

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

Université Mohamed Chérif Messadia
Souk Ahras

Mohamed Chérif Messadia University
Souk-Ahras



جامعة محمد الشريف مساعديّة
سوق أهراس

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**EFFET DES ADDITIFS SUR LA DEGRADATION
CATALYTIQUE D'UN COLORANT CATIONIQUE
EN MILIEU AQUEUX**

Filière

Génie des procédés

Spécialité

Génie chimique

Par

ABABSIA Chaima

DIRECTEUR DE MEMOIRE : BENDJAMA Hafida MCB U.SOUK-AHRAS

Devant le jury

PRESIDENT : HAMLAOUI Youcef Professeur U.SOUK-AHRAS

EXAMINATRICE : DJAGHOUT Ilhem MCA U.SOUK-AHRAS

N°...../2024

Remerciement

Tout d'abord Nous remercions tout puissant DIEU qui m'a donné courage, volonté, patience ; et l'effort moral et physique pour la réalisation de cette mémoire.

Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance Dr. BENDJAMA Hafida. Je peux, maintenant, dire qu'elle a été ma joie de préparer cette mémoire sous sa direction. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, pour son écoute et ses conseils pertinents, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Je tiens à remercier Pr Youcef HAMLAOUI pour l'honneur quelle me fait en acceptant de présider le jury. Mes remerciements vont aussi à Dr. DJAGHOUT Ilhem pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous adressons un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire pédagogique du département du Génie des procédées pour leurs conseils et leurs aides au cours de la réalisation de ce travail

Dédicace

A mes chers parents pour leur soutien, ils ont été toujours présents pour m'aider à réussir dans la vie. J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fier d'avoir des tels parents

A mes chères frères Rafik, A. Hamid, M. Saleh ; qui n'ont pas cessée de me conseiller , encourager et soutenir tout au long de mes études.

A tous mes amis notamment Malek

Et tous mes collègues

A tous ma famille

Et à tous ceux qui me sont cher

SOMMAIRE

REMERCIEMENT

DEDICACE

LISTE DE FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATIONS

RESUME

ABSTRACT

ملخص

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX ET LES PROCEDES DU

TRAITEMENT

	Introduction.....	4
I	Pollution des eaux.....	4
I.1	Cycle de l'eau.....	4
I.2	Définition des eaux usées.....	4
I.3	Définition de la pollution.....	5
I.4	Type des rejets	5
II	Colorants.....	5
II.1	Historique du colorant	5
II.2	Définition des colorants.....	6
II.3	Classification des colorants.....	6
II.3.1	Classification chimique.....	6
II.3.1.1	Colorants azoïque.....	6
II.3.1.2	Colorants anthraquinonique	7
II.3.1.3	Colorantsindigoïdes.....	7
II.3.1.4	Colorants xathène	8
II.3.1.5	Phtalcyanine.....	8
II.3.1.6	Colorants nitrés et nitrosés.....	8
II.3.2	Classification tinctoriale	8
II.3.2.1	Colorant acide ou anodique	8
II.3.2.2	Colorants basiques ou cationiques.....	9

II.3.2.3	Colorants de cuve.....	9
II.3.2.4	Colorants directe.....	9
II.3.2.5	Colorants réactifs.....	9
II.3.2.6	Les colorants mordant	10
II.3.2.7	Les colorants dispersés.....	10
II.3.2.8	Colorants développé ou azoïques insolubles.....	10
II.3.2.9	Les pigments de soufres.....	10
II.4	Colorants azoïques.....	11
II.5	Les paramètres influencent la couleur	11
II.5.1	Influence du pH.....	11
II.5.2	Influence de solvant.....	12
II.5.3	Influence de la température	12
II.5.4	Influence de la concentration	12
II.6	Domaine d'utilisation	12
II.7	Toxicité de colorant	12
II.7.1	La persistance	12
II.7.2	Bio accumulation	13
II.7.3	Impacte des colorants des sur l'environnement et la santé :	13
II.7.3.1	L'environnement	13
II.7.3.2	La santé.....	13
III	Les procédés de traitement.....	14
III.1	Procédés classiques	14
III.1.1	Procédés physiques	14
III.1.1.1	Filtration par membrane	14
III.1.1.2	Décantation.....	15
III.1.1.3	La flottation	15
III.1.1.4	Adsorption.....	15
III.1.1.5	Coagulation	15
III.1.1.6	Floculation.....	15
III.1.2	Procédés chimiques.....	15
III.2	Procédés d'oxydations avancés.....	18
III.2.1	Le principe des réactions d'oxydation avancé.....	18
III.2.2	Le radicale hydroxyle	18

III.2.2.1	Caractérisation des radicaux hydroxyle	19
III.2.3	Les différents procédés d'oxydation avancé.....	20
III.2.3.1	Procédé d'ozonation.....	20
III.2.3.1.1	L'ozonation simple (O ₃).....	20
III.2.3.1.2	Péroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂).....	21
III.2.3.2	Les procédés photochimiques.....	21
III.2.3.2.1	Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV).....	21
III.2.3.2.2	Système (O ₃ /UV/H ₂ O ₂).....	22
III.2.3.2.3	Photolyse directe	22
III.2.3.3.	Procédé photo- fenton.....	23
III.2.3.4	Photo-catalyse hétérogène.....	23
III.2.3.5	Procédé sono- chimique.....	23
III.2.3.6	Procédé d'oxydation électrochimique.....	23
III.2.3.6.1	Oxydation anodique directe.....	23
III.2.3.6.2	Oxydation anodique indirecte	24
III.2.3.7	Procédé de fenton	24
III.3	Oxydation de persulfate	25
III.3.1	Activation de persulfate et génération du radical SO ₄ ^{-•}	25
	❖ Activation thermique	25
	❖ Activation de Fenten	26
	❖ Activation par photolyse et chaleur	26
	Conclusion.....	26
	Référence.....	27

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I	Réactifs.....	30
I.1	Rhodamine B.....	30
I.1.1	Caractéristique physico-chimique de Rhodamine B.....	30
I.1.2	Toxicité de rhodamine B.....	30
I.2	Oxydant : persulfate de potassium.....	31
I.3	Les autres Réactifs.....	31
I.4	Matrices naturelles.....	32
II.	Méthode et matériel.....	32
II.1	Matériel.....	32

II.1.1	Le spectromètre.....	32
II.1.2	La balance	33
II.1.3	Le pH mètre.....	33
II.1.4	Le bain thermostat.....	34
II.2	Méthodologie de travail	34
	Référence.....	36

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

	Introduction.....	37
I	Oxydation de rhodamine B par le système Fe (II)/persulfate	37
II	Identification des radicaux pour l'élimination de RB.....	39
III	Effet des paramètres opératoires	40
III.1	Effet de la concentration de la persulfate	40
III.2	Effet de la concentration de Fe(II)	41
III.3	Effet de la concentration initiale de RB.....	42
III.4	Effet de la température	43
III.5	Effet du pH.....	44
IV	Effet des additifs.....	45
IV.1	Acide ascorbique.....	45
IV.2	Les tensioactifs.....	47
IV.3	Les additifs organiques.....	47
IV.4	Les additifs minéraux	48
V	Effet des matrices naturelle	50
	Conclusion	51
	Références.....	52
	CONCLUSION GENERALE.....	54

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	page
I.1	Cycle de l'eau.....	4
I.2	Colorant azoïque.....	7
I.3	Colorant anthraquinonique.....	7
I.4	Colorant indigoïde.....	7
I.5	Colorant phtalocyanine.....	8
I.6	Colorant acide ou anodique	9
I.7	Colorant réactif.....	10
I.8	Procédé d'oxydation producteurs des radicaux hydroxyles OH [•]	19
I.9	Caractéristique du radical OH [•]	20
II.1	Molécule de Rhodamine B.....	30
II.2	Spectrophotomètre	33
II.3	pH mètre	33
II.4	Bain thermostat	34
II.5	Spectre d'absorption UV-visible.....	35
II.6	Courbe d'étalonnage du RB en solution aqueuse.....	35
III.1	Cinétique de dégradation du RB par PS seul, Fe (II) et Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	38
III.2	Changement du spectre durant l'oxydation de Rhodamine B	39
III.3	Effet des piègeurs des radicaux sur la cinétique de dégradation du RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	40
III.4	Effet de la concentration de persulfate sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	41
III.5	Effet de la concentration de Fe(II) sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	42
III.6	Effet de la concentration de RB sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	43

III.7	Effet de la température sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	44
III.8	Effet du pH sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	45
III.9	Effet d'acide ascorbique sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	46
III.10	Effet des tensioactifs sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	47
III.11	Effet des additifs organiques sur la dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	48
III.12	Effet des composés inorganiques sur la dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	49
III.13	Effet des matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de la RB par le système Fe(II)/ S ₂ O ₈ ²⁻	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Les principaux groupements chromophores et autochromes	6
I.2	Caractérisation des colorants tinctoriale.....	11
I.3	Les conséquences néfastes des colorants sur la santé humaine.....	13
I.4	Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles.....	17
I.5	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisé en milieu aqueuse	18
II.1	Produits chimiques utilisé dans cette étude	31
II.2	Caractéristique des matrices naturelles	32

LISTE DES ABREVIATIONS

C	Concentration
C₀	Concentration initiale
EDTA	Ethylénediaminetétraacétique
FDA	Food and administration
g	Gramme
H₂A	Acide ascorbique
K	Constante de vitesse
L	Litre
MES	Matière en suspension
Min	Minute
mM	Milli mole
mL	Millilitre
ε	Coefficient d'adsorption molaire
pH	Potentiel d'hydrogène
PMS	Le peroxymonosulfate
POA	Procédés d'oxydation avancés
PS	Persulfate
RB	Rhodamine B
T	Température °C
TBA	Tert Butanol
UV	Ultraviolet.
UV-Vis	Ultraviolet- Visible
V	Volt
λ	Longueur d'onde de la radiation
μM	Micro- mole

RESUME

Le persulfate activé par les ions Fe(II) est l'un des procédés d'oxydation avancée les plus utilisés pour éliminer les composés organiques, en se basant sur les radicaux sulfates et hydroxyles générés lors de l'activation du persulfate. Cette étude a pour objectif d'évaluer l'efficacité du système Fe²⁺/persulfate pour l'élimination de la rhodamine B et d'examiner l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation ainsi que l'impact des additifs sur l'efficacité du procédé. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation de ce colorant augmente avec la température et la concentration de persulfate et de Fe(II), et diminue avec l'augmentation du pH et de la concentration de rhodamine B. Les sels minéraux comme NaCl, NaHCO₃ et Na₂CO₃ ont inhibé la performance du procédé Fe²⁺/S₂O₈²⁻. Une légère inhibition a également été observée avec les tensioactifs utilisés. Parmi les divers additifs organiques étudiés, seul l'acide ascorbique a montré un impact très négatif sur l'efficacité du procédé. Malgré cela, le procédé a maintenu une efficacité élevée pour la dégradation de la rhodamine B dans des matrices naturelles telles que l'eau minérale, l'eau de mer et l'eau de STEP

Mots clés :

Procédés d'oxydation avancée, Fe(II), Radicaux sulfates, la Rhodamine B , Additifs, acide ascorbique

ABSTRACT

Persulfate activated by Fe^{2+} ions is one of the most widely used advanced oxidation processes for removing organic compounds, relying on sulfate and hydroxyl radicals generated during persulfate activation. This study aims to evaluate the effectiveness of the Fe^{2+} /persulfate system for the removal of Rhodamine B and to examine the influence of experimental parameters on the degradation rate as well as the impact of additives on the process efficiency. The obtained results show that the degradation rate of this dye increases with temperature and the concentration of PS and Fe, and decreases with increasing pH and the concentration of Rhodamine B. Mineral salts like NaCl, NaHCO_3 and Na_2CO_3 inhibited the performance of the $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process. A slight inhibition was also observed with the surfactants used. Among the various organic additives studied, only ascorbic acid showed a very negative impact on the process efficiency. Despite this, the process maintained high effectiveness for the degradation of Rhodamine B in natural matrices such as mineral water, seawater, and wastewater.

Keywords:

Advanced oxidation processes, Fe(II), Sulfate radicals, Rhodamine B, Additives, Ascorbic acid.

ملخص

البيرسلفات المنشط بواسطة أيونات Fe^{2+} هو من بين عمليات الأكسدة المتقدمة الأكثر استخدامًا لإزالة المواد العضوية، وذلك بالاعتماد على الجذور الكبريتية والهيدروكسيلية التي تتولد أثناء تنشيط البيرسلفات. تهدف هذه الدراسة إلى دراسة فعالية نظام Fe^{2+} / البيرسلفات لإزالة الرودامين ب وفحص تأثير العوامل التجريبية على نسبة التفكك وكذلك تأثير الإضافات الكيميائية على كفاءة العملية. النتائج التي تم الحصول عليها تظهر أن سرعة تفكك هذا الصباغ تزداد مع زيادة درجة الحرارة وتركيز البيرسلفات و شوارد الحديد الثنائي، وتتناقص مع زيادة قيمة الرقم الهيدروجيني وتركيز الرودامين ب. الأملاح المعدنية مثل $NaCl$, $NaHCO_3$ و Na_2CO_3 تثبت أداء النظام $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ كما لوحظ تراجع طفيف أيضًا مع المواد الفعالة السطحية المستخدمة. من بين مختلف الإضافات العضوية التي تمت دراستها فقط حمض الأسكوربيك أظهر تأثيرًا سلبيًا كبيرًا على كفاءة العملية. على الرغم من ذلك، حافظت العملية على فعالية عالية لتحلل الرودامين ب في المصفوفات الطبيعية مثل المياه المعدنية و مياه البحر.

كلمات مفتاحية:

عمليات الأكسدة المتقدمة، شوارد الحديد الثنائي، الجذور الكبريتية، الرودامين ب، الإضافات الكيميائية، حمض الأسكوربيك

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est essentielle pour tous les êtres vivants, jouant un rôle vital dans de nombreux phénomènes naturels. Elle sert d'habitat, de source d'énergie, de moyen de transport et est indispensable à diverses productions. Bien que la quantité totale d'eau soit restée stable au fil du temps, les ressources autrefois suffisantes pour 200 à 300 millions de personnes il y a 2000 ans doivent aujourd'hui répondre aux besoins de plus de 6,5 milliards d'individus. Cette demande accrue menace la disponibilité de l'eau et dépasse les capacités des systèmes naturels de purification (Harrlekas, 2008).

La production d'eaux usées contenant des composés non dégradables et toxiques, ainsi que le traitement des eaux usées à haute salinité, représente l'un des défis majeurs pour les industries chimiques (Ghaed Rahmata, 2019). Elle résulte de l'utilisation massive de substances polluantes organiques et minérales provenant de l'agriculture, de l'urbanisme et de l'industrie. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques occupent une place importante. Ces colorants, largement émis dans les cours d'eau, sont désormais couramment utilisés dans diverses activités quotidiennes. On estime la production mondiale annuelle de colorants synthétiques à 700 000 tonnes, dont 140 000 tonnes sont évacuées dans les effluents au cours des différentes étapes de fabrication et d'application (Bousnoubra, 2017).

Dans ce contexte, plusieurs méthodes de traitements opérationnels sont utilisées, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, coagulation, floculation), les procédés physiques et chimiques (Djebli, 2020). Le choix d'une méthode pour traiter les rejets est influencé par plusieurs facteurs, dont les plus importants sont : La nature de l'écoulement, le mode de réutilisation, la qualité des exigences et la taille de l'installation (Harrlekas, 2008).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont considérés comme une technologie prometteuse pour traiter l'eau et les eaux usées contenant des polluants toxiques et non biodégradables en raison de la génération de radicaux hautement réactifs. Ces techniques sont basées sur la création in situ de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui ont un pouvoir oxydant plus élevé que les oxydants classiques tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux ont le pouvoir de minéraliser en partie ou entièrement la majorité des composés organiques. Plusieurs POA tels que la photocatalyse, l'ozonation, l'US/Fenton, l'UV/ H_2O_2 et l'UV/Fenton ont été évalués pour l'élimination de polluants organiques toxiques et résistants à la biodégradation (Bousnoubra, 2017).

Ces dernières années, les technologies d'oxydation basées sur les radicaux sulfate ont suscité un intérêt croissant. Le persulfate est un oxydant puissant utilisé dans le traitement des eaux contaminées, en raison de sa stabilité et de son faible coût (Xiaodong L.2020). Il peut être activé, pour produire des radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) plus réactifs, avec la chaleur, l'ultrason, les micro-ondes ou la lumière, soit par un processus de réaction redox (de type Fenton). Les radicaux sulfate sont plus sélectifs que les radicaux hydroxyles et démontrent une efficacité supérieure pour la dégradation de nombreux composés polluants (Y.F. Ra, 2014).

Dans le présent mémoire de Master, nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un polluant organique, la Rhodamine B, par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et l'effet de la présence des additifs minérales et organiques sur la performance du procédé.

Ce manuscrit est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre passe en revue la pollution des eaux et leurs impacts sur l'environnement, les colorants synthétiques et la nécessité de traitement des effluents colorés et les procédés d'oxydation avancés appliqués pour la destruction de la pollution organique.
- Le deuxième chapitre consacré à la mise en œuvre des moyens expérimentaux nécessaires à cette recherche et la méthodologie de travail.
- Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux de cette étude. L'effet de différents paramètres opératoires (concentration des réactifs, température, pH), des ions minérales, composées organiques et des matrices naturelles (eau minérale, de mer et de STEP) sur la dégradation de la Rhodamine B a été examiné.

Références bibliographiques :

Bousnoubra.I. Contribution à l'élimination de colorants (vert de méthyle et bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (vert de méthyle) sur ZnO ,thèse de doctorat. Université des frères mentouri-constantine1; 2017.

Djebli .A et Kaddi. F, Elimination des colorants organiques par une réaction d'oxydation avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4) , Université ibn-khaldoun Tierete;2020.

Ghaed Rahmata .Z, Ahmadi. M, Activation of persulfate by Fe^{2+} for saline recalcitrant petrochemical wastewater treatment: Intermediates identification and kinetic study, Desalination and Water Treatment. 35–43, doi:10.5004/dwt.2019.24594, 2019

Harrlekas .F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico- chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (France), 2008.

Xiaodong Lia , Bin Wu, Qian Zhang, (2020), Complexation of humic acid with Fe ions upon persulfate/ferrous oxidation: Further insight from spectral analysis; Journal of Hazardous Materials 399 123071; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123071>.

Y.F. Rao, Liang Qu, Haisong Yang, W. Chu, Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. Journal of Hazardous Materials 268 (2014) 23–32.

CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX ET LES PROCÉDES DU TRAITEMENT

Introduction

L'eau, source de la vie sur terre, est aussi le vecteur principal du déplacement de tous les éléments minéraux ou organiques (Atteia, 2015). La pollution est une perturbation de l'environnement causée par l'activité humaine, qu'elle soit directe ou indirecte, par la diffusion de substances chimiques, physiques ou biologiques qui pourraient être toxiques pour les organismes vivants ou perturber de manière plus ou moins significative le fonctionnement naturel des écosystèmes. En plus de son impact sur la santé des êtres humains et des animaux, cela peut entraîner la migration ou la disparition de certaines espèces qui ne peuvent pas s'adapter au changement de leur habitat naturel (Djelti, 2020).

I. Pollution des eaux

I.1. Cycle de l'eau

De l'océan à la terre, le cycle de l'eau est principalement lié à l'évaporation, celle-ci générant de la vapeur d'eau qui est transportée sur les continents sous forme de pluie. Cette étape présente l'originalité de ne déplacer que l'eau dans l'atmosphère (Atteia, 2015).

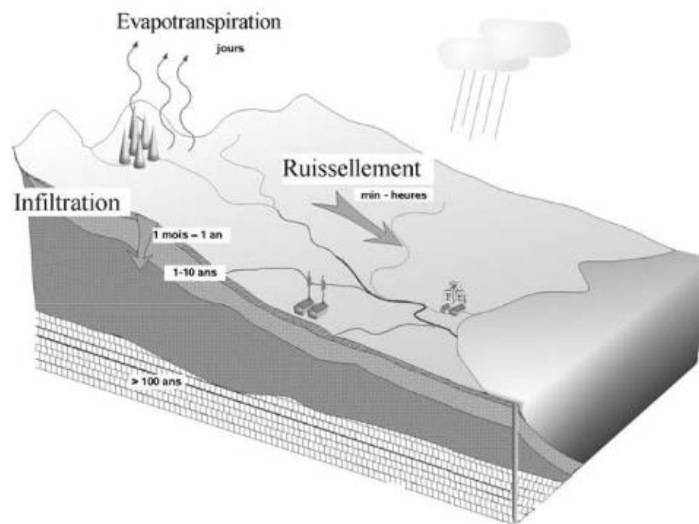


Figure I.1 : Cycle de l'eau

I.2. Définition des eaux usées

Les eaux usées sont utilisées pour des usages domestiques, industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué qui sont rejetées dans un émissaire d'égout. Ils regroupent

les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux Ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines) (Sekraf, 2004).

I.3. Définition de la pollution

La pollution de l'eau est le résultat de la libération de divers produits chimiques toxiques, qui sont des produits organiques, des produits pharmaceutiques, des colorants et des minéraux. Cela a entraîné la production de grandes quantités de déchets liquides colorés provenant des industries du textile, du plastique, du papier, des cosmétiques, des denrées alimentaires et des minéraux (Boulanouar, 2022).

I.4. Types des rejets

Il y a trois types

- Les rejets à caractères minéraux
- Les rejets à caractères organiques
- Les rejets à caractères chimiques (Stitou, 2008).

II. Colorants

II.1. Historique du colorant

L'homme a toujours utilisé des colorants qui ont été appliqués dans presque toutes les activités quotidiennes telles que la peinture, la teinture de papier, le cuir, les vêtements, etc. Jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Ces pigments sont tous des composés aromatiques qui proviennent principalement de plantes, comme l'alizarine et l'indigo. L'évolution de l'industrie des pigments est étroitement liée à la découverte de William Henry Perkin (Aniline) en 1856 et de Fuchsine par Verguin en 1859.

Aujourd'hui, il y a plus de 10 000 colorants. Ce grand nombre nécessite l'établissement d'un système de classification. Un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and coloristes » et par «American Association of textile chemists and coloristes » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques de base de chaque pigment et une description des principaux domaines d'utilisation (Djebli, 2020)

Les colorants sont la source la plus importante de pollution de l'eau. L'élimination des colorants des déchets liquides est une tâche difficile en raison de sa nature stable, qui doit être traitée avant d'être rejetée dans les plans d'eau (Chaa, 2021).

Les colorants industriels doivent répondre à un nombre important de critères :

- Stabilité photo lytique des couleurs
- Résistance à la corrosion

- Résistance à l'oxydation chimique (détergents)
- Les attaques microbien (Redouane, 2010).

II.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés naturels ou organiques ou synthétiques, qui a la fonction de coloration permanente du support auquel il s'applique sous certaines conditions. Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique, mais les composés capables seulement d'absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) auront la couleur.

Groupement chromophores	Groupement autochromes
Azo-N=N-	Amine tertiaire-NR ₂
Azomethine -CH=N-	Amine secondaire-NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire-NH ₂
Nitro-NO ₂	Hydroxyl -OH
Carbonyl CO	Iode-I
Ethenyl C=C	Chlore-Cl
Thio Cs	Brome-Br

Tableau I.1 : Les principaux groupements chromophores et autochromes
(Chaa, 2021)

II.3. Classification des colorants

II.3.1. Classification chimique :

La classification chimique est la fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

II.3.1.1. Colorant azoïque

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus (colorant diazoïques, triazoïques, polyazoïques).

Ils représentent les colorants synthétiques les plus couramment utilisés dans divers domaines commerciaux tels que l'alimentation, le textile, le papier et les cosmétiques (Chang et Lin, 2001). Les colorants azoïques sont des composés analytiques utilisés comme indicateurs de mesure de la complexité (Benyahya, 2021).

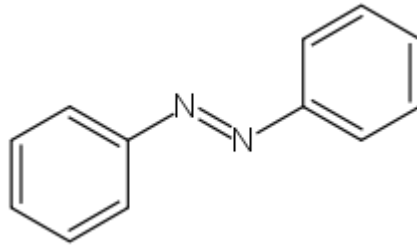


Figure I.2 : Colorant azoïque

II.3.1.2. Colorants anthraquinonique :

La formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique auquel des groupes aminés ou hydroxyles peuvent s'attacher (Boullat, 2018).

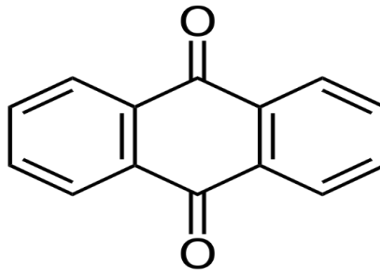


Figure I.3 : Colorant anthraquinonique

II.3.1.3. Colorant indigoïde

Ils tirent leur nom de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les isotopes de sélénium, de soufre et d'oxygène du bleu indigo provoquent des effets significatifs sur les hypsochromes avec des couleurs allant de l'orange à la turquoise (Hammami, 2008).

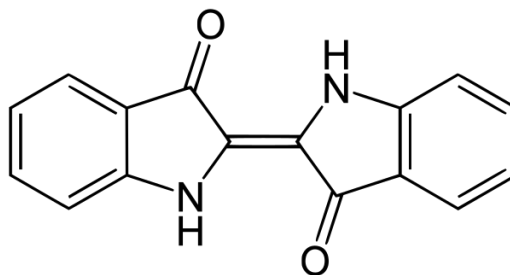


Figure I.4 : colorant indigoïde

II.3.1.4. Colorant xanthène

La fluorescéine est le plus renommé dans cette catégorie, il a une brillance extrême. Utilisant peu comme colorant, leur utilisation est bien établie comme marques dans les accidents maritimes ou comme débitmètres pour les rivières souterraines, les flux de déchets (Younes, 2002).

II.3.1.5. Phtalocyanine

Il possède une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les pigments de ce groupe sont obtenus par une double réaction de cyanobenzène en présence d'halogénures métalliques (CO, Pt, Cu Ni, etc.) (Benyahya, 2021).

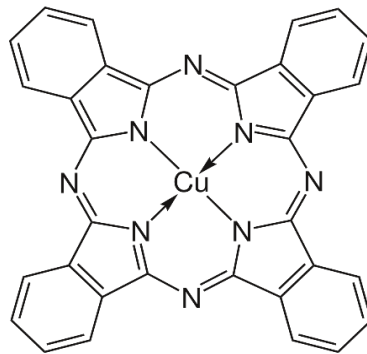


Figure I.5 : Colorant phtalocyanine

II.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Ces pigments représentent une catégorie limitée en nombre et relativement ancienne. En raison de leur structure moléculaire simple, leur prix modéré est la raison de leur utilisation à ce jour (Boullat, 2018).

II.3.2. Classification tinctoriale

II.3.2.1 Colorant acide ou anodique

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. La convergence entre le colorant et la fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes aminés des fibres de tissu. Ils appartiennent aux deux plus grandes catégories de pigments : Azo et Anthraquinone (Tafer, 2007).

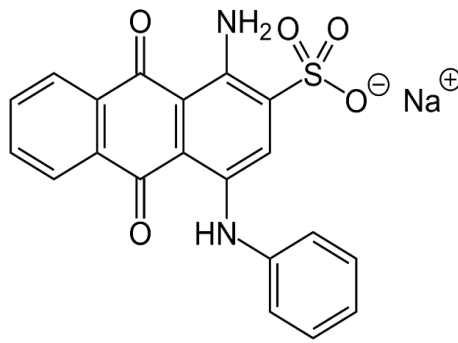


Figure I.6 : Colorant acide ou anodique

II.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels de composés organiques avec des combinaisons d'acides aminés ou d'acides aminés, qui assure une bonne solubilité dans l'eau. L'interconnexion se produit entre les sites de teinture cationique et les sites de fibres anioniques. Dans le processus de disparition dans la laine et la teinture de soie, ces colorants ont bénéficié d'un intérêt renouvelé pour l'apparence des fibres acryliques, qui permettent des nuances très lumineuses et résistantes (Tafer, 2007).

II.3.2.3. Colorants de cuve

Les pigments de cuve sont des pigments insolubles dans l'eau. La teinture se termine par l'oxydation topique du colorant sous sa forme insoluble initiale. Reconnu pour sa bonne résistance aux facteurs de dégradation (lumière du soleil, lavage), Les colorants de cuve sont très utilisés dans le lin, le coton, la rayonne et d'autres fibres de cellulose, telles que la teinture de denim (Mansour, 2011).

II.3.2.4. Colorants directs

Les colorants directs contiennent ou peuvent former des charges positives ou négatives attirées par les expéditions de fibres électrostatiques, Ils se caractérisent par leur affinité avec les fibres de cellulose sans l'utilisation d'un matériau fournisseur associé à la structure plate de leur molécule (Zen, 2016).

II.3.2.5. Colorants réactifs

Ils contiennent des chromophores de la famille azoïque, antraquinonique et phtalocyanine. Ils sont connus pour avoir une fonction chimique réactive, telle que le triazinique ou le vinylsulfone, qui garantit une forte liaison covalente avec les fibres. Ils sont

de plus en plus courants dans la teinture du coton, puis de la laine et des polyamides (Younes, 2002).

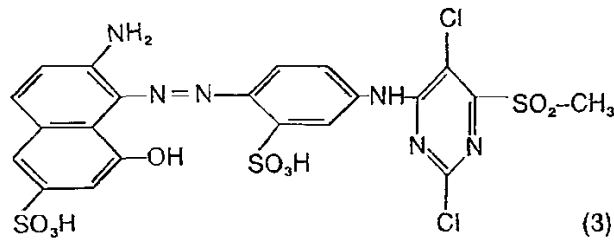


Figure I.7 : Colorant réactif

II.3.2.6. Les colorants mordant

Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel qui réagit fortement avec des sels tels que l'aluminium, le cuivre, le chrome, le cobalt, le nickel ou le fer pour créer divers complexes colorés avec le textile (Saadi, 2022).

II.3.2.7. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés, également appelés plastosolubles, sont appliqués sous forme de fine poudre dispersée dans le bain de teinture et sont très peu solubles dans l'eau. Lors d'une teinture à haute température, ils ont la capacité de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y adhérer. La plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester, sont teintées avec des colorants dispersés (Mansour et al, 2011).

II.3.2.8. Colorants développés ou azoïques insolubles

Ils sont directement fabriqués sur la fibre. Au cours d'une étape initiale, le support textile est imprégné d'une solution de copulant ou de naphthol. Une solution de sel de diazonium est ensuite utilisée pour traiter les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres. Cette réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Tafer, 2007).

II.3.2.9. Les pigments de soufre

Ils sont insolubles dans l'eau mais sont placés comme un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Il s'oxyde ensuite à son état insoluble dans la fibre. Les pigments de soufre sont généralement utilisés sur le coton pour produire des nuances sombres économiques, leur vitesse de lavage et à la lumière va de moyenne à bonne (Mansour et al. 2011).

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques , hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles ; appliqués dans les bains de teinture faiblement acide ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement a cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorants
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement

Tableau I.2 : Caractérisation des colorants tinctoriale

II.4. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sien de la molécule d'un groupement azoïques (-N=N-) reliant des noyaux benzéniques. Cette catégorie représente plus de 50% de la production mondiale de colorants, elle est donc plus pertinente en termes d'application, Les pigments azoïques sont divisés en plusieurs catégories : acides directs, pigments de base, réactifs dissous dans l'eau, dispersés, non ioniques et insolubles dans l'eau. Environ 10 à 15 pour cent des quantités primaires sont perdues pendant les procédures de teinture et rejetées dans les déchets liquides sans traitement. Mais ces substances organiques cancérigène très résistant à la biodégradation et résistance aux processus de traitement habituellement effectués (Gheribi, 2018).

II.5. Les paramètres influencent la couleur.

II.5.1. Influence de pH

Le colorant, comme les anthocyanes, se trouve généralement sous forme acide et présente une teinte distincte lorsqu'il est basique. Dans ce cas, sa couleur change en fonction du pH de la solution dans laquelle il est dissous, ce qui le rend utile comme indicateur colorimétrique du pH.

II.5.2. Influence de solvant

La couleur d'une substance peut changer selon le liquide dans lequel elle est dissoute. Cette variation est due à la composition moléculaire de la substance. Autrement dit, le solvant a la capacité d'influencer la couleur d'un composé chimique.

II.5.3. Influence de la température

Certains colorants prennent de nouvelles formes chimiques avec des couleurs différentes en raison du chauffage dû à leur sensibilité à la température.

II.5.4. Influence de la concentration

La concentration de colorants dissous dans le solvant affecte la couleur en général. Plus la concentration, plus la couleur est foncée, mais cela n'affecte pas la couleur de la solution (Benammar, 2023).

II.6. Domaines d'utilisation

- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin
- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques
- Colorants des denrées alimentaires (Benammar, 2023).

II.7. Toxicité des colorants

L'un des plus grands problèmes de l'environnement est le rejet de déchets liquides contenant du colorant dans l'eau, qui est la principale raison de perturber la vie aquatique, ce qui représente un risque très grand et affecte les organismes en les transportant à travers la chaîne alimentaire. La toxicité de ces composés est essentiellement liée à leurs structures complexes, accumulations et poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation (Tafer, 2007).

II.7.1. La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est une étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les aromatiques sont persistantes que les alcanes.
- Les composés saturés sont plus stables que les composés insaturés
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de (Aaoudi, 2020).

II.7.2. Bio accumulation

En l'absence de mécanismes spécifiques dans l'organisme pour empêcher l'utilisation d'une substance ou pour l'éliminer une fois absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris les humains, sont exposées à des niveaux de substances toxiques jusqu'à 100 mille fois supérieurs aux concentrations initiales dans l'eau (Hammami, 2008).

II.7.3 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

II.7.3.1. L'environnement

Les pigments libèrent du phosphate et des nitrates dans l'environnement naturel sous l'influence de micro-organismes. L'introduction d'ions métalliques en excès affecte l'eau potable et, lorsqu'elle est consommée par les plantes aquatiques, accélère leur reproduction irrégulière et appauvrit l'oxygène en inhibant la photosynthèse dans les couches profondes des cours d'eau. Ces ions minéraux peuvent également devenir toxiques pour la vie des poissons (Bettiche, 2018).

II.7.3.2. La santé

Plusieurs études ont été menées sur les effets nocifs des colorants sur la santé humaine. Le tableau suivant résume l'effet de quelques colorants :

Colorant	Effet
Les colorants azoïques	Effet cancérogènes pour l'animal et l'homme
Les colorants triphénylméthane	Eczéma ulcérations
Les colorants anthraquinoniques Les groupes naphthalènes	Asthme, des dermatites eczémateux , allergique
Les colorants de synthèse à base d'amines	Tumeurs urinaires ; bénignes ; malignes de la vessie ; risques cancérogènes ;
La tartrazine	L'apparition d'hépatomes
Colorants à base d'arsenic (vert de Scheele)	Provoque des troubles gastro-intestinaux : les nausées et la diarrhée de digestion douloureuse peuvent provoquer une irritation de la peau et des muqueuses de l'œil et du poumon, en particulier le cancer
Colorants aminés	Inflammation et irritation de la peau

Tableau I.3 : Les conséquences néfastes des colorants sur la santé humaine (Djebeli, 2020)

III. Les procédés de traitement

Dans la majorité des cas, l'eau reçoit un « degré de pollution » et ne doit pas être rejeté telle quel dans le milieu récepteur. La qualité de l'eau de rejet dépend, du secteur d'activité et de milieu récepteur.

En fonction de leur principe d'élimination des polluants, ces méthodes peuvent être classées en trois principales catégories : les procédés physiques, les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

III.1. Procédés classiques

Certaines techniques se révèlent complètement inefficaces pour éliminer les colorants et montrent peu d'efficacité. La plupart de ces méthodes sont sélectives quant aux types de colorants qu'elles peuvent traiter et ne parviennent pas à résoudre le problème de la pollution. Cependant, même lorsque la méthode semble prometteuse, les coûts associés à sa mise en œuvre et à son investissement sont prohibitifs pour une utilisation à grande échelle.

III.1.1. Procèdes physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques de séparation pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Il est efficace pour éliminer les liquides non détachables, les polluants organiques dissous et les solides en suspension (filtration (sable ou membrane), adsorption, extraction et flottaison). Ces traitements sont basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables et leurs principaux inconvénients sont qu'il s'agit d'un simple déplacement de pollution d'un milieu à l'autre. Cependant, il peut être installé par couplage avec le processus de destruction du contaminant récupéré (Sekraf, 2019).

III.1.1.1. Filtration sur membrane :

La filtration à membrane hydraulique par pression est disponible en osmose inverse et filtration précise, ultrafiltration, nanofiltration. Les déchets liquides passent à travers une membrane semi-poruaire qui retient des polluants plus élevés que le diamètre des pores, pour produire une perméabilité purifiée et une concentration qui reçoit des impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, l'osmose inverse et la nanofiltration conviennent le mieux à la réduction partielle de la couleur et aux petites molécules organiques, Mais l'osmose inverse reste la plus répandue. Ces processus limités dans leurs applications nécessitent un retraitement du centre six fois plus élevé que le coût des déchets liquides d'origine et des investissements en capital importants (Sekraf, 2019).

III.1.1.2. Décantation :

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente des MES et des colloïdes (rassemblé sous forme de floc après une étape de coagulation floculation). On sait que les particules en suspension se stabilisent en fonction de leur taille, donc pour un bon tassement, il faut augmenter le diamètre des particules puis le bénéfice du phénomène de coagulation et floculation.

On distingue :

- Décanteurs statiques (circulaires ou rectangulaires, raclés ou non raclés...)
- Décanteurs dynamiques à contact de boue : la séparation s'obtient par contact avec un lit fluidisé de boues préformées
- Décanteur lamellaire : Ce type de décanteur est muni de plaques parallèles, inclinées d'un angle (Asri et al. 2013).

III.1.1.3. La Flottation :

Le flotteur est un processus de séparation liquide solide ou liquide liquide applicable aux particules ayant une densité réelle ou apparente (flotteur avec aide) est inférieure à celle du liquide qui les contient (Saidi, 2021).

III.1.1.4. Adsorption :

L'adsorption est le processus par lequel certaines substances ont la capacité de retenir sur leur surface des molécules organiques présentes dans la phase liquide ou gazeuse environnante. Ce phénomène est exploité pour éliminer les matières organiques non dégradables qui sont dissoutes et qui ne peuvent pas être traitées biologiquement (Dehane, 2019).

III.1.1.5. Coagulation :

Un procédé de neutralisation des charges portées par des substances colloïdales ou dissoutes indésirables à l'aide d'un produit chimique à charge opposée afin de faciliter leur coagulation en copeaux à demande ou en copeaux filtrables.

III.1.1.6. Floculation :

La floculation intervient après la coagulation. Son but est de favoriser la formation de floes en agitant lentement et de façon prolongée l'eau ayant subi la coagulation (Dehane, 2019).

III.1.2. Procédés chimiques

Ce traitement implique l'utilisation de substances oxydantes dans la solution à traiter pour améliorer la qualité des déchets liquides et assurer les conditions de vie optimales des

bactéries. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour traiter les substances organiques dangereuses présentes en faibles concentrations et déchets liquides chargés de composants résistants aux méthodes de biodégradation (Djelti, 2020).

On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

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 :

Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l' ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;

O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;

H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;

O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

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 (Laid, 2010).

Technologie	Exemple	Avantage	Inconvénient
Coagulation /Floculation	Alun Chaux FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Équipement simple - Le changement de couleur apparaît rapidement - Diminution importante de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> - Opération coûteuse - Matériau de coagulation non réutilisable - Baisse de couleur spécifique - Formation de boues - Adjonction de produits chimiques nécessaires
Adsorption	Charbon actif Silice	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction efficace de la couleur - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains matériaux d'adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> - Remise à neuf d'adsorbants coûteux - Formation de boue - Coûts d'investissement et d'exploitation élevés - Lent et de taille limitée
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> - Osmose inverse - Nanofiltration - Microfiltration - Ultrafiltration 		<ul style="list-style-type: none"> - Investissement sélectif important - Contamination rapide de la membrane - Prétraitement et suivi requis
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	<ul style="list-style-type: none"> - Changement de couleur Azoïque effectif 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'Amin aromatique - Décomposition incomplète
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Ozone - Chloration 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution nette de la coloration 	<ul style="list-style-type: none"> - Les coûts d'investissement et d'exploitation sont élevés - Efficacité limitée de certains colorants - Produits d'oxydation inconnus
Procédés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> - Aérobic - Anaérobic 	<ul style="list-style-type: none"> - Convient aux pigments insolubles - La plupart des pigments de blanchiment par mécanisme de réduction - Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur place 	<ul style="list-style-type: none"> - Produits de décomposition inconnus - De nombreux produits toxiques ne se décomposent pas

Tableau I.4 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles (Tafer, 2007).

III.2. Procédés d'oxydations avancées

Dans certains cas, l'oxydation classique reste inadéquate, soit pour des raisons de vitesse (cinétique lent), car certains des contaminants sont thermiques, soit parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le contaminant primaire. Dans ces cas, des procédés d'oxydation avancés (POA) sont utilisés. Ce sont des processus qui produisent un oxydant très fort : les radicaux hydroxyles OH^\bullet . L'oxydation des polluants est affectée par ces radicaux. Dans le cas des polluants organiques, les produits finaux de l'oxydation sont le dioxyde de carbone et l'oxyde de carbone. C'est donc de la minéralisation (Mehmet, 2004).

III.2.1. Le principe des réactions d'oxydation avancées :

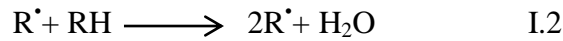
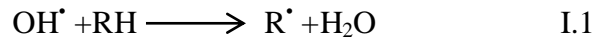
Les techniques de traitement appelées POAs utilisent des intermédiaires radicalaires extrêmement réactifs, notamment les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), à température ambiante. Ces radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement aux composés organiques, ce qui entraîne une minéralisation totale ou partielle des polluants organiques dans le dioxyde de carbone, l'oxyde de carbone et d'autres produits inorganiques ; ou des intermédiaires biodégradables, respectivement (Boucherite, 2016).

Oxydent	HO^\bullet	O_3	H_2O_2	HO_2^\bullet	O^\bullet	MnO_4^-	ClO_2	Cl_2	O_2
Potentiel d'oxydation (V/ENH)	2.80	2.07	1.77	1.70	2.42	1.67	1.50	1.36	1.23

Tableau I.5: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Didi and Boulahbel, 2021).

III.2.2. Le radical hydroxyle:

En raison de son caractère oxydant fort ($E^\circ = 2.7 \text{ V/ESH}$), les radicaux OH^\bullet sont responsables de l'oxydation de composés organiques principalement en générant par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques R^\bullet , Equation I.1. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre $10^6\text{-}10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, (Equation I.2), initialisant ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques (Chebli, 2012).



De nombreuses technologies ou combinaisons peuvent être utilisées pour régénérer les radicaux OH^\bullet , tels que l'ozone, le H_2O_2 , l'irradiation UV par un semi-conducteur tel que le TiO_2 , ainsi que les procédés de combinaison de l'ion ferreux et du H_2O_2 appelés réactifs de Fenton.

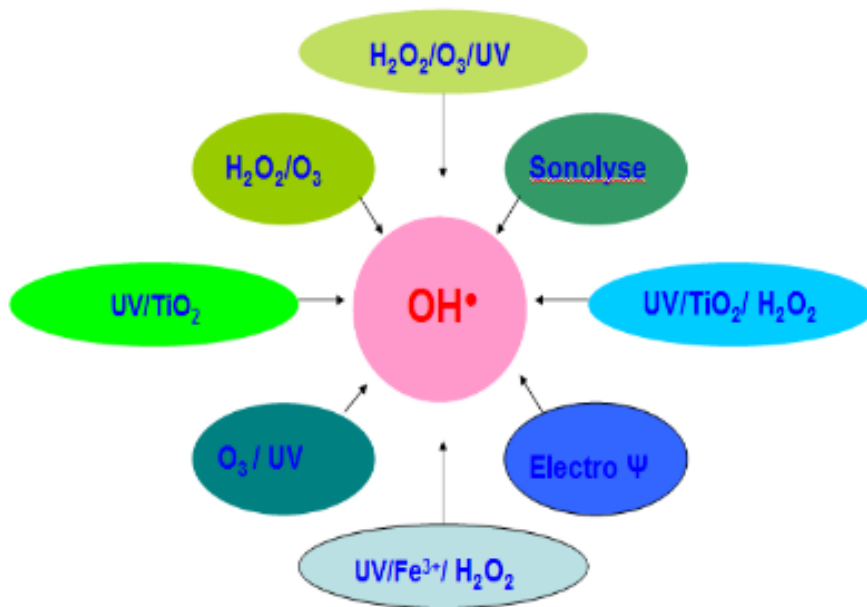


Figure I.8: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH^\bullet

III.2.2.1. Caractérisation des radicaux hydroxyles :

De nombreux chercheurs ont opté pour les radicaux hydroxyles OH^\bullet car ils répondent à divers critères d'exigence.

- Non toxique
- Ne pas causer de pollution secondaire.
- Relativement facile à manipuler.
- Non corrosifs pour l'équipement.
- Soyez aussi rentable que possible (Bousnoubra, 2017).



Figure I.9: Caractéristiques du radical OH• (Chebli, 2012).

III.2.3. Les différents procédés d'oxydation avancée :

III.2.3.1. Procédés d'ozonation

III.2.3.1.1. L'ozonation simple (O₃)

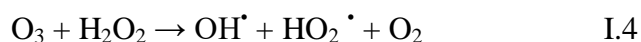
Contrairement à l'oxygène, l'ozone possède une puissance d'oxydation ($E^{\circ}(\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$). Il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par une attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques, soit par une réaction indirecte des radicaux libres produits lors du processus chimique suivant:



La sélectivité des réactions directes par O₃ est élevée et elles sont plutôt lentes (environ une minute), tandis que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (environ quelques microsecondes) et non sélectives. Il est possible que les sous-produits formés diffèrent en fonction de leur production par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Par conséquent, en raison du fort pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles, on observe généralement une oxydation plus avancée par le biais des mécanismes radicalaires (Didi, 2021).

III.2.3.1.2. Péroxonation (O₃/H₂O₂)

En présence de HO₂⁻, une base conjuguée du peroxyde d'hydrogène, on a observé que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée. Effectivement, lorsque l'O₃ se décompose en présence de H₂O₂, cela entraîne la création de radicaux réactifs selon l'équation I.4. C'est pourquoi le couplage O₃/H₂O₂, également connu sous le nom de procédé peroxone, est largement employé dans le domaine du traitement des eaux.



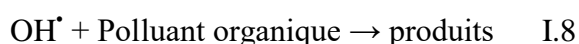
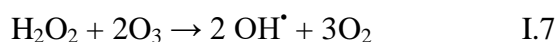
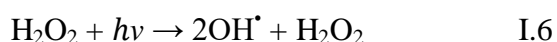
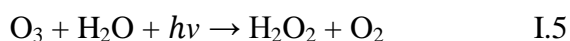
Malgré son efficacité supérieure à celle de l'ozonation en utilisant des radicaux hydroxyles, sa performance est restreinte par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. La faible solubilité de l'O₃, la consommation énergétique élevée et la dépendance à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la présence de réactions parasites consommant les OH[•] et le type de polluant ont un impact sur ce système. D'un autre côté, l'ozonation et la peroxonation offrent l'avantage par rapport aux méthodes photochimiques de pouvoir être utilisées dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent (Rerdouane, 2010).

III.2.3.2. Les procédés photochimiques :

Les ressources de rayonnement requises sont de deux types : soit elles sont artificielles, comme les lampes UV, soit elles proviennent de l'irradiation solaire naturelle. On retrouve fréquemment ces méthodes dans le traitement des eaux, que ce soit en utilisant elles-mêmes ou en les combinant avec des systèmes oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, que ce soit en système homogène ou hétérogène (Boucherite, 2016).

III.2.3.2.1. Photolyse de l'ozone (O₃/UV) :

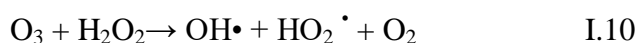
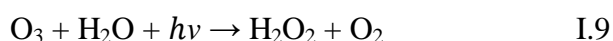
La méthode O₃/UV est une méthode d'oxydation sophistiquée couramment employée dans le traitement des eaux potables afin de supprimer les polluants organiques toxiques et résistants. À 254nm, le coefficient d'absorption molaire (ε) d'O₃ est d'environ 3600 M⁻¹cm⁻¹. L'oxydation par O₃/UV est plus complexe car les radicaux OH[•] sont générés à travers diverses voies réactionnelles :



La performance de cette méthode est influencée par la quantité d'ozone employée et les longueurs d'onde d'irradiation utilisées. Les désavantages de l'ozonation incluent les contraintes de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmission de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque la quantité de rayonnement est trop élevée (Redouane, 2010).

III.2.3.2.2. Système O₃/UV/ H₂O₂:

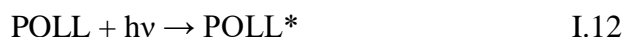
Le système O₃/UV/H₂O₂, similaire au procédé O₃/UV, implique le transfert d'ozone en phase liquide et une réaction lente avec le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. La photolyse de l'ozone est déclenchée par un rayonnement ultraviolet, et en présence d'eau et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), elle génère des radicaux hydroxyles par photolyse, comme décrit dans l'équation I.9.



Par conséquent, la réaction d'oxydation totale est le résultat d'un effet synergique dû à toutes les interactions : ozone, photosynthèse directe et dégradation des radicaux. Ce dernier aspect est plus évident car la concentration de H₂O₂ est importante, mais ce processus reste également limité en raison de la faible solubilité de O₃ et de sa lente interaction sur H₂O₂ (Chebli, 2012).

III.2.3.2.3. Photolyse directe

Les réactions chimiques optiques directes commencent par l'absorption de la lumière ultraviolette (UV) ou visible par les polluants organiques (POLL). Bien que le mécanisme chimique optique soit complexe dans l'eau naturelle et dépend du type de substrat étudié, les principales étapes du processus peuvent être planifiées comme suit :



Avec

$h\nu$: photon ;

POLL* : polluant dans un état électronique excité ;

X : solvant, polluant ou autre(s) molécule(s) présente(s) dans la solution.

Les photoproduits peuvent être ensuite totalement ou partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation (Boullat, 2004).

III.2.3.3. Procédé photo-Fenton

Parmi les autres POAs, le Photo-Fenton est privilégié car il offre des rendements de réaction élevés avec des coûts de traitement bas, en raison de la possibilité d'utiliser la lumière solaire de manière plus efficace comme source de photons. Le processus photo-Fenton se produit lorsque les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont soumis à des irradiations UV, ce qui entraîne le processus photo-Fenton. Les UVA ($\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$), UVB ($\lambda = 285\text{-}315\text{ nm}$) et UVC ($\lambda < 285\text{ nm}$) peuvent être utilisés comme source d'énergie dans ce processus (Didi, 2021).

III.2.3.4. Photocatalyse hétérogène

Les catalyseurs solides (semi-conducteurs tels que TiO_2) ont été largement utilisés en conjonction avec l'irradiation ultraviolette ($\lambda < 380\text{ nm}$) pour traiter les pigments textiles ou même les minéraliser. La photogénèse des radicaux hydroxyles se fait par le procédé TiO_2/UV en oxydant OH^- et l'eau sous le rayonnement de dioxyde de titane forme également un photon et un électron, ce dernier participant à la formation de H_2O_2 et des radicaux : O_2^- et HO_2^\cdot (Boucherite, 2016).

III.2.3.5. Procédé sonochimique

Une des approches les plus récentes pour l'utilisation des ondes ultrasonores est la chimie sous ultrasons (également connue sous le nom de sonochimie). C'est une méthode d'oxydation complexe qui produit des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel qui sont responsables d'une partie de l'oxydation des composés. Ils reposent sur la formation d'entités radicalaires dans la bulle de cavitation, qui sont responsables de l'oxydation des composés. De nombreuses études ont montré la formation des radicaux HO^\cdot et H^\cdot lors de la rupture homolytique de l'eau dans la bulle de cavitation à haute température (Djebli, 2020) :



III.2.3.6. Procédés d'oxydation électrochimiques

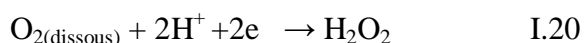
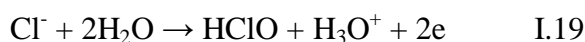
III.2.3.6.1. Oxydation anodique directe

Il est possible de traiter les rejets industriels et les eaux usées municipales par électrolyse en utilisant le courant électrique. Ce processus implique l'oxydation directe des substances en

solution sur des électrodes insolubles à forte surtension d'oxygène, souvent utilisées à l'anode pour décomposer entièrement les molécules organiques présentes dans les eaux usées. L'oxydation anodique génère des sous-produits non nocifs tels que l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniac. Ces électrodes sont capables d'oxyder des composés chimiquement inertes ou difficilement oxydables, comme l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) et le chrome (III) (Zaviska et al, 2009).

III.2.3.6.2. Oxydation anodique indirecte

Il arrive parfois que l'électrolyse soit inefficace ou lente. Il est donc essentiel de produire un oxydant électrochimique qui réagira ensuite en solution avec les polluants. On peut obtenir l'action indirecte en oxydant des halogénures (Cl^- , Br^- , ou I^-) ou en réduisant l'oxygène dissout, ces réactions produisant des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH ou H_2O_2 (Canizares, 2005).



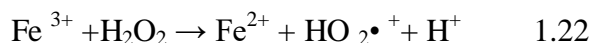
On utilise fréquemment l'oxydation des halogénures, tels que les chlorures et les bromures, pour désinfecter les eaux (Zaviska et al, 2009).

III.2.3.7. Procédé de Fenton

En 1894, Fenton a constaté une augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) en reportant l'oxydation de tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux. Après quarante ans, Haber et Weiss ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'élément oxydant de la réaction suivante, également connue sous le nom de réaction de Fenton :



Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Actuellement, on utilise le réactif de Fenton pour traiter diverses eaux usées contenant des substances organiques toxiques non biodégradables et résistantes (comme les effluents agricoles et industriels, les phénols, les colorants, les rejets d'explosifs, etc.), ainsi que les sols contaminés.

La performance du réactif de Fenton est influencée par divers éléments. Différents groupes de recherche ont examiné ces paramètres, parmi lesquels les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+} et la concentration de H_2O_2 . La quantité de polluants initiale et la température (Redouane, 2010).

III.2.3.8. Oxydation de persulfate

Le persulfate d'ions ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Cependant, à température ambiante, ce sel se décompose lentement, rendant ses interactions généralement lentes (Bougie, 2021).

Les avantages de l'oxydation par persulfate incluent :

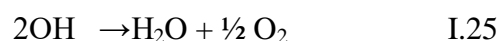
- La production de radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) avec un potentiel redox élevé, catalysée par la chaleur.
- Une demi-vie plus longue et une stabilité accrue des radicaux sulfates.
- Une durée de vie souterraine prolongée du persulfate non catalysé.
- Une meilleure efficacité de transport en raison de sa grande solubilité et de sa stabilité dans des conditions souterraines typiques (Gharbi et al, 2020).

III.2.3.8.1. Activation de persulfate et génération du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

L'activation des persulfates pour leur transformation en radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) est cruciale, car ces radicaux ont des potentiels d'oxydation proches de ceux des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Comparés aux radicaux $\bullet\text{OH}$, les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présentent un potentiel d'oxydation plus élevé, une demi-vie plus longue et une sélectivité accrue. L'activation des persulfates peut être réalisée par divers moyens, tels que les ultrasons, la catalyse par des métaux de transition (Ag^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.), l'électrochimie, les matériaux à base de carbone, la chaleur et les irradiations ultraviolettes (Kordestani, 2018).

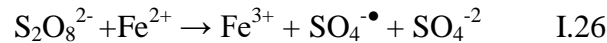
❖ Activation thermique

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse provoque une rupture homolytique de la liaison O-O (Fatima et al, 2020) :



❖ Activation de Fenton

Certains métaux dégradent le persulfate en radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Les éléments les plus importants sont le fer (Fe^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}) et l'argent (Ag^+). L'activation du persulfate par le cuivre et l'argent n'est pas recommandée en raison de sa toxicité et de son coût. Les recherches se sont concentrées sur l'activation du persulfate par les ions ferreux (Fe^{2+}) (Kheraifia, 2022).



❖ Activation par photolyse et chaleur

La production du radical sulfate est également initiée par une température élevée et la lumière, en particulier les rayons UV. Les réactions radicalaires en chaîne initiées par le radical sulfate lors de la décomposition thermique ou photolytique du persulfate peuvent entraîner la dégradation des composés organiques (M) (Bougie, 2008).

Conclusion

Les colorants organiques sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment le textile, où toutes les nuances et familles chimiques sont représentées. Lors des processus de teinture, jusqu'à 15-20% des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufre et réactifs, sont rejetés directement dans les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets posent des problèmes esthétiques et sanitaires. Les traitements traditionnels des eaux usées sont souvent inadaptés ou endommagés par ces polluants réfractaires, et ils sont sélectifs aux types de colorants qu'ils peuvent traiter, ne faisant souvent que déplacer la pollution. Les approches prometteuses pour le traitement des colorants sont souvent prohibitives en termes de coûts pour une application à grande échelle.

Pour traiter efficacement les pigments, il est crucial de dégrader les molécules jusqu'à leur minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux et cancérigènes. Les processus traditionnels, souvent non destructifs, ne répondent pas à ces exigences. Cependant, les processus d'oxydation avancés (POA) utilisent des agents oxydants puissants capables de détruire les groupes chromophores, changeant ainsi la couleur de la solution et réduisant le taux de matières organiques non biodégradables.

Référence bibliographique

Aouadi. D, Etude de la dégradation sono-chimique d'un colorant en solution, Mémoire de master, université Mohamed chérif messaadia souk ahras ;2021.

Asri.M, Ananou .S, Tahri .J, and Boukir. A, Optimisation des traitements des eaux potable de la sration de khnifra en amont de la demineralisation ,memoire de master ,Université Sidi Mohammed Ben Abdellah ;2013.

Atteia. O, Chimie et pollutions des eaux souterraines ; Lavoisier, Paris, 2015.

Boigie.S, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, Université Mentouri Constantine ;2010.

Benammar .H, Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l'élimination de deux colorants azoïques ,these de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra Facul ;2023.

Benyahya.A, Guidoum.K, Evualuation de la dégradation des colorants par une souche d'actinobactéries en vue de traitement des eaux usées textiles, Memoire de Master. Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy ; 2021.

Bettiche.I, Elimination de colorants azoïques par le procédé photo-fenton, Mémoire de Master Université mohamid El-bachir El-ibrahim ; 2018.

Boigie.S, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène , Université Mentouri de Constantine ;2010.

Boucherite.N, traitement des colorants textiles par procédés de couplage: fenton-enzyme,thèse de doctorat, Université mohamed El-bachir El-ibrahimi borj bouarreridj ;2016.

Boulaà.R and gheribi ibtisssem, Dégradation d'un colorant azoïque (orange g) par différents procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse , mémoire de master, Université Mohamed Sedik Ben Yahya-jijel;2018.

Boulanouar. R, Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques: source, risque et élimination, mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra; 2022.

Bousnoubra.I , Contribution à l' élimination de colorants (vert de méthyle et bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (vert de méthyle) sur ZnO .thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine ;2017.

Chaa A, Élimination d'un colorant par des procédés couplés ,mémoire de master, Université Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem ;2021

Chebli. D, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, Université Farhat Abas ;2012.

Dehane. F, Benna. A, Traitement des eaux usées industrielles: mémoire de master académique, Centre Universitaire Tisssimilte, Institut Des Sciences & Technologies ;2018.

Derradji. Ch, Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de doctorat, Université Farhat abes, 2012.

Djebli.A et Kaddi .F, élimination des colorants organiques par une réaction d'oxydation avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4). mémoire de master, Université ibn-khaldoun Tierete, 2020.

Djelti.W, Benalioua.B, and Bentouami.A, Etude de l'élimination photo-catalytique d'une pollution colorante en solution aqueuse,doi.org/10.13140/RG.2.2.23279.51368, 2020.

Didi.F, and Boulahbel.A ,Oxydation d'un polluant organique par le procédé d'oxydation avancé (POA) procédé fenton, mémoire de master. Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel, 2021.

Gharbi.F, KaraW, Smail .T, and Djehiche.M. Dégradation des polluants organiques persistants, Université mohamed boudief – M'SILA, 2020.

Hammami.S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée , these de doctorat, Université Paris-Est ;2008.

Harlekkas.F, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico- chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National polytechnique de Lorraine (France) ;2008.

kheraifia. D, hamimid. M, Dégradation d'un colorant azoïque dans l'eau par la procédé ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$), mémoire de master, université mohamed cherif messaadia souk ahras; 2022.

Kordestani. B et al, A new study on photocatalytic degradation of meropenem and ceftriaxone antibiotics based on sulfate radicals: Influential factors, biodegradability, mineralization approach. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.013>, 2018.

Laid. N. Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène, Université Mentouri-Constantine; 2010.

Mansour. H, Boughzala.U, Dridi.D, Barillier.D, 2011, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.

Mehmet.A, oturan and Jean-Jacques. A , Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications, A Review. 2577-2641. Université Paris-Est, UPEM, Marne-la-Vallée, France ; 2014.

Roudeoune. Z, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo- en phase homogène et hétérogène, mémoire de master, Université mantouri de costantine ;2010.

Saidi .A , Gouasmia.O ,Etude de la station de traitement des eaux rejets de l'entreprise EATIT SOUK AHRAS, Mémoire de master, Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras; 2021.

Sekraf. O et Khair. F,2004, Modélisation de l'adsorption : Application à la dépollution des eaux,<https://www.tc.gob.pe/institucional/notasprensa/notb52451e0e362c807bd2ee4c37c356ccb/>.

Tafer R. Photodegradation directe et induite des micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). mémoire de master. Université mentouri costantine,2007.

Stitou.A, Impact des rejets industriels sur la qualité de l'oued Martil. 2-3, Amendis, Tétoua ;2008.

Younes.Z and Zeour.H and Boueaoui.Y , Utilisation de procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : application sur la rivière de Oued-mottas jijel algérie .mémoire de master, Université mohamed sedik ben yahia jijel ;2019.

Zaviska.F, Patrick.D, Guy.M, and Jean F. Advanced oxidation processes for water and wastewaters treatment: application to degradation of refractory pollutants. <https://doi.org/10.7202/038330ar>, 2009.

Zen.S, Etude des propriétés physico- chimiques des argiles de l'est - Algérien , application à l'adsorption des colorants de tannerie, Thèse de doctorat en chimie physique et analytique, chimie appliquée, Université de Guelma ; 2016.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre représente le polluant sélectionné pour l'application du procédé Fe(II)/Persulfate, les substances chimiques utilisées, les procédures expérimentales mises en œuvre, ainsi que les méthodes d'analyse employées.

I. Réactifs

I.1. Rhodamine B

Le polluant modèle choisi pour l'application du procédé Fe(II)/Persulfate est un colorant primaire de la classe des xanthes. Il est présenté sous forme de cristaux vert foncé. Il est largement utilisé comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des flux des rivières souterraines (Aouadi, 2022).

I.1.1. Caractéristique physico-chimique de Rhodamine B :

La rhodamine B (Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium) est un colorant cationique soluble dans l'eau, 50 g.L⁻¹ à 20 °C dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Il est nécessaire d'utiliser des verreries en verre car la rhodamine B est sujette à l'adsorption sur tous les plastiques (Aouadi, 2022)

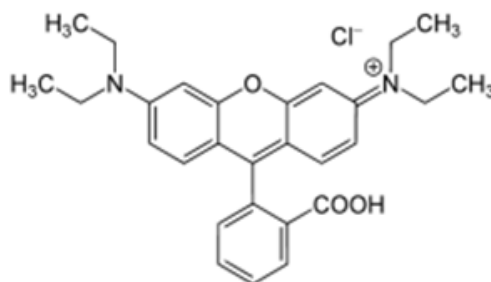


Figure II.1 : Molécule de la Rhodamine B

I.1.2. Toxicité du Rhodamine B

La rhodamine B peut être dangereuse en cas d'ingestion par les humains et les animaux, entraînant des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires. En raison de ses effets néfastes sur la santé humaine, plusieurs pays ont adopté des lois pour interdire son utilisation. En raison de sa toxicité potentielle, une accumulation dans l'organisme au fil du temps pourrait même conduire au développement du cancer. La Food and Drug Administration (FDA) a désormais réglementé l'utilisation de la rhodamine B dans l'industrie cosmétique en raison de son potentiel cancérigène (Aouadi, 2022).

I.2. Oxydant

➤ Persulfate de potassium :

- Formule moléculaire : $K_2S_2O_8$
- Pureté 99 %
- Poids moléculaire : 270 g mole^{-1}

I.3. Les autres réactifs :

Les produits chimiques utilisés pour effectuer l'étude d'élimination de la Rhodamine B sont :

Produits	Formule	Poids moléculaire (g.mole^{-1})
Composés organiques		
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	122.12
Phénol	C_6H_6O	94,11
Tert-butanol	$C_4H_{10}O$	74.12
Saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342.3
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	176.13
Acide acétique	C_2H_4O	60.05
Composés minéraux		
Sulfate heptahydrate	$FeSO_4, 7H_2O$	278.01
Sodium hydrogencarbonate	$NaHCO_3$	84.01
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105.99
Chlorure de sodium	$NaCl$	58.44
Tensioactifs		
Polyéthylène glycol	C_2H_4O	2000
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	1310

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

I.4. Matrices naturelles :

Matrice	Caractéristique
L'eau de mère	Il a été collecté au nord-est de l'Algérie « Annaba ». Sa salinité est de $\sim 35,7 \text{ g L}^{-1}$, distribuée comme suit : $\text{Na}^+ \approx 11 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Mg}^{2+} = 1,3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} \approx 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Cl}^- \approx 20 \text{ g L}^{-1}$ et $\text{SO}_4^{2-} = 3 \text{ g L}^{-1}$
L'eau minérale Medjana	pH=7.12, Ca=136mg/L, Mg=42mg/L, Bicarbonates=458mg/L, Cl=47mg/L, Potassium=2mg/L, Fluor=0.33mg/L, Sodium=62mg/L, Sulfate=211mg/L, Nitrites=0.01mg/L, Nitrates =1.8mg/L Résidu sec 953mg/L
L'eau de STEP	Il a été collecté à la station d'épuration des eaux usées de Ain Dalia souk Ahras pH= 7.8, Turbidité = 2.3, $\text{DBO}_5=0.58 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}_2=1\text{mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 10.4\text{mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} =82.5\text{mg/L}$, TH=24.4.

Tableau II.2 : Caractéristiques des matrices naturelles.**II. Méthode et matériel****II.1. Matériel****II.1.1. Le spectromètre :**

La spectrophotométrie permet d'identifier des substances chimiques et de mesurer la concentration d'un soluté dans une solution en exploitant l'interaction des électrons des molécules du soluté, appelées chromophores, avec la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution contenant un chromophore, il absorbe sélectivement certaines longueurs d'onde, ce qui donne à la solution sa couleur, et restitue une intensité I inférieure à I_0 .

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Loi de Lambert-Beer :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

Où : ε = coefficient d'extinction molaire en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l = trajet optique en cm

c = concentration molaire de la solution en mol/l

Toutes les analyses des concentrations ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre SECOMAM UviLine 9400 possédant une gamme spectrale de 200 nm à 900 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité de 0, 1 nm. Une cellule

en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm/min. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau distillée (Harrlekas,2008).



Figure II.2: Spectrophotomètre

II.1.2. La Balance :

Les balances sont des outils couramment utilisés en laboratoire, conçus pour être faciles à utiliser. Cependant, la précision de la pesée est cruciale pour obtenir des résultats expérimentaux fiables. Il est donc essentiel de bien comprendre comment utiliser et régler correctement une balance de laboratoire afin d'assurer des mesures précises (Naimi, 2019).

II.1.3. Le pH mètre

Le potentiel d'Hydrogène (pH) est une valeur qui représente la concentration d'ions hydrogène (H_3O^+) dans une solution. La concentration varie de 1 à 10^{-14} mol/L et la valeur est placée sur une échelle dite échelle de pH qui varie de 0 à 14. Ainsi, un pH-mètre est un outil qui évalue la teneur en ions hydrogène d'une solution. Il se compose principalement d'un boîtier électronique qui permet d'afficher une valeur de pH numérique et d'une sonde de pH (Naimi, 2019).



Figure II.3 : pH mètre

II.1.4. Bain thermostat :

Un bain thermostatique est un appareil qui peut fonctionner selon le principe du bain marie. Un liquide, généralement de l'eau, est chauffé avec l'objet immergé dans ce liquide par un serpentín (Hazri,2019).

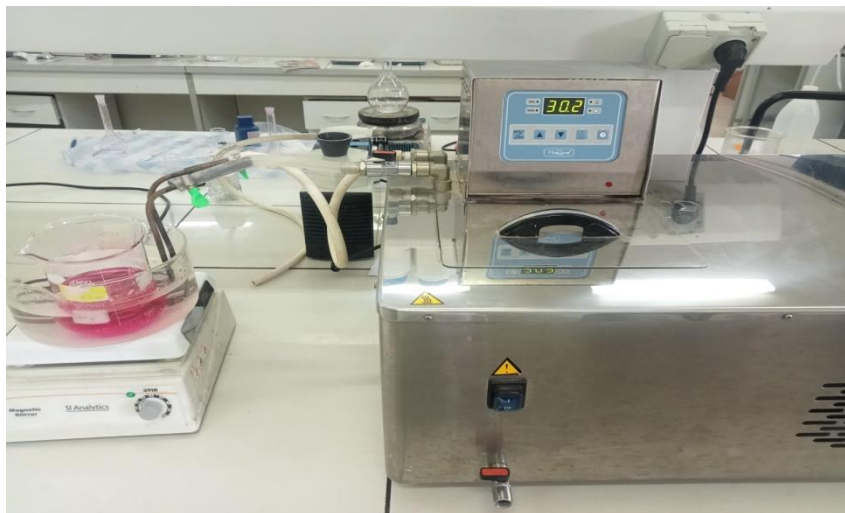


Figure II.4 : Bain thermostat

II.2. Méthodologie de travail

Des solutions mères de rhodamine B (100 mg/L, pH naturel) et de ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (10 Mm, pH=3) ont été préparées dans des fioles recouvertes de papier d'aluminium et bien conservées.

Les expériences de dégradation ont été menées en utilisant des solutions aqueuses de colorant Rhodamine B d'un volume de 250 ml. Ensuite, 2 mM de persulfate ont été ajoutés à la solution, suivis de 50 μM de Fe (II). Le pH de la solution a été ajusté à l'aide de NaOH ou d' H_2SO_4 , mesuré par un pH-mètre. Une agitation magnétique modérée à 300 tr/min a été maintenue grâce à un barreau magnétique. Des échantillons ont été prélevés périodiquement pour surveiller la concentration pendant la décomposition du colorant. La température a été fixée à l'aide d'un thermostat, avec un thermocouple plongé dans la solution pour surveiller la température.

La longueur d'onde d'absorption maximale du colorant ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$) a été déterminée à l'aide d'un balayage spectral (200–800 nm) d'une solution à pH naturel (Figure II.5).

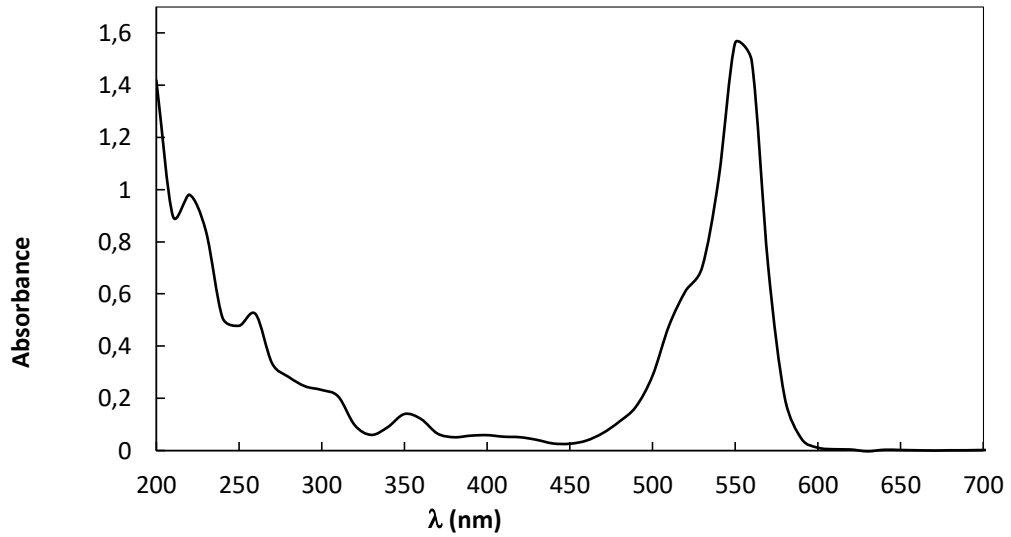


Figure II.5: Spectre d'absorption UV-visible

La courbe d'étalonnage, présentée sur la Figure II.5, est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 10 mg/l de RB. Une équation de régression linéaire est ensuite déterminée en traçant la courbe d'absorbance en fonction de la concentration de Rhodamine B $A=f(C)$.

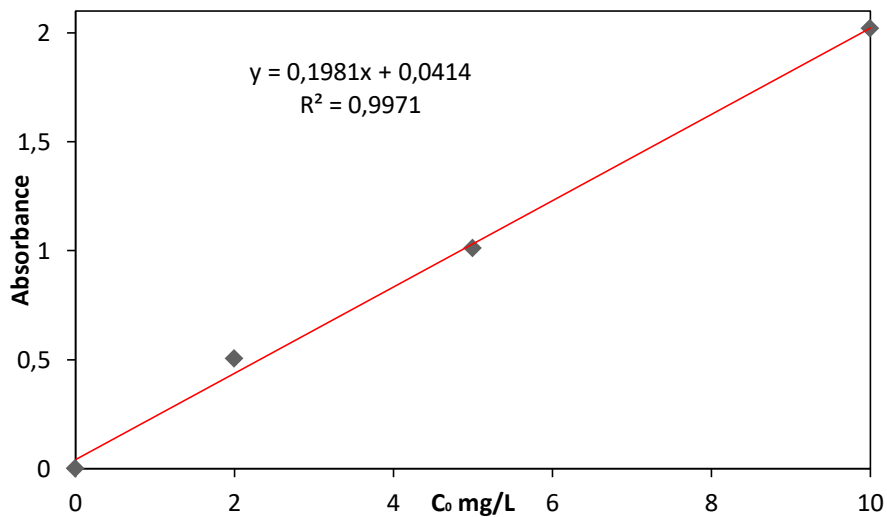


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du RB en solutions aqueuses [$C_0 = 1-10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 7$].

Références bibliographiques

Aouadi.D, Etude de la dégradation sonochimique d'un colorant cationique en solution aqueuse. Université mohamed cherif messaadia souk ahras, 2022.

Harlekas.F, Couplage des procédés membranaires aux techniques Physico- Chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat de L' Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (France), 161,2008.

Harzi. H, Ghezal. Z, Dégradation de Rhodamine B par le persulfate de potassium, université Mohamed Boudiaf- M'SILA, p 21, 2019.

Naimi.M, Cahier technique : Technologie et maintenance des équipements de laboratoires des Sciences de la Nature et de la Vie ,2019.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Le persulfate (peroxydisulfate, $S_2O_8^{2-}$) est l'un des oxydants inorganiques les plus puissants connus en solution aqueuse. L'ion persulfate possède un potentiel redox standard de 2,01 V, légèrement inférieur à celui de l'ozone (2,07 V), mais nettement supérieur à ceux du permanganate (1,68 V), du dioxyde de chlore (1,57 V) et de l'oxygène (1,21 V) (Jisheng et al, 2008).

L'efficacité des processus d'oxydation avancés basés sur le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) a été démontrée grâce à leur potentiel d'oxydoréduction élevé (2.6v). Comparés au radical hydroxyle ($\bullet OH$), les radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) présentent plusieurs avantages. Par exemple, à pH neutre, le potentiel d'oxydation des radicaux sulfate est plus élevé, leur demi-vie est plus longue et leur sélectivité est plus forte (Jiachen et al, 2022). Dans les études existantes, les radicaux sulfate sont généralement générés par le persulfate (PS) ou le peroxymonosulfate (PMS) activés par l'énergie thermique, la lumière UV, les métaux de transition et le peroxyde d'hydrogène (Avom et al, 2009) (Yan et al, 2015).

Parmi les différentes méthodes d'activation, l'activation du persulfate par le fer a retenu une attention particulière. Cela est dû à l'abondance du fer, le deuxième métal le plus présent dans la croûte terrestre, ce qui le rend facilement utilisable pour générer des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$).

Dans cette étude, nous avons exploré l'oxydation et la dégradation du colorant textile Rhodamine B par les radicaux sulfates générés à partir l'activation du persulfate par les ions de (Fe^{2+}).

L'objectif des expériences menées lors de ce travail était d'évaluer l'impact des principaux paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale de Fe^{+2} et la concentration initiale du colorant, pH, la température. Ainsi que l'effet des additifs organiques, minéraux et les matrices naturelles sur la dégradation du colorant.

I. Oxydation de la Rhodamine B par le système Fe(II)/persulfate :

La dégradation de RB a été étudiée dans différents systèmes afin d'identifier la contribution de chaque processus isolé à l'élimination de la RB

La dégradation du RB par le processus Fe(II)/PS et les composants individuels associés est présentée dans la Figure III.1. On observe que le PS seul n'a pas pu oxyder le RB et qu'il

n'y a eu aucun changement dans la concentration de RB lorsque le Fe^{2+} ($50 \mu\text{M}$) a été introduit dans la solution, pour les deux systèmes seulement 14 % du polluant a été éliminé après 60 min du traitement. Cependant le système Fe(II)/PS montre un effet significatif sur la cinétique de la dégradation de RB, 98% de colorant a été éliminé après 30 min seulement la Figure III.1 montre que la dégradation du RB par $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est caractérisée par une cinétique en deux étapes, avec une décroissance initiale rapide suivie d'une étape de retard. Au début, la réaction rapide entre le Fe^{2+} et le $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à haute concentration (2 mM) a conduit à une génération rapide de radicaux sulfate d'après l'équation III.1. Cinq minutes plus tard, seul 16% de RB restaient dans la solution. En outre, les produits intermédiaires formés pendant la réaction peuvent entrer en compétition avec le RB pour les radicaux sulfate, ce qui explique également le ralentissement de la dégradation du RB lors de la deuxième étape. Les résultats obtenus étaient similaires à ceux rapportés par Shang (Shang et al., 2019) qui a étudié la dégradation du DTZ par le même système.

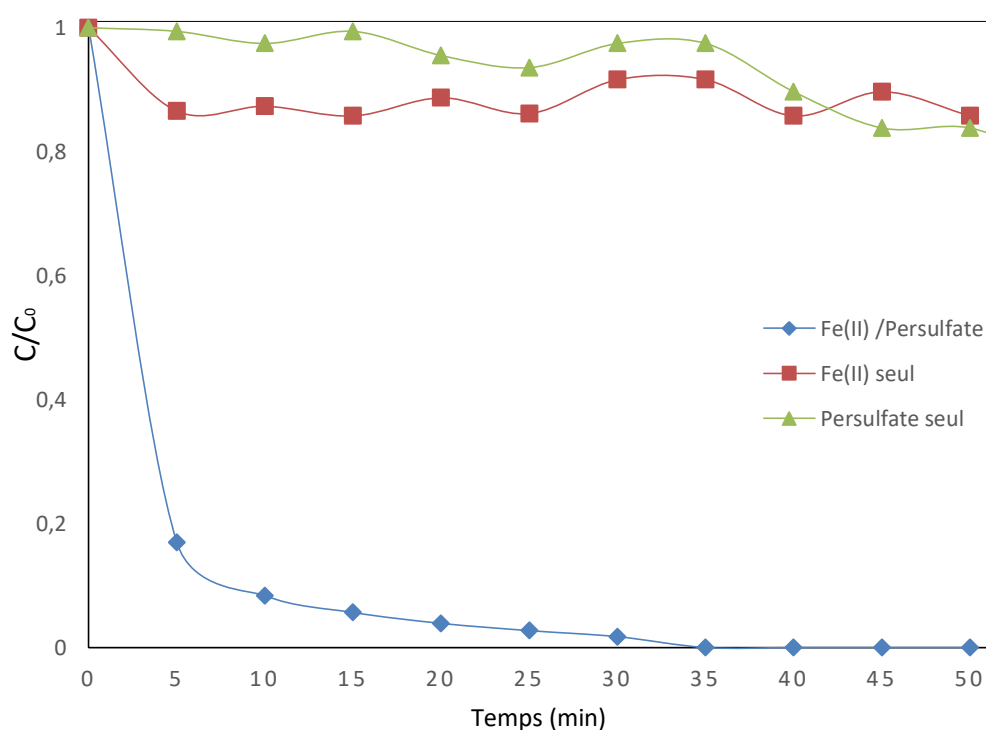
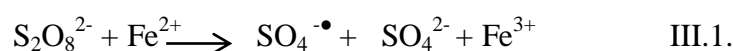


Figure III.1: Cinétique de dégradation du RB par PS seul, Fe (II) et Fe(II)/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 2 \text{ mg/L}$ ($4.17 \mu\text{M}$), $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

La Figure III.2 montre l'évolution du spectre UV (400-800 nm) de la rhodamine B (RB) pendant l'oxydation par le système étudié à pH 3. Une diminution rapide de la bande d'absorption a été observée au cours du traitement, avec une réduction de 60 % de l'absorbance initiale à 554 nm après seulement 10 minutes, ce qui confirme la destruction de polluant.

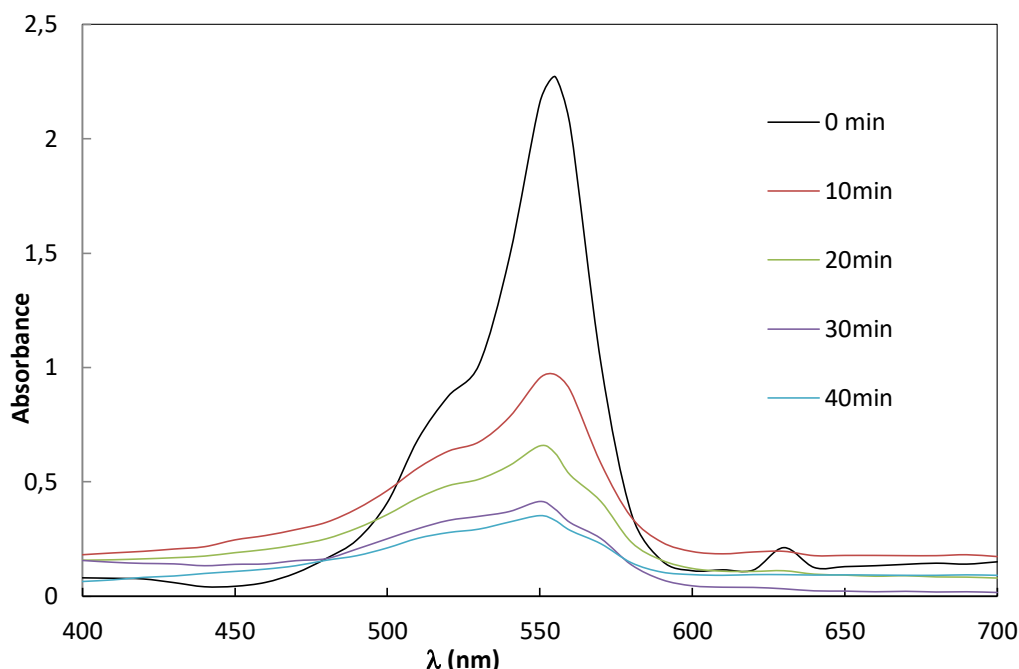
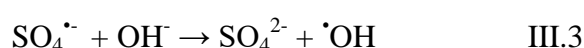
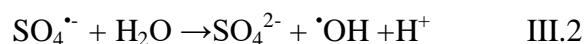


Figure III.2 : Changement du spectre durant l'oxydation de Rhodamine B (conditions – volume : 250 mL, $[RB]_0 = 10$ mg/L, $[PS]_0 = 2$ mM, $[Fe(II)]_0 = 50$ μ M, pH=3 , Température: $20 \pm 1^\circ$ C)

II. Identification des radicaux pour l'élimination de RB :

Dans le système Fe(II)-persulfate, le persulfate peut être activé par le Fe^{2+} pour générer des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) qui peuvent facilement se transformer en radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) dans l'eau. De plus, les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$ sont généralement reconnus comme les principaux oxydants réactifs pour la dégradation des contaminants, selon les équations III.2-III.3 (Qianling, 2020).



Une méthode de sonde chimique est souvent utilisée pour identifier les radicaux libres. La Figure III.3 montre l'effet des piègeurs sur la cinétique de la dégradation du RB (20.9 μ M) en présence de 2 mM de persulfate et de 50 μ M de Fe(II). Les concentrations initiales des piègeurs sont fixées à 100 mM pour le ter butanol TBA et 5 mM pour le phénol. Ces doses

ont été sélectionnées pour assurer un excès par rapport au colorant. L'addition du phénol, qui est considéré comme piègeurs des deux radicaux avec des constante de vitesse comparable ($K_{\bullet\text{OH}, \text{phénol}}=6.6.10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $K_{\text{SO}_4\bullet-, \text{phénol}}=8.8.10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$), a complètement inhibé l'élimination du RB ; moins de 12% a été éliminé après 60 min de réaction. Ceci confirme que la dégradation du RB s'effectuant par voie radicalaire. De plus, le tert butanol (TBA) a une vitesse de réaction très élevé avec les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) ($k_{\text{OH}} = 5,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mais une réactivité beaucoup plus lente avec les radicaux sulfate ($\text{SO}_4\bullet^-$) ($k_{\text{SO}_4^-} = 8,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Jiachen, 2015), il est donc utilisé comme piègeur de $\bullet\text{OH}$. La figure III.3 montre une légère inhibition de la vitesse de dégradation en présence de TBA. Les résultats obtenus confirment les formations de ces deux radicaux durant l'activation de persulfate et la dominance des radicaux $\text{SO}_4\bullet^-$ par apport aux radicaux $\bullet\text{OH}$ vis-à-vis l'oxydation de RB

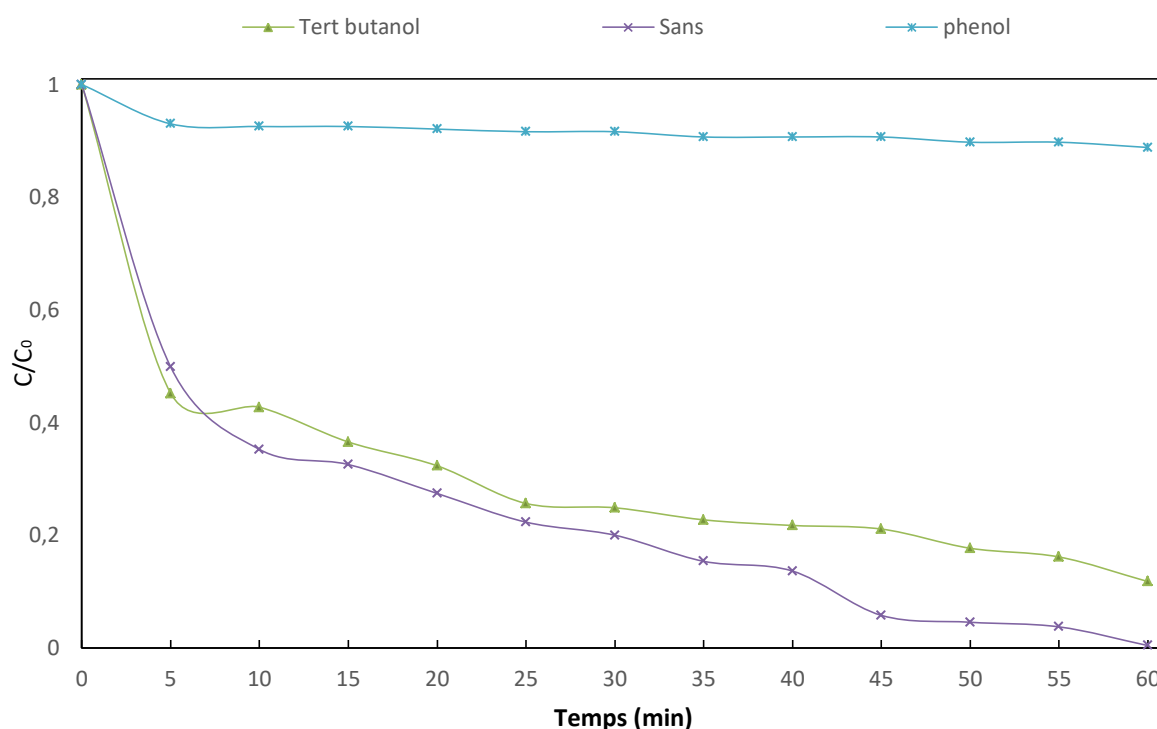


Figure III.3: Effet des piégeurs des radicaux sur la cinétique de dégradation du RB par le système $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

III. Effet des paramètres opératoires

III.1. Effet de la concentration de persulfate

L'effet de la concentration initiale de persulfate (0,5, 1, 2, 5, 10, 20 mM) sur la cinétique de dégradation du RB a été examiné, avec $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \text{ }\mu\text{M}$ et $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$. Les résultats, présentés dans la figure III.4, révèlent une augmentation significative du taux de dégradation

du RB avec l'augmentation de la concentration de persulfate, passant de 0,5 mM à 10 mM, entraînant une dégradation de 28 % à 69 %. L'efficacité de dégradation du RB a atteint jusqu'à 77 % avec une concentration de persulfate utilisée de 20 mM après seulement 5 min de traitement. Par conséquent, aucun effet négatif des concentrations élevées de persulfate, jusqu'à 20 mM, sur la dégradation du colorant a été observé. Ceci est en accord avec les résultats de Hongbin Wang (Hongbin, 2021) et Wang et al (Wang et al, 2019).

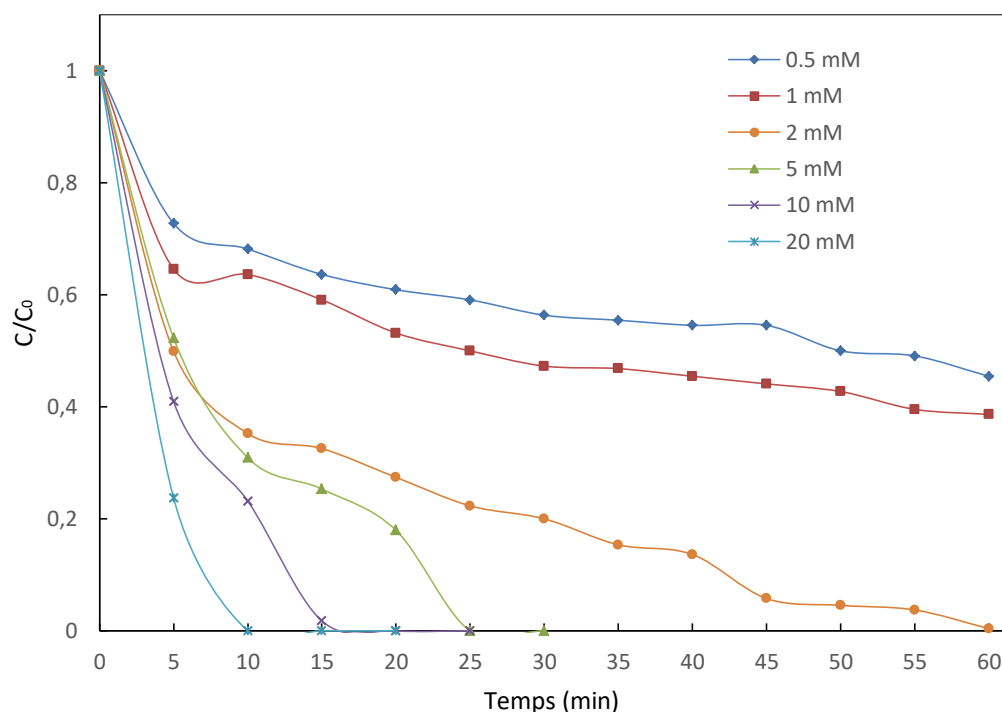


Figure III.4 : Effet de la concentration de persulfate sur la cinétique d'élimination du RB par le système $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 0.5\text{-}20 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

III.2. Effet de la concentration de Fe (II) :

Le dosage de Fe(II) est un paramètre crucial dans le système Fe(II)/PS. Dans cette étude, l'effet de différentes concentrations de fer sur l'efficacité du processus a été examiné avec des concentrations de fer de 10, 30, 50, 100 et 150 μM , une concentration de RB 10 mg/L, de PS 2 mM, $\text{pH}=3$ et un temps de réaction de 60 minutes. La figure III.5 montre que le taux de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de Fe(II). 19%, 49%, 71%, 79% du colorant a été éliminé après 5 minutes avec 10, 30, 100 et 150 μM respectivement. Il convient de noter qu'on n'a pas encore atteint le niveau critique des concentrations du Fe (II) et de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui peut inhiber la performance du procédé.

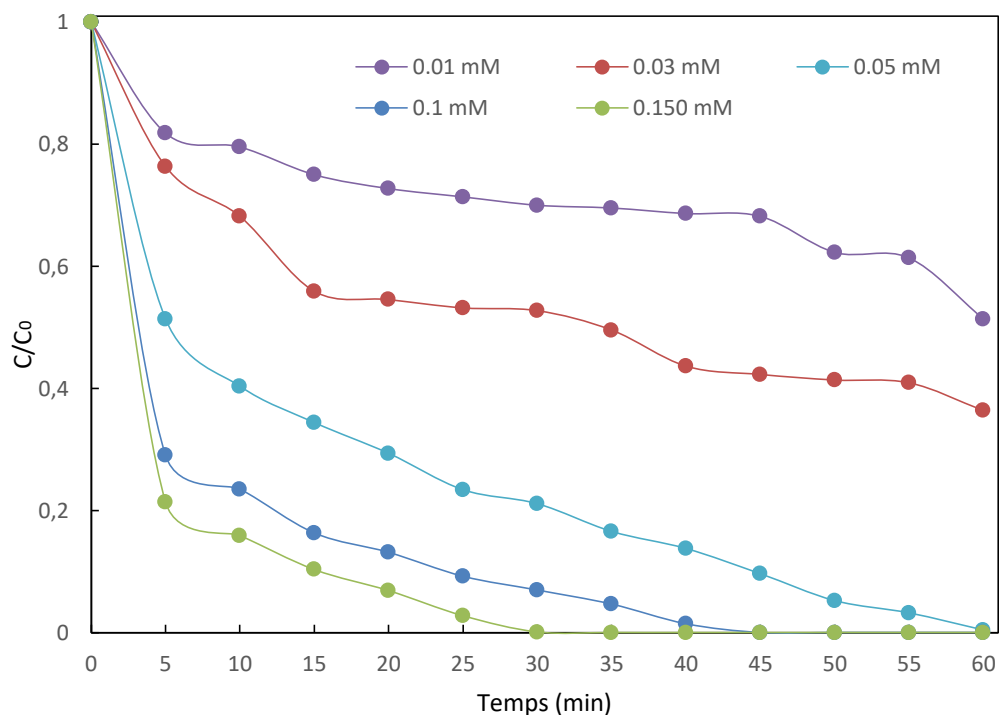


Figure III.5 : Effet de la concentration de Fe (II) sur la cinétique d'élimination du RB par le système $\text{Fe(II)/S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 10\text{-}150 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

III.3 Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B

Il est important d'analyser l'impact de la concentration initiale de la RB sur l'efficacité des processus d'oxydation, En raison de la diversité des charges des polluants présents dans les eaux usées. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale de la RB dans la plage de 2 à 50 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.6. On observe que les rendements d'oxydation diminuent avec l'augmentation de la concentration de colorant, passant de 75 % à 18 % et 9 % pour des concentrations de RB de 5 mg/L, 20 mg/L et 50 mg/L respectivement après 5 minutes de traitement.

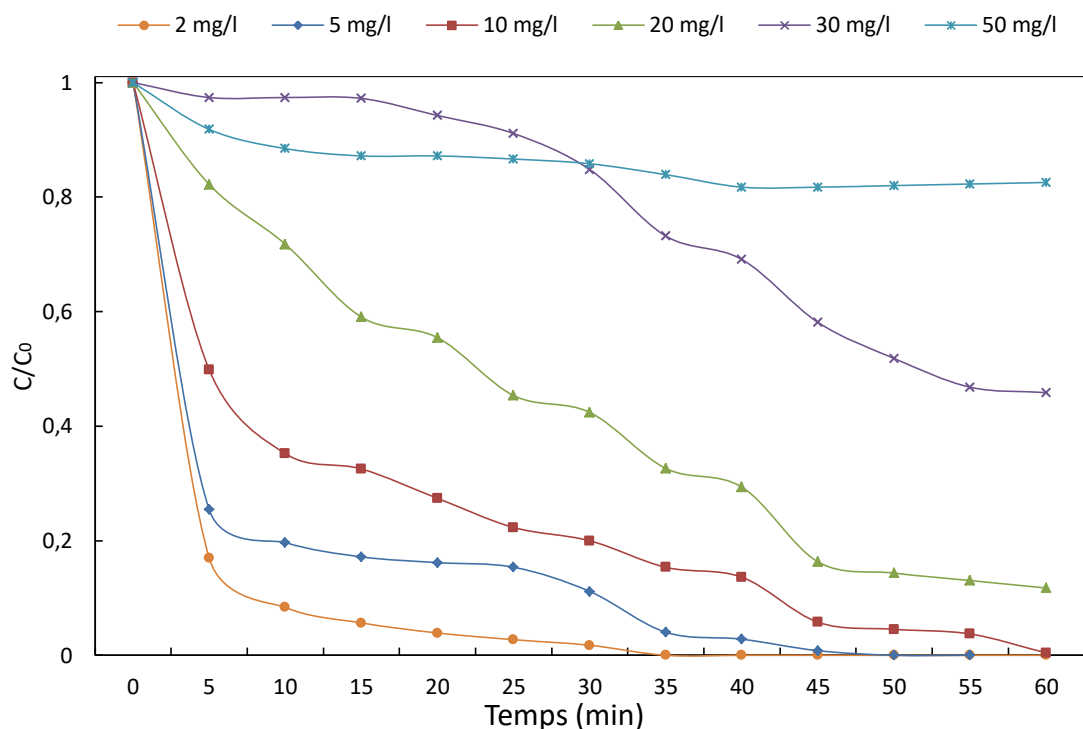


Figure III.6 : Effet de la concentration de RB sur la cinétique d'élimination du RB par le système $\text{Fe(II)/S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 1\text{-}50$ mg/L, $[\text{PS}]_0 = 2$ mM, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50\mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

III.4. Effet de la température :

La figure III.7 représente l'effet de la température sur l'efficacité de dégradation du RB avec une dose de PS de 2 mM, 0.05 mM de Fe^{2+} , et un pH initial de 3,0. La réaction de dégradation du RB a été effectuée à différentes températures (20, 30, 50 et 70 °C). Les résultats illustrés montrent une augmentation notable de l'efficacité de dégradation du RB et du taux de réaction avec l'augmentation de la température de 20 °C à 70 °C. Plus de 72 % du RB a été dégradé à une température élevée de 70 °C, contre 55 % et 63 % à 20 °C et 30 °C respectivement, après 10 minutes de réaction. Cette amélioration peut être attribuée au fait que des températures élevées activent le PS pour générer une concentration élevée de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$. De plus, étant donné que la réaction entre Fe^{2+} et PS est endothermique, l'élévation de la température a accéléré la réaction, ce qui a conduit à une efficacité de dégradation remarquable (Wentao, 2019).

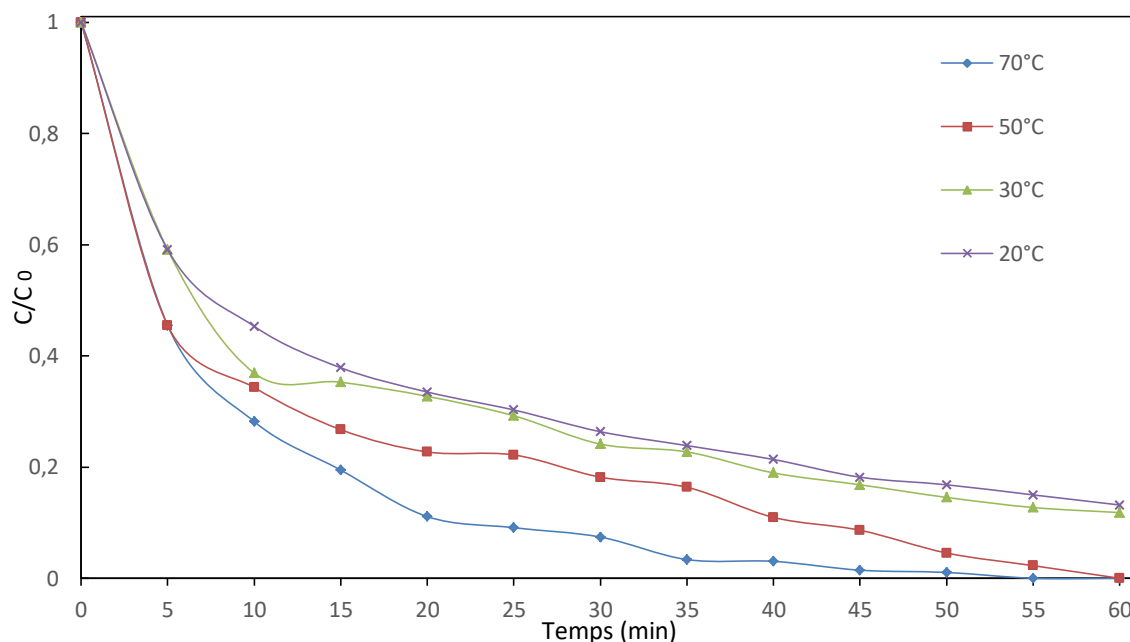


Figure III.7 : Effet de la température sur la cinétique d'élimination du RB par le système Fe(II)/ $S_2O_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[RB]_0 = 10$ mg/L, $[PS]_0 = 2$ mM, $[Fe(II)]_0 = 50$ μ M, pH=3 , Température: 20-70°C)

III.5. Effet du pH

De nombreux chercheurs ont rapporté que les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquant l'activation des oxydants par Fe^{2+} ne sont efficaces que dans une plage de pH étroite de 2,0 à 4,0. Bien que Fe^{2+} soit relativement soluble à pH acide, il se transforme facilement en Fe^{3+} en présence d'air, et Fe^{3+} précipite à un pH supérieur à 3. Par conséquent, le choix du pH est crucial dans le processus Fe^{2+}/PS . Tous ces facteurs nécessitent l'exploration de l'impact du pH sur le système.

Dans cette étude, l'effet du pH initial de la solution (pH 2-9) sur l'élimination du RB a été examiné pour une concentration initiale en RB de 10 mg/L, avec 2 mM de $[S_2O_8^{2-}]$ et 0,05 mM de Fe^{2+} . Comme le montre la Figure III.8, une dégradation totale du RB a été obtenue dans l'intervalle de pH 2-3. Cependant, la vitesse de dégradation a été diminuée à pH 4, 5, 7 et 9, où seulement 75 %, du RB a été éliminé après 60 minutes de traitement et 40% dans l'intervalle de pH 5-9.

Dans l'eau pure, il a été prouvé que pour un pH < 7, le radical principal est le $SO_4^{\bullet-}$, tandis que pour un pH > 8, le radical $\bullet OH$ prédomine (Liang, 2009). En milieu acide, l'efficacité accrue de la dégradation du RB pourrait être due à la prédominance du radical sulfate, tandis qu'en milieu alcalin, cette efficacité diminue (Zhou, 2017). En effet, la concentration des deux types de radicaux diminue en conditions basiques, car moins de

radicaux sulfates sont produits en raison de la réaction entre $S_2O_8^{2-}$ et OH^- (Furman, 2010). De plus, un pH initial de 9 réduit l'efficacité d'élimination du RB en raison de la diminution du Fe^{2+} , qui tend à s'hydrolyser en hydroxyde ferrique et en hydroxyde ferreux en milieu alcalin ; ce qui réduit la disponibilité du Fe^{2+} libre nécessaire pour activer les ions PS dans la solution et, par conséquent, diminue la production de radicaux sulfates (Rao et al, 2017)(Stefansson, 2007).

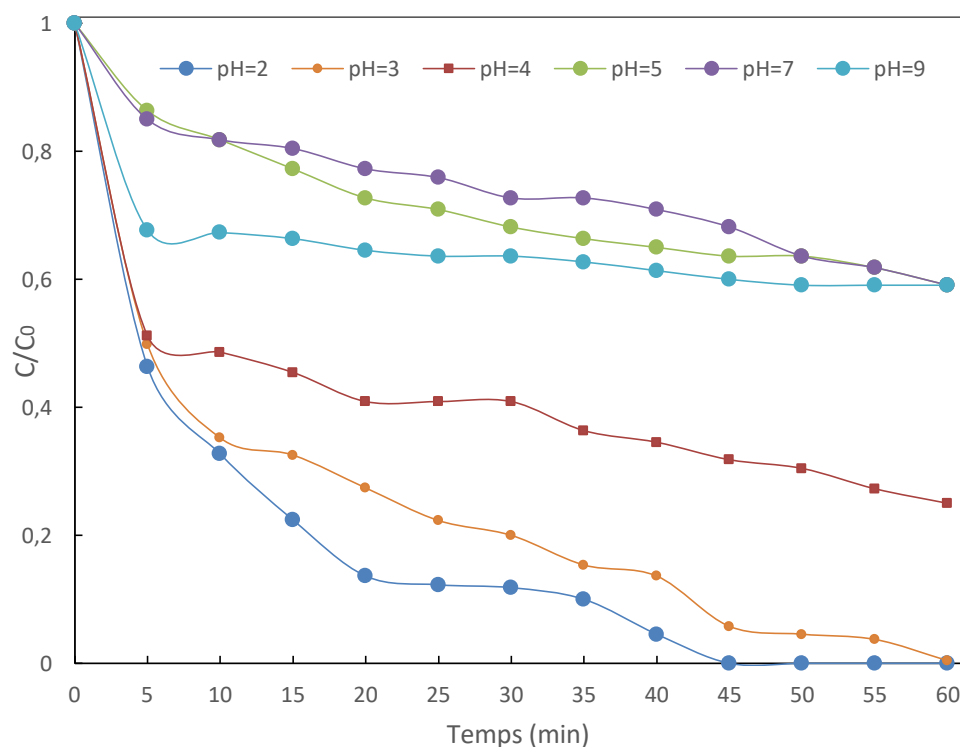


Figure III.8 : Effet du pH sur la cinétique d'élimination du RB par le système $Fe(II)/ S_2O_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[RB]_0 = 10$ mg/L, $[PS]_0 = 2$ mM, $[Fe(II)]_0 = 50$ μ M, pH=2-9 , Température: $20 \pm 1^\circ C$).

IV. Effet des additifs :

De nombreux composés organiques et inorganiques, largement utilisés dans l'industrie, sont rejetés dans les eaux usées, ce qui nécessite leur prise en compte dans les processus de traitement. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de différents tensioactifs, les acides ainsi que les composés minéraux sur la cinétique de dégradation du RB par le système $Fe(II)/ S_2O_8^{2-}$.

IV.1. Acide ascorbique :

Dans le procédé $Fe(II)/PS$, le radical sulfate ($SO_4^{\bullet -}$) est généré par l'activation du persulfate ($S_2O_8^{2-}$) par Fe^{2+} . Cependant, ce système présente des limitations telles qu'une

plage de pH étroite, principalement en raison de la formation de complexes de fer à pH supérieur à 4,0 et de la lente réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Améliorer l'efficacité de ce procédé nécessite de promouvoir le cycle Fe^{3+}/Fe^{2+} . Pour ce faire, des chercheurs ont introduit des réducteurs comme le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'acide ascorbique ou les acides humiques dans le système Fe^{2+}/PS (Yang Lei, 2015; Xiaodong Li, 2020; Zhuo-Yu, 2019). Ces composés augmentent le taux de contribution de Fe^{2+} et améliorent la dégradation des polluants organiques dans l'eau. Cependant, ces réducteurs peuvent également introduire des polluants supplémentaires, entraînant une pollution secondaire.

Les résultats présentés dans la figure III.9 montrent que la dégradation du RB diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide ascorbique (H_2A). En présence de 1, 10, et 20 mM d'acide ascorbique, le taux de dégradation du RB a diminué à 70%, 33%, et 21% respectivement. Cela suggère que l'acide ascorbique agit comme un inhibiteur de la dégradation dans notre étude. Cette inhibition peut être expliquée par la réduction des radicaux sulfates ($SO_4^{\cdot-}$) par réaction avec l'acide ascorbique (Yang, 2015).

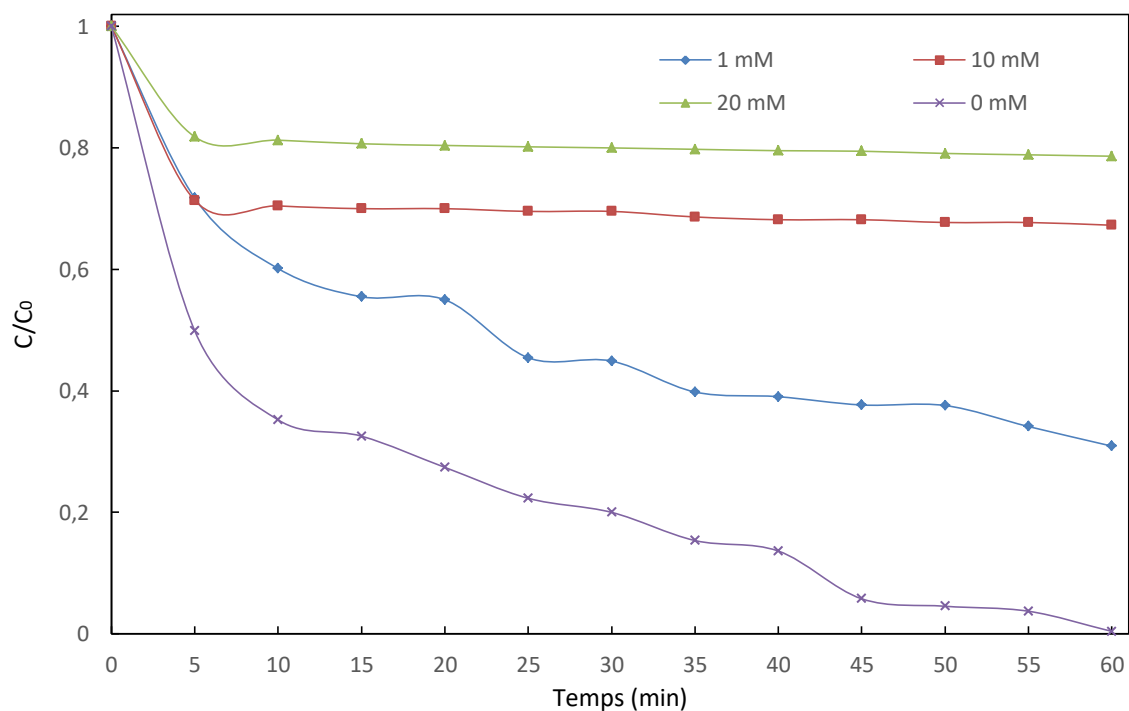


Figure III.9: Effet de l'acide ascorbique sur la cinétique de dégradation de RB par le système $Fe(II)/S_2O_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[RB]_0 = 10$ mg/L, $[PS]_0 = 2$ mM, $[Fe(II)]_0 = 50$ μ M, pH=3, Température: $20 \pm 1^\circ C$).

IV.2. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés chimiques dont la molécule comporte au moins un groupement hydrophile, qui assure la solubilité dans l'eau, et un groupement hydrophobe. Leur propriété caractéristique est de se concentrer aux interfaces (liquide-liquide, liquide-solide...) et de réduire les tensions superficielles. Les tensioactifs sont largement utilisés dans la vie quotidienne par le biais des détergents commerciaux et des produits cosmétiques. Ils ont aussi de nombreuses applications industrielles (Guy.1955).

L'effet de deux tensioactifs, le Polyéthylène glycol et Tween 80, sur la performance du système Fe(II)/persulfate a été examiné avec une concentration du polluant 10 mg/l, 2 mM de persulfate, 0.05mM de Fe(II) et pH=3. La figure III.10 montre que le taux de la dégradation du RB par le système Fe/PS en présence des 0.05 mM des tensioactifs a été légèrement diminué 75% après 60 minutes de traitement.

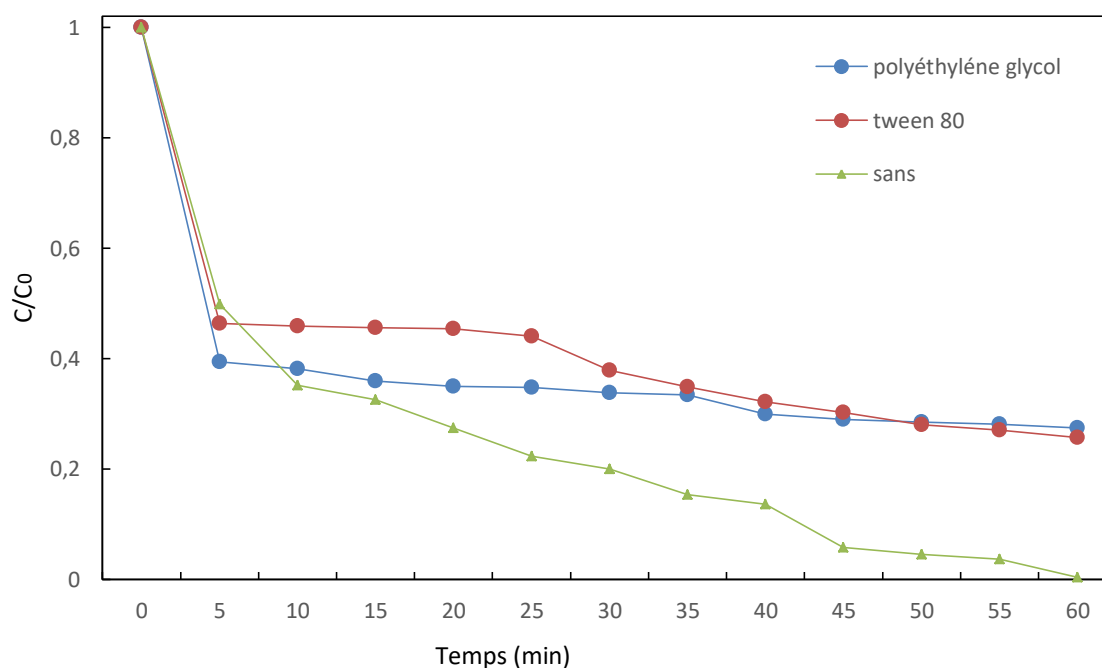


Figure III.10 : Effet des tensioactifs sur la cinétique de dégradation de RB par le système Fe(II)/ $S_2O_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[RB]_0 = 10$ mg/L, $[PS]_0 = 2$ mM, $[Fe(II)]_0 = 50$ μ M, pH=3 , Température: $20 \pm 1^\circ C$).

IV.3. Les additifs organiques

La performance du système a été évaluée en présence de plusieurs substances organiques, notamment l'acide acétique, l'acide benzoïque et le saccharose. La figure III.11 montre que la présence de 50 mM d'acide benzoïque et 10 mM d'acide acétique a eu un effet inhibiteur, réduisant le taux de dégradation de la Rhodamine B de 100 % à 78 % et 88 %, respectivement.

respectivement. De même, une réduction du taux de dégradation a été enregistrée en présence de 10 mM de saccharose.

L'acide benzoïque peut être efficacement oxydé par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et OH^{\bullet} ($4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Zhuo, 2019). Cette réduction indique que ces substances organiques peuvent concurrencer les molécules de RB pour réagir avec les radicaux libres, ce qui diminue l'efficacité du processus de dégradation radicalaire.

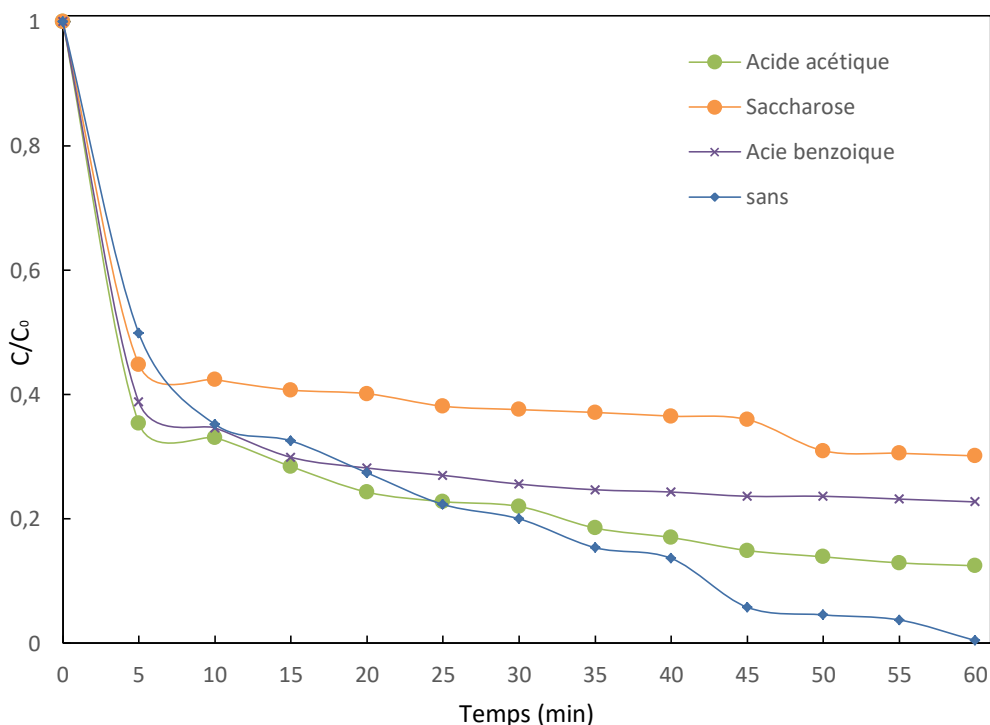


Figure III.11 : Effet des additifs organiques sur la dégradation du RB par le système $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

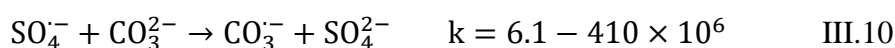
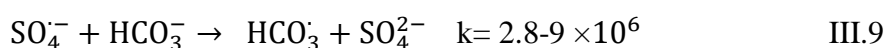
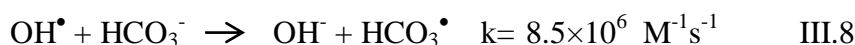
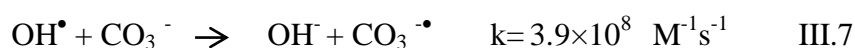
IV.3. Effet des additifs minéraux

L'étude de l'effet des composés minéraux sur le traitement des eaux usées et industrielles contaminées est cruciale pour optimiser l'efficacité des processus de traitement. Ces éléments peuvent agir comme catalyseurs ou réactifs, influençant ainsi les performances des procédés de traitement. Comprendre leur interaction avec les polluants permet d'améliorer les procédés de traitement et améliorer la qualité de l'eau traitée.

Pour évaluer l'influence des ions HCO_3^- , CO_3^- et les ions de chlorures, la solution a été traitée en présence de 10 mM de HCO_3^- et CO_3^- 50 mM pour les ions Cl^- . Les résultats présentés dans la figure III.12 indiquent une diminution du taux de dégradation, avec une

réduction de ~60 % pour les ions bicarbonates (HCO_3^-) et les ions carbonates (CO_3^{2-}) et de 40 % pour les ions chlorures.

L'effet inhibiteur de ces composés minéraux peut s'expliquer par le piégeage des radicaux hydroxyles et sulfate. D'une part par les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) qui agissent comme des pièges pour ces radicaux équation III.7-III.10 (Liao, 2001)(Jiachen, 2015).



D'autre part, les ions chlorure peuvent réagir avec les radicaux sulfate, formant ainsi des radicaux chlorure (Cl^\bullet) (Rao, 2014) (Miklos, 2018). Ces radicaux chlorure sont également moins réactifs plus sélectif que les radicaux sulfates et hydroxyle (Dong, 2018).

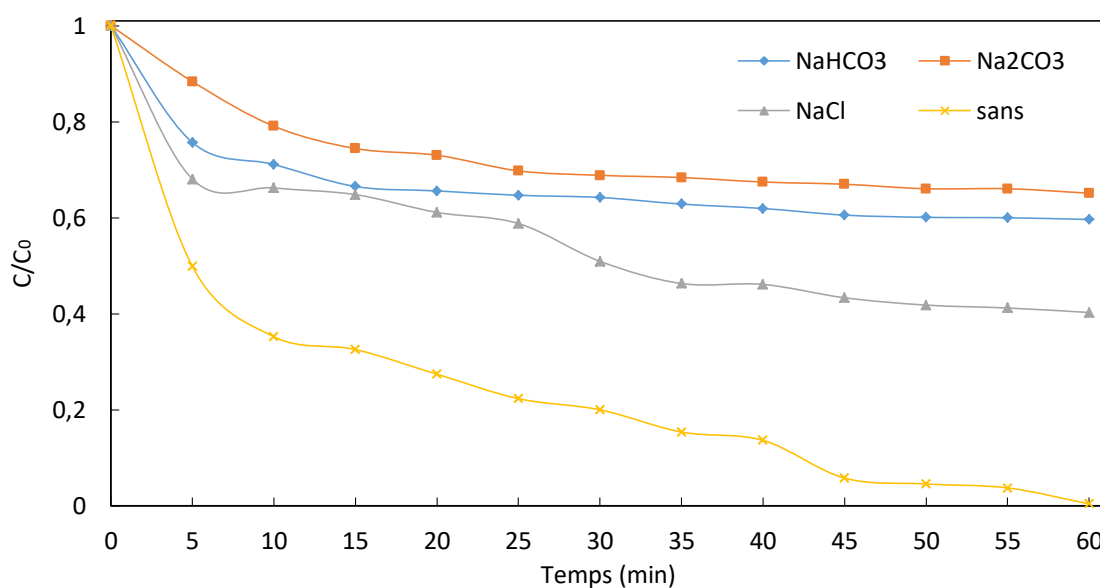
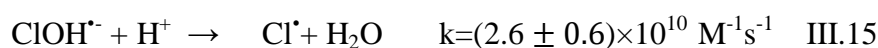
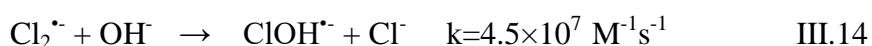
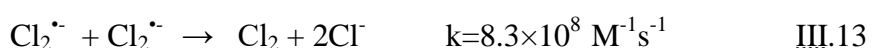
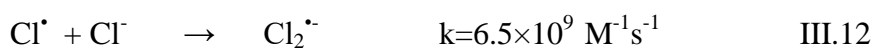
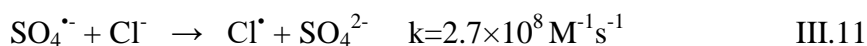


Figure III.12 : Effet des composés inorganiques sur la dégradation du RB par le système $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$, $\text{pH}=3$, Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

V. Effet des matrices naturelles :

La dégradation du RB a été étudiée dans différentes matrices naturelles, notamment de l'eau distillée, de l'eau de mer, de l'eau minérale et de l'eau de station d'épuration, en utilisant les mêmes conditions opératoires (pH =3, concentration de PS 2 mM, RB 10mg/L et Fe(II) de 50 μ M). Les résultats obtenus montrent l'ordre d'efficacité du procédé après 5 minutes de traitement comme suit:

Eau distillée (51 %) \approx eau de mer (46 %) > eau de station d'épuration (39 %) > eau minérale (32 %).

Cependant, le taux de dégradation pour les trois matrices étudiées devient identique \sim 40% après 60 minutes de traitement. Cela peut être expliqué par les interactions entre les différents composants des matrices naturelles, les espèces radicalaires et les intermédiaires formés lors des réactions.

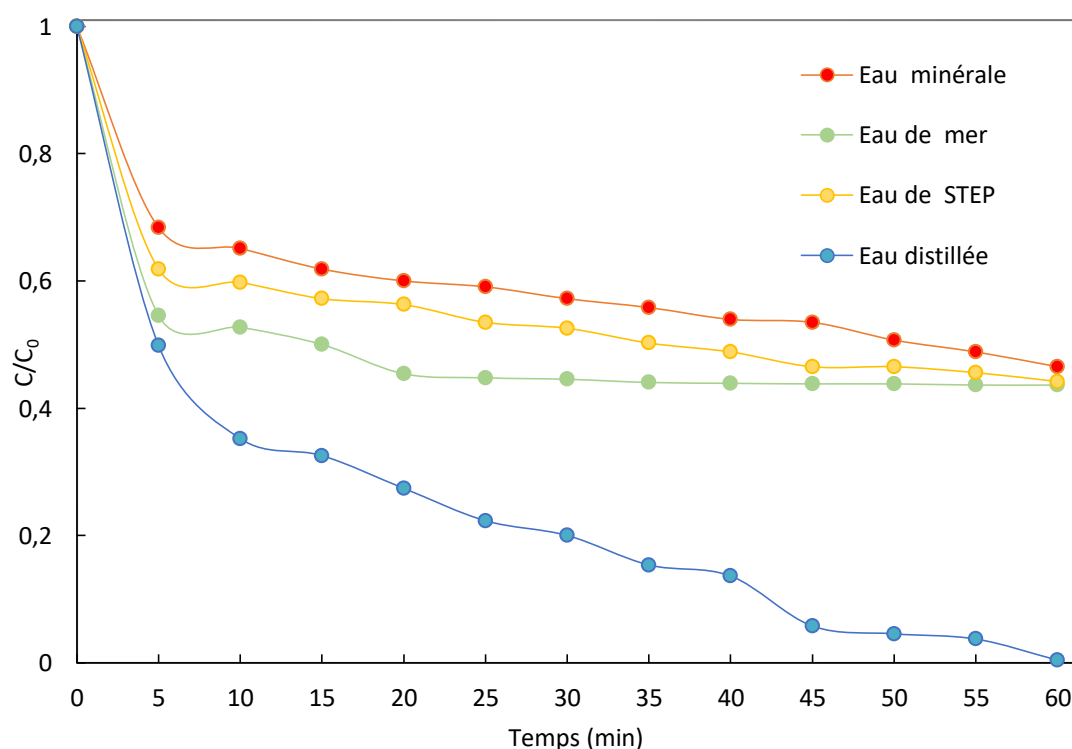


Figure III.13 : Effet des matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de RB par le système $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (conditions – volume : 250 mL, $[\text{RB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{PS}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$, pH=3 , Température: $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Conclusion :

Les résultats de cette étude expérimentale ont montré que la méthode $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est extrêmement efficace pour dégrader le colorant RB en milieu aqueux. L'action oxydante des radicaux sulfate et hydroxyle provoque la dégradation de ce colorant, permettant ainsi de détruire des polluants organiques persistants grâce à leur pouvoir oxydant élevé et leur réactivité. Les résultats obtenus indiquent que la concentration initiale en fer, persulfate et en colorant a un impact significatif sur l'efficacité de dégradation du RB. Les paramètres optimaux pour l'oxydation de RB sont une concentration de 10 mg/ pour le colorant, 2 mM pour le persulfate et de 50 μM pour le fer a pH=3. Une efficacité de dégradation d'environ 100 % du colorant a été obtenue après 60 minutes de traitement.

Les sels minéraux comme NaCl, NaHCO_3 et Na_2CO_3 ont inhibé la performance du procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Cependant, une légère inhibition a été observée avec les tensioactifs utilisés. Par ailleurs, parmi plusieurs additifs organiques étudiés, seul l'acide ascorbique a montré un impact très négatif sur l'efficacité du procédé. Le procédé a maintenu une efficacité élevée pour la dégradation du RB dans des matrices naturelles telles que l'eau minérale, l'eau de mer et l'eau de STEP

Références bibliographiques

Avom, J., Mbadcam, J., Matip, M., & Germain, P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2(2), 1–7. <https://doi.org/10.4314/ajst.v2i2.44663>, 2009.

Dong.W, Degradation of Ibuprofen by Thermally Activated Persulfate in Soil Systems. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.002>, 2018.

Fan.Y ,Yuefei.J, et al , Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 300: 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.058>,2015.

Furman. O.S, A.L. Teel, R.J. Watts, Mechanism of base activation of persulfate, *Environ. Sci. Technol.* 44 6423–6428, 2010.

Guy Thoumeli, *Les Tensio-actifs dans les eaux douces et marines*, éditions Ifremer, France,1995.

Hongb.W, Jiewen Dengb, Xiaohui .L, Jin.H, Yiqin.L,, Rapid and continuous degradation of diclofenac by Fe(II)-activated persulfate combined with bisulfite, University, Chengdu 611756, China, <https://doi.org/10.1016/j.sepp>, 2021.

Jiachen. M, Tao.L ,Xue. Z, Fuchun .J , Han. C, Effects of Fe(II)-activated persulfate/sodium percarbonate (PS/SPC) pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms

Liang. C, Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate Identification. *Ind Eng Chem Res* 48:5558–5562. <https://doi.org/10.1021/ie9002848>, 2009.

Miklos.D, Christian.R, et al, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment ,*Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>, 2018

Qianlinglin.Q, Guoxiang.L,Yi.D, Yaoyang.X, Removal of antibiotic resistant microbes by Fe(II)-activated persulfate oxidation,*journal of Hazardous Materiels*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat..122733>, 2020.

Raoa,Y,Liang Q.Haisong.Y, Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process <https://dx.doi.org/10.1016/j.jh>, 2013.

Stefansson. A, Iron III hydrolysis and solubility at 25 °C , *Environ.Technol.*41 6117-6123,2007

Shang, W., Dong, Z., Li, M., Song, X., Zhang, M., Jiang, C., & Feiyun, S. Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 361(July 2018), 1333–1344. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.139>, 2019.

Wang, J.Q. Lu, Xu, Q. Gong, J., Ding, B. Dan, P, Removal of acetaminophen in the Fe^{2+} /persulfate system: Kinetic model degradation pathways, Chem. Eng. J. 358 1091–1100,2019

Wentao.Sh, Zijun.,D, Mu.L, Xiulan.S, Degradation of diatrizoate in water byFe (II)activated persulfate oxidation <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej>, 2018.

Zhou.L, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M. Sleiman, C. Richard, Investigations of diatrizoate degradation by photo-activated persulfate, Chem. Eng. J. 311 28–36,2017.

.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de mémoire s'inscrit dans le cadre de traitement des eaux contaminées. Il a eu pour but d'étudier la dégradation du Rhodamine B (RB), qui est un colorant largement utilisé pour diverses applications industrielles et qui possède des effets cancérigènes et mutagènes, par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, et optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation du polluant.

Les résultats de cette étude ont montré que le radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) joue un rôle déterminant dans la dégradation du colorant. Une augmentation de la concentration de persulfate a conduit à une dégradation plus rapide et efficace, aboutissant à un taux de dégradation de 100% en seulement 10 minutes pour une concentration de 20 mM. De même, une augmentation de la concentration en Fe a amélioré l'efficacité de dégradation, avec un taux de dégradation de 100% en 30 minutes pour une concentration de 0.15 mM. L'efficacité de système a été diminuée avec l'augmentation de la concentration du colorant RB. Le pH de la solution a joué un rôle crucial, le procédé Fe(II)/Persulfate s'est révélé plus efficace pour la dégradation de la RB dans l'intervalle du pH 2-4. L'efficacité de la dégradation du RB a augmenté avec la température.

Certains additifs minéraux, NaCl, le NaHCO_3 et le Na_2CO_3 , ont altéré légèrement la performance du processus $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. De même, l'addition de l'acide acétique, l'acide benzoïque et le saccharose diminue le rendement de dégradation par environ 10 à 35%. Cependant, une légère inhibition a été observée avec les tensioactifs utilisés. De plus, parmi les différents additifs organiques examinés, seul l'acide ascorbique a démontré une influence très défavorable sur l'efficacité du processus, un taux de dégradation d'environ 80% en présence de 20 mM de l'acide ascorbique a été obtenu. Le procédé a maintenu une efficacité importante pour la dégradation du RB dans des matrices naturelles avec un ordre : eau de mer (46 %) > eau de station d'épuration (39 %) > eau minérale (32 %) après 5 minutes de traitement.

Les résultats obtenus démontrent l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des colorants des eaux résiduaires, caractérisé par un rendement important même en présence de matières organiques et minérales, ainsi que dans diverses matrices naturelles.