfate (PS) ou le peroxydisulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour l'assainissement insitu, et l'application de PS d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) est le premier choix pour le traitement d'oxydation chimique. Le PS est moins cher par rapport aux autres oxydants utilisés in situ, mais il est encore plus cher que le peroxyde d'hydrogène pour les applications à grande échelle. L'énergie de dissociation de liaison et la longueur de liaison de PS ont été respectivement déterminées comme étant de  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  et de  $1,497 \text{ \AA}$  [17].

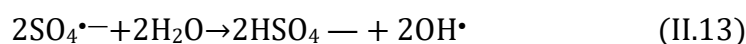
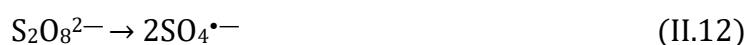
### II.2.1.2.1 Activation du persulfate et génération du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Le radical sulfate est généralement produit par activation du persulfate. Les différentes voies d'activation du persulfate sont décrites ci-après. L'ion persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Toutefois, ce sel est très stable à température ambiante et les réactions avec cet ion sont généralement lentes. Peu de données sont disponibles sur les constantes d'acidité de cet anion. Ce sel est très soluble dans l'eau, toutefois, sa solubilité est difficile à quantifier à cause de l'existence de la réaction d'hydrolyse [6] :



#### a. Activation thermique du persulfate

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en Solution aqueuse suivant :





L'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol [7]. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante[9].

#### **b. Activation par photolyse du persulfate**

Il n'a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux



Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351nm [15].

#### **c. Activation par les ions métalliques**

La radical sulfate peut être produit dans la réaction des éléments de transitions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ), avec le persulfate.

Le procédé PS activé par Fe (II) a été utilisé dans le traitement des eaux usées, en particulier pour l'oxydation chimique in situ en utilisant des radicaux sulfates.

Cependant, il existe des limitations pour l'application du procédé de PS activé par Fe (+II), car la réaction nécessite des conditions acides et l'efficacité a été trop faible. La preuve de abaissant ainsi la concentration de radicaux de sulfate qui sont disponibles pour dégrader les contaminants dans le système [15].

#### **d. Réactivité avec Fer Zéro valent**

L'applicabilité du Fe(0) pour l'activation du PS a fait l'objet d'une attention considérable de la part des chercheurs [16] ]. Il a été démontré que le Fe(0) permet une activation plus efficace des PS par rapport à l'activation du Fe(II), à la fois en termes d'efficacité de dégradation des polluants et de plage de pH applicable.

La raison avancée est la lenteur de la production de Fe(II) à partir de Fe(0), que ce soit par l'acide, l'oxygène dissous, le PS ou l'oxydation du Fe(III). Cependant, la contribution de la chimie hétérogène à l'efficacité de l'activation des PS par le Fe(0) a également été soulignée[16]. L'argument de la réaction hétérogène repose sur la surface limitée du Fe(0) par

rapport au Fe(II). Comme le Fe(II) peut être complètement dissous dans l'eau, il réagit facilement et rapidement avec le PS en solution pour se compléter comme suit[6] :

La disponibilité du Fe(0) est limitée par sa surface, de sorte qu'au premier stade de la réaction, le PS est relativement en excès, de sorte que la réaction principale peut s'exprimer comme suit :



#### II.2.1.2.2 Propriétés du radical sulfate

Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle  $\text{HO}^{\bullet}$ . Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{2-}$  est égale à 2,4 V [15].

#### II.2.1.2.3 Modes d'action du radical sulfate

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons :

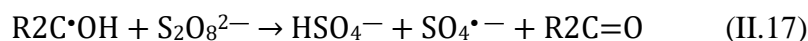
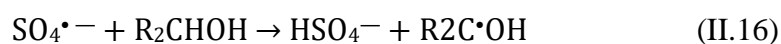
- Arrachement d'un atome d'hydrogène.
- Addition sur double liaison.
- Transfert d'électron.

#### 1. Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  comme  $\text{HO}^{\bullet}$ , réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins, le radical sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituant. D'après le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

#### 2. Réactivité avec les alcools

Un mécanisme en chaine pour l'oxydation des alcools par les radicaux sulfate:

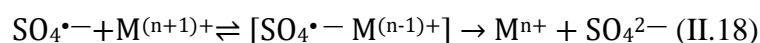


### 3. Réactivité avec les composés inorganiques :

#### ➤ Les cations métalliques :

D'après [11], la réaction du radical sulfate avec le fer (II) se produit selon un mécanisme de transfert d'électron de sphère externe, indiquant qu'il n'y a pas de Formation de  $\text{FeSO}_4^+$ .

L'équation générale de réaction du radical sulfate avec un cation métallique est donné par :



### II.3. CONCLUSION

Ce chapitre a mis en évidence l'efficacité des radicaux hydroxyles en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Grâce à leur pouvoir oxydant élevé, ces radicaux se révèlent être des oxydants puissants et très réactifs envers une grande variété d'espèces chimiques. Leur interaction avec les polluants organiques initie des mécanismes radicalaires complexes qui mènent à la minéralisation via trois modes d'action principaux : l'addition électrophile, l'abstraction d'atome d'hydrogène et le transfert électronique. De plus, plusieurs techniques permettent la formation du radical sulfate, avec une attention particulière portée à l'activation de l'ion persulfate par les métaux, qui constitue le cœur de notre étude. Ce radical, étant une espèce oxydante très forte, offre de nouvelles perspectives prometteuses pour l'élimination efficace des polluants organiques en milieu aqueux.

Références bibliographiques

- [1] T. Huyen and D. Etude, “Etude des decharges electriques dans l’eau et application a l’ elimination de polluants et optimisation du rendement energetique,” 2011.
- [2] S. C. Bouafia and R. Alloune, “Procédé d’oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications,” *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 07, pp. 163–170, 2007.
- [3] D. Achouak Abla et K. Fatiha, “Elimination des colorants organiques par une réaction d’oxydation avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),” 2020.
- [4] E. N. Polytechnique and B. Walid, “La génération des radicaux hydroxyles,” 2016.
- [5] S. Miha Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’ oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels Samiha Hammami p. 208, 2008.
- [6] I. A. Ike, K. G. Linden, J. D. Orbell, and M. Duke, “Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 338, no. October 2017, pp. 651–669, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.034.
- [7] V. Madhavan, H. Levanon, and P. Neta, “Decarboxylation by SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals,” *Radiat. Res.*, vol. 76, no. 1, pp. 15–22, 1978, doi: 10.2307/3574923.
- [8] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, and Y. Anjaneyulu, “Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 3, pp. 609–614, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.111.
- [9] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, and A. Santos, “Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI),” *Chemosphere*, vol. 101, pp. 86–92, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.037.
- [10] X. Wang, L. Wang, J. Li, J. Qiu, C. Cai, and H. Zhang, “Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 122, pp. 41–46, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2013.10.037.
- [11] G. V. Buxton and G. A. Salmon, “On the chemistry of inorganic free radicals in cloud water,” *Prog. React. Kinet. Mech.*, vol. 28, no. 3, pp. 257–297, 2003, doi: 10.3184/007967403103165512.
- [12] H. Li, J. Wan, Y. Ma, M. Huang, Y. Wang, and Y. Chen, “New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 250, pp. 137–147, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.03.092.

- [13] M. C. Edelahi, "Contribution à l' étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d' oxydation avancés faisant intervenir le fer . Application aux herbicides phénylurées Mohamed Chakib Edelahi To cite this version : HAL Id : tel-00008352 procédés d' oxydation," p. 174, 2005.
- [14] D. U. N. P. Organique, "ACTIVATION CATALYTIQUE DU PERSULFATE AVEC DES NANOPARTICULES DE  $Mn_3O_4$  POUR LA DEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE Filière," 2023.
- [15] R. E. Huie, C. L. Clifton, and P. Neta, "Equilibria of the Carbonate and Sulfate Radical Anions," *Radiat. Phys. Chem. Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C*, vol. 38, no. 5, pp. 477–481, 1991.
- [16] S. Y. Oh, S. G. Kang, and P. C. Chiu, "Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron," *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 16, pp. 3464–3468, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.032.

## CHAPITRE III

# DÉGRADATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR DEUX PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS : $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ET $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

## INTRODUCTION

La pollution de l'eau par les colorants industriels représente un défi environnemental majeur. Les colorants anioniques, largement utilisés dans diverses industries telles que le textile, le papier et les plastiques, sont particulièrement préoccupants en raison de leur toxicité, de leur stabilité chimique et de leur résistance aux processus de traitement conventionnels. Afin de remédier à cette problématique, les procédés d'oxydation avancée (POA) émergent comme des solutions efficaces pour la dégradation de ces polluants tenaces.

Ce chapitre se concentre sur l'étude de la dégradation d'un colorant anionique par deux procédés d'oxydation avancés :  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Le peroxydisulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), en présence de fer, est un oxydant puissant capable de générer des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), qui sont hautement réactifs et efficaces pour la décomposition des composés organiques complexes. L'ajout de la lumière ultraviolette (UV) intensifie encore ce processus en favorisant la formation de radicaux supplémentaires et en accélérant les réactions d'oxydation.

Dans ce chapitre, nous examinerons l'effet de divers paramètres opératoires sur la dégradation du colorant anionique ciblé, le Bleu de trypan. Ces paramètres incluent la concentration initiale des ions persulfates, la concentration de fer zéro valent, le pH, la concentration initiale du colorant et la température de la solution. En outre, nous étudierons l'influence de l'ajout de différents additifs sur la dégradation du polluant.

### III.1. Matériels et méthodes

#### III.1.1. Réactifs utilisés

Lors de cette étude, la préparation de la totalité des solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

❖ **Bleu de trypane (TB) :**

Le Trypan bleu, également connu sous les noms de Trypan blue ou bleu trypan, est un colorant microscopique de grande qualité. Il appartient à la catégorie des colorants azoïques anioniques et son numéro de Colour Index (C.I) est 23850.



**Figure III.1.** Poudre de bleu de trypan.

À l'origine, ce colorant a été synthétisé par Paul Ehrlich en 1904 [1] pour traiter la trypanosomiase chez la souris. Depuis son invention, la coloration des cellules non viables a connu une énorme popularité dans le cadre du comptage cellulaire. Cependant, l'enthousiasme suscité par cette coloration s'estompe en raison de sa toxicité et de ses possibles effets cancérogènes[2].

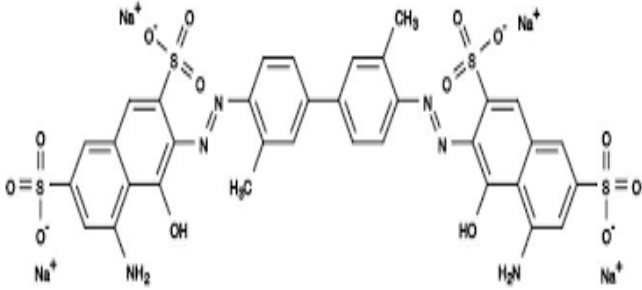
✓ **Toxicité Générale**

- a. **Nocivité :** Le Trypan bleu est classé comme un produit chimique nocif. Il peut provoquer des effets indésirables s'il est inhalé, ingéré ou en contact avec la peau sur une période prolongée.
- b. **Effets sur la santé :** Une exposition prolongée peut entraîner une irritation des voies respiratoires, de la peau et des yeux. L'ingestion peut causer des troubles gastro-intestinaux.
  - **Cancérogénicité :** Des études ont suggéré que le Trypan bleu pourrait être cancérogène chez les animaux, bien que les preuves chez les humains soient limitées. Certaines études animales ont montré des effets tumoraux après une exposition prolongée.
  - **Mutagénicité :** Il existe des indications que le Trypan bleu peut induire des mutations génétiques dans certaines conditions expérimentales.

✓ **Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Trypan bleu »**

Les différentes propriétés physico-chimiques du polluant étudié (le trypan bleu) sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié.**

|                           |                                                                                                                |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Structure                 |                              |
| Nomenclature              | TETRASODIUM, 3,3'-((3,3'-DIMETHYL 4,4'-BIPHENYLENE)BIS(AZO)) BIS(5-AMINO 4-HYDROXY 2,7-NAPHTHALENEDISULFONATE) |
| Abréviation               | TB                                                                                                             |
| Formule brute             | C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub>                  |
| Aspect                    | Solide marron                                                                                                  |
| Masse molaire             | 964,837 ± 0,055 g·mol <sup>-1</sup>                                                                            |
| Couleur                   | bleu                                                                                                           |
| Solubilité dans l'eau     | 10 g/L                                                                                                         |
| Solubilité dans l'éthanol | Insoluble                                                                                                      |
| Température de fusion     | >300°C                                                                                                         |
| Absorbance λ max (nm)     | 598—622nm                                                                                                      |

❖ **Potassium peroxodisulfate**

Le persulfate de potassium, aussi connu sous le nom de peroxodisulfate de potassium, formule moléculaire :  $K_2S_2O_8$ , poids moléculaire : 270.32g/mol, et une densité de 2.48 (g/cm<sup>3</sup>).

❖ **Le chlorure de sodium**

(Sel de cuisine, sel de table, sel marin, sel gemme, halite), formule moléculaire : NaCl, poids moléculaire : 58,443±0,002g/mol composé chimique ionique produit de Biochem Chemopharma.

❖ **Acide sulfurique**

(Acide minéral) (Pureté 96-98 %, formule moléculaire :  $H_2SO_4$ , poids moléculaire : 98,08 g/mol) et une densité de 1,84, masse volumique : 1,8302 g/cm<sup>3</sup>. Produit de VWR Chemocals.

❖ **Hydroxyde de sodium**

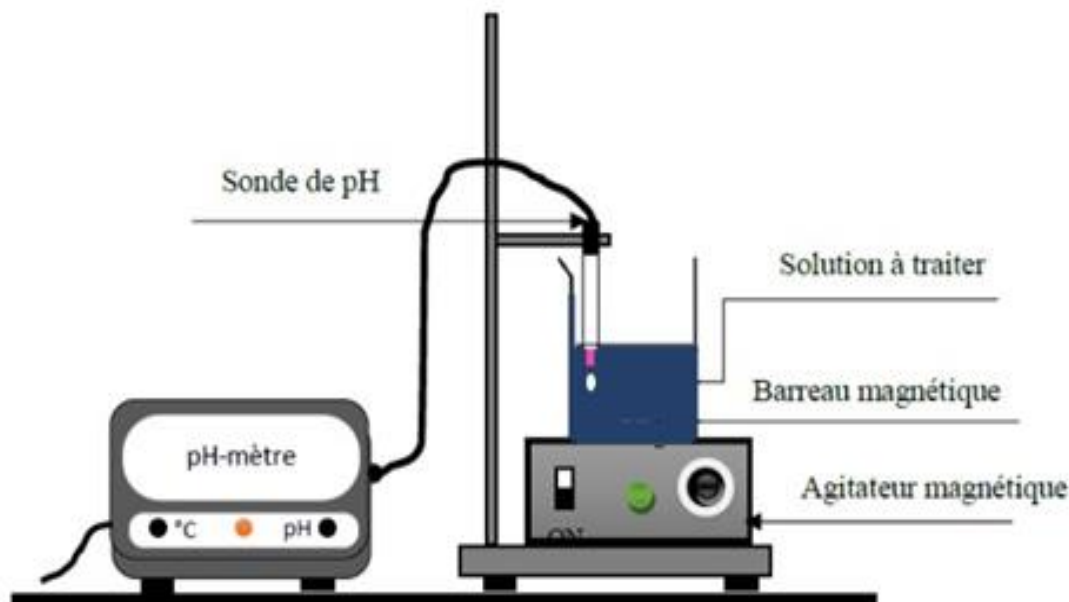
(Pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mole) : produit de VWR Chemocals.

❖ **Fer zéro valent**

Zero Valent Iron (ZVI) est une poudre de fer de haute pureté et de haute qualité, formule moléculaire : Fe, poids moléculaire : 55.845g/mol, et une densité de 7.87 (g/cm<sup>3</sup>).

### **III.1.2.Appareillages**

L'oxydation de la matière organique par le procédé  $Fe^0/K_2S_2O_8$  a été réalisée dans un Réacteur parfaitement agité (réacteur discontinu) de capacité de 250 ml. L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur magnétique (SELECTA AGIMATIC-N). Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une électrode de pH (HANNA INSTRUMENTS). La température est contrôlée à l'aide d'une sonde de température reliée au pH mètre (HANNA INSTRUMENTS).

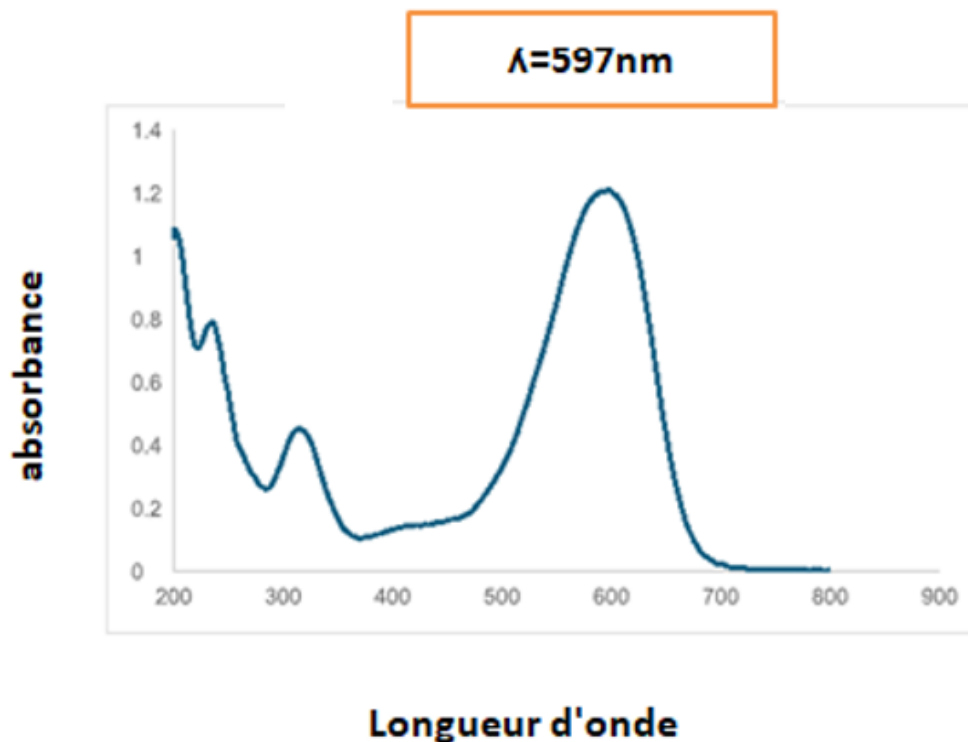


**Figure III.2.** Dispositif expérimental

### **III.1.3. Méthode analytique**

Les solutions de Bleu de trypan ont été préparées par dissolution du colorant dans de l'eau distillée à la concentration choisie.

Le bleu de trypan est dosé par spectrophotométrie d'absorption UV-visible à l'aide d'un appareil Secomam. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées. Nous avons réalisé le spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse afin de déterminer une longueur d'onde optimale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de dégradation par le procédé  $Fe^0$ /persulfate: il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. La longueur d'onde utilisée pour le bleu de trypan est de 597 nm (voir Figure III.3).



**Figure III.3.** Spectres d'absorption UV-visible de Bleu de trypan en solution aqueuse.

La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration de la TB en fonction de l'absorbance (Figure III.4) a été déterminée à pH naturel (~6,26) pour des concentrations en TB comprises entre 5 et 100 mg/L. La courbe d'étalonnage établie nous a permis de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit  $A = \epsilon \cdot C \cdot l$  avec un coefficient de régression ( $R^2 = 0,9982$ ). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

Avec :

- $\epsilon$  : une constante nommée absorptivité molaire, ou encore coefficient d'extinction molaire ;
- l : est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré ;
- C : est la concentration de l'entité chimique absorbante

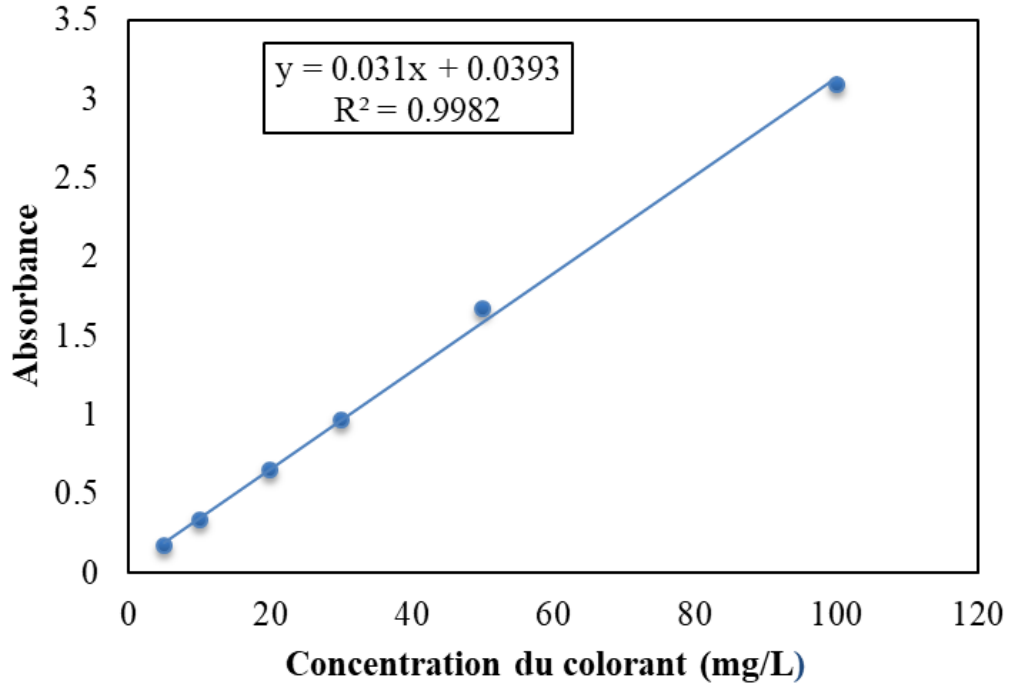


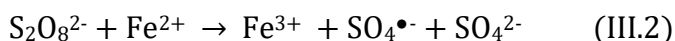
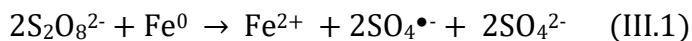
Figure III.4. Courbe d'étalonnage de Bleu de Trypan en phase aqueuse.

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Effet du pH du milieu

La valeur du pH est considérée comme un des facteurs importants affectant la dégradation des colorants par le procédé  $\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Des expériences de dégradation de Bleu de trypan avec le réactif  $\text{Fe}^0$ / persulfate ont été réalisées à des pH initial allant de 2 et 9, respectivement. Les valeurs initiales du pH ont été ajustées avec des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium de 0.1 N. Il est à noter que la concentration du colorant a été maintenue à  $[\text{TB}]_0 = 100$  mg/L et de  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0.5$  g/L ainsi que pour le  $[\text{Fe}^0]_0 = 0.1$ g/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les (Figures III.5).

D'après cette Figure, il paraît que la dégradation du TB est fortement influencée par le pH de la solution. L'augmentation du pH, de la solution au-delà de 3 entraîne une diminution de la dégradation du colorant, indiquant que le pH acide est plus favorable à la dégradation du TB que les pH neutres et alcalins. Il est connu que les conditions acides favorisent la dissolution du Fer et que plus de  $\text{Fe}^{2+}$  est produit en condition acide. →





Cependant, l'excès de  $\text{Fe}^{2+}$  peut agir comme un piègeur de sulfate radical [3]:



**Figure III.5.** Cinétique de dégradation de TB par la technique  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différents pH de solution ( $C_0 = 100\text{mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^0] = 0.1\text{g/L}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5\text{g/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agi}} = 300 \text{ tr/min}$ ).

### III.2.2. Effet de la concentration en $\text{Fe}^0$ :

Pour analyser l'impact de l'ajout de Fer sur la dégradation du TB par le procédé  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . À pH (6,26), on a réalisé une série d'expériences avec des concentrations de fer allant de 0.02 g/L à 0.2 g/L en présence de 0.5 g/L de persulfate. Les résultats obtenus sont exposés dans la Figure III.6.

Selon la figure présentée, il est évident que l'ajout de différentes concentrations de Fer zéro valent  $[\text{Fe}^0]$  influence de manière significative la dégradation du TB. Le  $\text{Fe}^0$  joue un rôle crucial en tant que catalyseur dans le processus de dégradation. Il active le persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) pour générer des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ). Ces radicaux sont des espèces hautement réactives qui augmentent considérablement l'efficacité de la dégradation du polluant TB. En outre, plus la concentration de  $[\text{Fe}^0]$  est élevée, plus la production de radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est importante, ce qui se traduit par une meilleure dégradation du TB. Une augmentation de la concentration de  $[\text{Fe}^0]$  au-delà de 0.1 g/L, entraîne une diminution de la dégradation. Cela suggère que le  $\text{Fe}^0$  peut aussi jouer le rôle d'un piègeur efficace des radicaux sulfate (eq III.5) [4].



**Figure III.6.** Cinétique de dégradation de TB par la technique  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différentes concentrations du Fer zéro valent ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^0] = 0.02\text{-}0.2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agi}} = 300 \text{ tr/min}$ ).

### **III.2.3. Effet de la concentration des ions persulfates :**

Le persulfate joue un rôle crucial en générant des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) dans le procédé impliquant le persulfate et le fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ). Pour évaluer l'effet du dosage de persulfate sur la dégradation du TB, nous avons varié la concentration des ions persulfate de 1 à 5 g/L. Les résultats, illustrés dans la Figure III.7, indiquent qu'en augmentant la concentration de persulfate de 1 à 3 g/L, conduit à une amélioration significative de la dégradation du TB. Cette amélioration s'explique par la génération accrue de radicaux sulfate, favorisant ainsi un plus grand nombre de réactions de dégradation. Cependant, au-delà de 3 g/L, la vitesse de dégradation du TB diminue. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à cette diminution, notamment la saturation des radicaux sulfate dans la solution, qui peut réagir entre eux plutôt qu'avec le TB, réduisant ainsi l'efficacité du processus. Ceci est en accord avec les observations de plusieurs chercheurs[6],[7] qui ont utilisé le  $\text{Fe}^0$  pour activer le persulfate afin de dégrader d'autres polluants.

**Figure III.7.** Cinétique de dégradation de TB par la technique  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différentes concentrations des ions persulfate ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^0] = 0.01 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.01 - 0.5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agi}} = 300 \text{ tr/min}$ ).

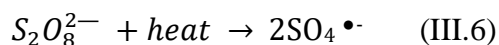
#### **III.2.4. Effet de la concentration initial de la TB**

La concentration des substances polluantes organiques joue un rôle crucial dans le processus de traitement des eaux usées. C'est pourquoi nous avons examiné l'impact de ce facteur sur la dégradation de TB. La concentration initiale de TB a été ajustée de 30 à 150 mg/L. Les résultats obtenus sont indiqués sur la Figure III.8. Selon cette illustration, la diminution de la dégradation du polluant visé est corrélée à l'augmentation de sa concentration initiale. Cependant, la vitesse de décomposition de TB augmente à mesure que sa concentration initiale augmente. Après 16 minutes de traitement, l'élimination totale du colorant est achevée pour une concentration initiale de 30 mg/L. La vitesse de production des radicaux sulfate étant constante pour une concentration initiale en persulfate de 3 g/L, l'augmentation de la concentration initiale du colorant augmente la probabilité d'attaque par les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et les autres oxydants, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de décomposition du colorant.

**Figure III.8.** Cinétique de dégradation de TB par la technique  $Fe^0/K_2S_2O_8$  à différentes concentrations initiales du colorant ( $(C_0 = 30-150 \text{ mg/L}, [Fe^0] = 0.1 \text{ g/L}, [S_2O_8^{2-}] = 3 \text{ g/L}, T = 20^\circ\text{C}, V_{agi} = 300 \text{ tr/min})$ ).

### III.2.5. Effet de la température

La dégradation de TB par la technique  $Fe^0/K_2S_2O_8$  est réalisée à différentes températures allant de 20 à 50 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.9. D'après cette Figure nous avons constaté que l'augmentation de la température de la solution entraîne une augmentation significative de la dégradation de TB. Étant donné que le persulfate peut également être activé thermiquement pour produire des radicaux  $SO_4^{\bullet-}$ . Ces radicaux sont des espèces hautement réactives qui peuvent réagir avec les contaminants. L'effet observé peut également être dû à un effet synergique entre la température et l'activité du persulfate suivant la réaction III.6.



**Figure III.9.** Influence de la température de la solution sur la cinétique de dégradation de TB ( $(C_0 = 100 \text{ mg/L}, [Fe^0] = 0.1 \text{ g/L}, [S_2O_8^{2-}] = 3 \text{ g/L}, T = 20 - 50^\circ\text{C}, V_{agi} = 300 \text{ tr/min})$ ).

### **III.2.6. Effet de l'addition des sels**

Comme les rejets industriels peuvent contenir une quantité importante en sels, il est important d'étudier l'impact de la présence de ces sels sur l'efficacité du traitement. Dans notre étude, l'influence de l'addition de NaCl sur la dégradation de TB (100 mg/L) en solution aqueuse a été examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.10. D'après cette figure, on constate que l'ajout de NaCl a un effet négatif sur la dégradation de TB. Ceci peut être due à la diminution de la quantité des radicaux sulfate impliqué par l'augmentation de concentration ionique.

**Figure III.10.** Influence de l'addition de sels sur la cinétique de dégradation de TB ( $C_0 = 100$  mg/L,  $[Fe^0] = 0.1$  g/L,  $[S_2O_8^{2-}] = 3$  g/L,  $T = 20$  °C,  $V_{agi} = 300$  tr/min)

### **III.2.7. Effet des matrices complexes**

Des expériences de dégradation de la TB (100 mg/L) par le procédé Fe<sup>0</sup>/persulfate ont été réalisées en utilisant une eau minérale naturelle, eau de mer et une eau distillée. Les principales caractéristiques de l'eau naturelle sont les suivantes : pH =6,87, Ca<sup>2+</sup> = 4,6 mg/L, Mg<sup>2+</sup>=3,75 mg/L, Na<sup>+</sup>= 29 mg/L, Cl<sup>-</sup>= 30 mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> =10 mg/ L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> =265 mg/ L. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 9 mg/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>=0,06, résidu sec =140 mg/L.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.11. Cette Figure montre que la dégradation de TB est plus efficace dans l'eau distillée que dans l'eau naturelle et l'eau de mer après 60 min de traitement.

**Figure III.11.** Effet des matrices complexes sur la dégradation de TB par la technique Fe<sup>0</sup>/persulfate (C<sub>0</sub> = 100 mg/L, [Fe<sup>0</sup>] = 0.1 g/L, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=3 g/L, T = 20 °C, V<sub>agi</sub> = 300tr/min).

### **III.2.8.Effet des tensioactifs**

Les tensioactifs, également connus sous le nom de surfactants, peuvent avoir des effets variés sur les processus de dégradation des polluants. Leur présence peut modifier les propriétés de surface et interférer avec les réactions d'oxydation avancées en formant des micelles, qui peuvent encapsuler les polluants et les rendre moins accessibles aux réactifs oxydants. Cependant, dans certains cas, les tensioactifs peuvent également améliorer l'efficacité des procédés d'oxydation avancée en favorisant la solubilisation des polluants dans la phase aqueuse et en facilitant ainsi leur réaction avec les agents oxydants. Il est donc essentiel de prendre en compte l'effet d'un tensioactif ciblé lors de la conception et l'optimisation de notre procédé ( $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) pour décomposer le TB afin d'assurer une efficacité optimale. Dans cette étude, nous avons choisi le Triton X-100. Le Triton X-100 est un tensioactif non ionique souvent utilisé comme agent de surface dans diverses applications, y compris en chimie analytique et en chimie des colloïdes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.12. Cette illustration démontre une amélioration significative de la dégradation du TB suite à l'addition de Triton X-100. Cette amélioration pourrait résulter de l'effet potentialisateur de l'ajout de Triton X-100, qui favorise la dispersion homogène du colorant dans la solution et accroît la surface de contact entre le colorant et les réactifs. De plus, le Triton X-100 a la capacité de former des micelles en solution à des concentrations suffisamment élevées. Les micelles peuvent encapsuler les molécules hydrophobes, facilitant ainsi leur transport et leur interaction avec les composés impliqués dans la dégradation.

**Figure III.12.** Effet de l'ajout du tensioactif sur la cinétique de dégradation de TB par la technique  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $C_0 = 100$  mg/L,  $[\text{Fe}^0] = 0.1$  mg/L,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3$  mg/L,  $T = 20$  °C,  $V_{\text{agi}} = 300$  tr/min).

### **III.3. Intensification de la dégradation du TB par le procédé UV/Fe<sup>0</sup>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.**

La combinaison de l'irradiation UV et du procédé Fenton avancé représente une approche prometteuse et polyvalente pour le traitement des eaux contaminées. Cette méthode offre des avantages remarquables en termes de vitesse de dégradation, et de réduction des sous-produits toxiques. En effet, cette synergie entre deux techniques bien établies permet non seulement une décontamination efficace, mais également une réponse adaptée à une gamme étendue de polluants, offrant ainsi des solutions plus complètes et durables pour la préservation de la qualité de l'eau. Dans cette optique, nous avons choisi de combiner l'irradiation UV avec le procédé Fe<sup>0</sup>/persulfate pour la dégradation du TB, une décision qui illustre le potentiel et la pertinence de cette approche novatrice dans le domaine du traitement des eaux contaminées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.13. D'après cette illustration, nous constatons que la vitesse de dégradation est significativement améliorée par la combinaison des deux procédés UV/Fe<sup>0</sup>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Cette amélioration s'explique par plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'irradiation UV joue un rôle crucial dans l'activation des oxydants. La lumière UV peut exciter les molécules de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, générant des radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) hautement réactifs. Ensuite, le fer zéro-valent (Fe<sup>0</sup>) agit comme un catalyseur hétérogène dans le système. Il peut aider à générer des radicaux hydroxyle (•OH) par réaction avec le persulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Sous l'effet de la lumière UV, le fer peut passer entre ses états oxydés et réduits, facilitant ainsi la génération continue de radicaux réactifs sans nécessiter l'ajout constant de nouveaux réactifs.

**Figure III.13.** Cinétique de dégradation de TB par la technique UV/Fe<sup>0</sup>/persulfate (C<sub>0</sub> = 100 mg/L, [Fe<sup>0</sup>] = 0.1 mg/L, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 3 g/L, T = 20 °C, V<sub>agi</sub> = 300tr/min).

#### **III.4. Conclusion**

Le travail expérimental effectué affirme l'efficacité du traitement du Trypan Bleu en milieu aqueux par les deux techniques  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Ce travail montre que la dégradation est sensiblement affectée par le pH, la concentration initiale en fer, en ions persulfate et en colorant ainsi que la température de la solution. Les paramètres opératoires optimaux utilisés pour l'oxydation de bleu de trypan sont  $[\text{TB}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^0]_0 = 0.1 \text{ g/L}$  et  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 3 \text{ g/L}$ . Une efficacité de dégradation du colorant de l'ordre de 99,75 % est obtenue après (60 min) de traitement.

**Références bibliographiques**

- [1] HP Morgan, IW McNae, MW Nowicki et al.: The Trypanocidal Drug Suramin and Other Trypan Blue Mimetics Are Inhibitors of Pyruvate Kinases and Bind to the Adenosine Site, *Journal Of Biological Chemistry*, Volume 286, Issue 36, 2011, p. 31232-31240
- [2] European Chemical Agency (ECHA): Substance Infocard: Tetrasodium 3,3'-[(3,3'-dimethyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(azo)]bis[5-amino-4-hydroxynaphthalene-2,7-disulphonate]
- [3] J. Zhao, Y. Zhang, X. Quan, and S. Chen, “Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, no. 3, pp. 302–307, 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2009.12.010.
- [4] X. Wang, L. Wang, J. Li, J. Qiu, C. Cai, and H. Zhang, “Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 122, pp. 41–46, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2013.10.037.
- [5] D. A. House, “Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate,” *Chem. Rev.*, vol. 62, no. 3, pp. 185–203, 1962, doi: 10.1021/cr60217a001.
- [6] C. Liang, C. J. Bruell, M. C. Marley, and K. L. Sperry, “Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 9, pp. 1213–1223, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.029.
- [7] S. Y. Oh, H. W. Kim, J. M. Park, H. S. Park, and C. Yoon, “Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe<sup>2+</sup>, and zero-valent iron,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 346–351, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.065.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des effluents aqueux par les procédés d'oxydation avancés. L'efficacité des procédés d'oxydation avancés (POA) repose sur la génération in situ d'espèces radicalaires très réactives, principalement les radicaux hydroxyles et sulfates. Ce travail se concentre sur l'étude de la dégradation d'un colorant anionique, le trypan bleu, par deux procédés d'oxydation avancés :  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en phase aqueuse. Cette étude vise à contribuer à l'amélioration des techniques de traitement des eaux usées contenant des colorants industriels, en fournissant des données précieuses sur les conditions optimales pour l'application de ces procédés.

Ce travail met en évidence l'importance du pH, de la concentration initiale de fer, d'ions persulfate et de colorant, ainsi que de l'exposition aux UV et de la température dans le processus de dégradation. Les paramètres opératoires optimaux pour l'oxydation de TB sont :  $[\text{TB}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^0]_0 = 0.1 \text{ g/L}$  et  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 3 \text{ g/L}$ .

Une efficacité de dégradation du colorant de l'ordre de 99,75 % est obtenue après (60 min) de traitement.

Les cinétiques de dégradation de TB dans l'eau distillée, l'eau naturelle et l'eau de mer sont comparées.

La dégradation a été efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de ions inorganiques. Ceci est peut-être dû au fait que ces ions jouent le rôle d'un piège à radicaux sulfate.

L'intégration de Triton X100 peut aussi augmenter l'efficacité de dégradation du colorant en favorisant la dissolution de TB dans l'eau et en facilitant leur réaction avec les agents oxydants.

L'utilisation combinée des deux procédés UV et  $\text{Fe}^0/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a considérablement accentué la dégradation du TB. Cette amélioration est principalement due à l'effet essentiel de l'irradiation UV dans l'activation des agents oxydants. En effet, la lumière UV peut stimuler les molécules de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , produisant ainsi des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) et hydroxyle très réactifs.

Cette étude a également démontré que les procédés employés sont des méthodes très prometteuses et pourraient constituer des alternatives aux techniques conventionnelles.

Ce modeste travail n'est qu'un premier pas vers un domaine de recherche qui nécessite d'autres travaux de recherche et des outils d'analyse.