



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Dégradation d'un polluant organique par procédés combinés

Présenté par

- 1- BELKACEM Mohammed Amine
- 2- DERRAR Djamel Eddine

Soutenu le 07 / 07 / 2022 devant le jury composé de :

Président :	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	SLAMANI Samira	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	HACHEMI Chaimaa	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier chaleureusement **A. Addou**, Professeur à l'Université de Abdelhamid Ben Badis de Mostaganem pour sa précieuse aide, ses conseils et surtout, pour ses qualités personnelles qui servent la science et le travail.

Mes sincères remerciements à notre encadrante **Mme F.Abdelmalek**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ben Badis et Directrice du Laboratoire **STEVA** de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire. Nous lui sommes reconnaissants pour son aide précieuse, son soutien, sa disponibilité et son infinie patience.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, le président Monsieur le professeur **M.Ghelamallah** , et l' examinateurs **Mme S.Slamani** , qui nous font le grand honneur d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier la doctorante **Hachemi Chaimaa** qui nous a suivi tout au long de ce travail, pour ses conseils et ses encouragements exceptionnels. Nous remercions également la doctorante **Benkrifa Fatima Zohra** pour son soutien absolu.

Nous remercions également toute l'équipe STEVA et nos collègues, **Chaimae** et **Silouane**, pour leur soutien, et nous leur devons beaucoup pour leur contribution à la réussite de ce mémoire.

Enfin et surtout, on tient à remercier la femme au bon cœur, **Fatima**, technicienne du laboratoire **STEVA**, pour sa gentillesse et toute l'aide quelle nous a apporté.

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux. Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, mon père et ma mère

A mes chères sœurs

A tous mes proches

A tous mes chers amis et collègues de l'Université de Mostaganem.

À ABD EL MOUMEN, Yahia et Amine

Et tous les membres de la famille, Derrar et Henni

A toute ma promotion de 2ème année master de génie des procédés de l'environnement

Aussi je remercie mon collègue Belkacem Mohammed Amine qui s'est associé à moi pour la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux. Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

A ma chère maman

A mes chères sœurs et mon cher frère

A tous mes chers amis et collègues de l'Universités de Mostaganem

À Najib, Mohammed, Adel et Sid Ahmed.

A toute ma promotion de 2ème année master de génie des procédés de l'environnement

Aussi je remercie Derrar Djamel Eddine qui s'est associé à moi pour la réalisation de ce modeste travail.

Résumé :

Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques est lié à leur nature xénobiotique qui les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années.

La dépollution des rejets de colorants se fait par des procédés physiques, chimiques et biologiques, cependant, ils ne peuvent faire face aux molécules polluantes par rapport à leur stabilité. Ces difficultés ont conduit à l'émergence des POA basés sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives les radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ qui permettent la dégradation des micropolluants organiques. Récemment, les POA à base de radicaux sulfates ont connu beaucoup de succès dans le traitement de l'eau et des eaux usées et sont généralement préférés aux autres POA. Ceci est dû au fait que l'anion radical sulfaté a un potentiel redox élevé

Cette étude porte sur la dégradation photochimique d'un colorant anthraquinonique l'acide vert (AG25) qui a été choisi comme polluant modèle représentatif des polluants organiques.

Différents traitements ont été appliqués, la photolyse, la photochimie (Oxydant/UV) en modifiant certains paramètres : concentration initiale du colorant, de l'oxydant, le pH, la durée d'exposition aux UV. Le traitement oxydant/UV a donné pleine satisfaction, ce qui encourage à refaire les traitements en présence de réactifs capable de promouvoir la dégradation

ملخص:

ترتبط مشكلة تلوث المياه بالأصباغ الاصطناعية بطبيعتها الغريبة الحيوية مما يجعلها ثابتة في البيئة ومقاومة للتدهور في البيئة الطبيعية حيث يمكنها البقاء لسنوات.

تتم إزالة التلوث من تصريفات الصبغة عن طريق العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية ، ومع ذلك ، فإنها لا تستطيع التعامل مع الجزيئات الملوثة فيما يتعلق باستقرارها. أدت هذه الصعوبات إلى ظهور AOPs على أساس إنتاج أنواع مؤكسدة تفاعلية وغير انتقائية ، جذور الهيدروكسيل $\bullet\text{OH}$. التي تسمح بتدهور الملوثات العضوية الدقيقة. في الآونة الأخيرة ، كانت توكيلات العمل المستندة إلى جذور الكبريتات ناجحة جداً في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي وتفضل عموماً على الوكالات الأخرى. هذا لأن الأنيون الجذري الكبريت لديه إمكانات عالية للأكسدة والاختزال تركز هذه الدراسة على التحلل الكيميائي الضوئي لحمض صبغة الأنثراكينون الأخضر (AG25) والذي تم اختياره كنموذج ملوث ممثل عن الملوثات العضوية.

تم تطبيق معالجات مختلفة ، التحلل الضوئي ، الكيمياء الضوئية (المؤكسد / الأشعة فوق البنفسجية) عن طريق تعديل معايير معينة: التركيز الأولي للصبغة ، المؤكسد ، الرقم الهيدروجيني ، مدة التعرض للأشعة فوق البنفسجية. أعطت المعالجة المؤكسدة / بالأشعة فوق البنفسجية الرضا الكامل ، مما يشجع على إعادة العلاجات في وجود الكواشف القادرة على تعزيز التحلل.

Abstract:

The problem of water contamination by synthetic dyes is related to their xenobiotic nature which makes them persistent in the environment and refractory to degradation in the natural environment where they can stay for years.

The depollution of dye discharges is done by physical, chemical and biological processes, however, they can not cope with the polluting molecules in relation to their stability. These difficulties have led to the emergence of AOPs based on the production of non-selective oxidizing reactive species the hydroxyl radicals. $\bullet\text{OH}$ that allow the degradation of organic micropollutants. Recently, sulfate radical-based AOPs have been very successful in water and wastewater treatment and are generally preferred to other AOPs. This is due to the fact that the sulfate radical anion has a high redox potential

This study focuses on the photochemical degradation of an anthraquinone dye, green acid (AG25), which was chosen as a model pollutant representative of organic pollutants.

Different treatments were applied, photolysis, photochemistry (Oxidant/UV) by modifying some parameters: initial concentration of the dye, of the oxidant, the pH, the duration of exposure to UV. The oxidant/UV treatment gave full satisfaction, which encourages to redo the treatments in the presence of reagents able to promote the degradation

SOMMAIRE

Introduction Générale	2
I Problématique de la pollution ² des eaux par les colorants	4
I.1 Introduction	4
I.2 Les dangers évidents	5
I.2.1 Couleur, turbidité, odeur :	5
I.2.2 Eutrophisation	5
I.2.3 Sous-oxygénation	5
I.3 Les dangers à long terme	5
I.3.1 Persistance	5
I.3.2 Bio-accumulation	6
I.3.3 Effet cancérigène	6
I.4 Méthodes de traitement des eaux	7
I.4.1 Traitements conventionnels des effluents textiles	7
I.4.2 Procédés d'oxydation avancée	8
<i>Comment choisir un POA [15] ?</i>	13
I.5 <i>Procédés photochimiques d'oxydation avancée [15]</i>	13
I.6 Oxydation au persulfate : radicaux hydroxyles et sulfates [20,21]	15
I.6.1 Introduction	15
I.6.2 Les radicaux sulfates	16
I.6.3 Mode de réaction avec les radicaux sulfates (SO ₄ [•]) [24] :	17
I.6.4 Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates [24]	17
I.7 Produits chimiques utilisés	22
I.7.1 Polluants modèle : colorant acide vert 25 (AG 25)	22
I.8 Caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié	23
I.8.1 Propriétés physiques et chimiques du persulfate	24
I.9 Méthode d'analyse : spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	24
I.9.1 Courbe d'étalonnage	25
I.9.2 Calcul du taux d'élimination de l'AG25	25
I.9.3 Initiation à l'étude de la cinétique de la réaction avec les radicaux	25

I.10	Mesure du pH :	26
I.11	Dispositif et Procédure expérimentale	26
I.11.1	Dispositif expérimental	26
I.11.2	Lampe UV	26
I.12	Procédure expérimentale	27
II	Résultats et discussion	Error! Bookmark not defined.
II.1	Dégradation de l'AG25 sous différents systèmes	30
II.2	Effet de la concentration initiale de l'AG25	31
II.3	Effet de la concentration en persulfate avec et sans irradiation UV :	32
II.4	Effet du pH initial de la solution	34
II.5	Étude cinétique de la décoloration de l'AG25 traité par le système PS/UV	35
	Conclusion Générale.....	39

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile [8].	6
Figure I.2 : Les procédés d'oxydation avancée.	9
Figure I.3 :Schéma réactionnel de la photolyse par radiation UV.	13
Figure I.4 : Méthodes d'activation du persulfate	16
Figure I.5 : Exemples de quelques structures de colorants.	19
Figure II.1 : Structure chimique de colorant acide vert 25.	22
Figure II.2 : Colorant acide vert 25.	23
Figure II.3 : Structure moléculaire du potassium persulfate.	24
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du AG25.	25
Figure II.5 : Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV.	26
Figure II.6 : Spectre électromagnétique et spectre de la lampe UV	27
Figure III.1 : Cinétique de décoloration de l'AG25 avec obscurité/PS, photolyse, photolyse/PS (conditions : volume-50 ml, concentration initiale de l'AG25 : 75 μM , concentration initiale en PS : 1,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH naturel).	30
Figure III.2 :Effet de la concentration initiale de l'AG25, système PS/UV, (Conditions : [Ag25] : (37,5 μM), (75 μM) et (150 μM), [PS] : 1,5 $\text{g} \text{L}^{-1}$, volume-50 ml, pH ~ naturel).	31
Figure III.3 : Effet de concentration du PPS à l'obscurité, (Conditions opératoires : [Ag25] : 75 $\mu\text{mol/l}$, [PPS] : 0.5-3 $\text{g} \text{L}^{-1}$, volume de la solution : 50ml, pH ~ naturel).	32
Figure III.4 :Effet de concentration du PPS sous UV, (Conditions opératoires : [Ag25] : 75 $\mu\text{mol/l}$, [PPS] : 0.5-3 $\text{g} \text{L}^{-1}$, volume de la solution : 50ml, pH ~ naturel).	33
Figure III.5 : Effet du pH initial sur la cinétique d'élimination de l'AG25 par le procédé UV/PS (conditions: volume-50 ml, concentration initiale de l'AG25 : 75 $\mu\text{mol/l}$, concentration initiale de PS : 1,5 g/l , pH 2-10	34
Figure III.6 : Cinétique de réaction de pseudo-premier-ordre	36
Figure III.7 :Cinétique de réaction de pseudo-second-ordre	36
Figure III.8 : Cinétique de décoloration de l'AG25 de (a) zéro-, (b) pseudo-premier- et (c) pseudo-second-ordre : traitement par PS/UV (conditions ; [AG25] = 75 μM ; [PS] = 1,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	37

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [9].

Tableau I.2 : Les principaux procédés d'oxydation avancée.

Tableau I.3 : La faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO).

Tableau I.4 : Exemples de couples redox associés à leur potentiel

Tableau I.5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques

Liste des abréviations

AG25	Acide vert 25
ISCO	In Situ Chemical Oxidation
Abs	Absorbance
UV	ultraviolet
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PS	persulfate
EHN	électrode normale d'hydrogène
Vis	Visible
SO ₄ ^{•-}	Le radical sulfate
STEVA	laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation
TiO ₂	dioxyde de titane
•OH	radicaux hydroxyles
e ⁻	électron
C	Concentration au temps t (μmol/L)
C ₀	Concentration initiale (μmol/L)
R ²	Coefficient de corrélation

Introduction générale

Introduction Générale

La croissance démographique, économique rapides et l'industrialisation donnent lieu à des problèmes de santé publique à cause des rejets de contaminants organiques toxiques comme les pesticides, les antibiotiques, les colorants et les produits pharmaceutiques. Les polluants organiques ont attiré beaucoup d'attention récemment, en raison de la toxicité élevée et de leur caractère non biodégradable. Les colorants textiles comptent parmi les groupes de composés organiques qui représentent un danger environnemental croissant.

On distingue les colorants naturels et les colorants de synthèse ayant progressivement supplanté les colorants naturels. Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques est lié à leur nature xénobiotique des colorants qui les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années.

La dépollution des rejets de colorants se fait par des procédés physiques, chimiques et biologiques, cependant, ils ne peuvent faire face aux molécules polluantes par rapport à leur stabilité. Ces difficultés ont conduit à l'émergence des POA basés sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives les radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ qui permettent la dégradation des micropolluants organiques. Récemment, les POA à base de radicaux sulfates ont connu beaucoup de succès dans le traitement de l'eau et des eaux usées et sont généralement préférés aux autres POA. Ceci est dû au fait que l'anion radical sulfaté a un potentiel redox plus élevé ($E^0 = 2,5-3,1 \text{ V /ENH}$ par rapport à $\bullet\text{OH}$, $1,9-2,7 \text{ V/ENH}$). C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude dont l'objectif est de montrer l'intérêt d'un traitement photochimique sur la dégradation d'un colorant anthraquinonique Acide vert 25 (AG25).

Ce mémoire est composé d'une introduction et de trois chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur la pollution des eaux, les colorants, l'oxydation par les radicaux.
- Le deuxième chapitre présente le matériel et toutes les méthodes et procédures expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre mentionne les résultats obtenus et leur discussion

Une conclusion générale qui englobe l'ensemble des résultats de cette étude et des références terminent ce mémoire.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I Problématique de la pollution des eaux par les colorants

I.1 Introduction

La croissance économique rapide et l'industrialisation continuent d'entraîner une contamination de l'environnement et de graves problèmes dans le monde entier.

Le développement continu des industries et de l'agriculture a entraîné une augmentation des rejets de contaminants organiques toxiques comme les pesticides, les antibiotiques, les colorants et les produits pharmaceutiques. Les polluants organiques ont attiré beaucoup d'attention récemment [1,2]. En raison de la toxicité élevée et caractéristiques non biodégradables de ces polluants. Les méthodes traditionnelles de traitement biologique ne sont pas efficaces car ils ne peuvent pas détruire leurs structures complexes et stables. [3]. De plus, certains procédés physiques (p. ex., filtration, flottation) ou chimiques (p. ex., coagulation chimique) et l'électrochimie) ont été également critiqués pour la production élevée de pollution secondaire. Il est donc nécessaire de rechercher des solutions alternatives, en proposant des stratégies de dégradation de ces déchets dangereux avant leur rejet dans les milieux aquatiques.

Les colorants textiles comptent parmi les groupes de composés organiques qui représentent un danger environnemental croissant. Au cours des différentes étapes du procédé de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer et se retrouvent dans les rejets.

Le rejet de très petites quantités de colorants est esthétiquement déplaisant, entrave la pénétration de la lumière, affecte la solubilité des gaz endommageant la qualité de la vie aquatique et peut être toxique pour les processus de traitement basés sur les microorganismes.

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques est lié à leur nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années [4].

Pourquoi un déchet textile est-il dangereux [5] ?

I.2 Les dangers évidents

I.2.1 Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Willmott *et al.* (1998) [6] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.2.2 Eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux constituent des substances nutritives pour les micro-organismes. Introduits en quantité importante, ils provoquent une prolifération anarchique d'algues dans les rivières et les eaux stagnantes qui se traduit par un appauvrissement en oxygène du fait de l'inhibition de la photosynthèse en profondeur.

I.2.3 Sous-oxygénation

La consommation massive d'oxygène par les bactéries aérobies lors de l'apport de charges importantes de matière organique entraîne des problèmes de sous-oxygénation du milieu aquatique conduisant à la mort par asphyxie de la faune aquatique [7].

I.3 Les dangers à long terme

I.3.1 Persistance

En raison de leur usage spécifique, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères de stabilité qui en font des composés réfractaires aux dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

I.3.2 Bio-accumulation

L'enrichissement successif en polluants toxiques non dégradables d'un membre de la chaîne alimentaire à un autre par bio-accumulation entraîne une augmentation des concentrations en polluants jusqu'à des valeurs particulièrement élevées, voire dangereuses chez le dernier consommateur.

I.3.3 Effet cancérigène

Les colorants peuvent se décomposer en d'autres xénobiotiques plus toxiques sous l'action des microorganismes.

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation.

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter.

La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières (Figure I.1). La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau (200 L•kg⁻¹ en moyenne).

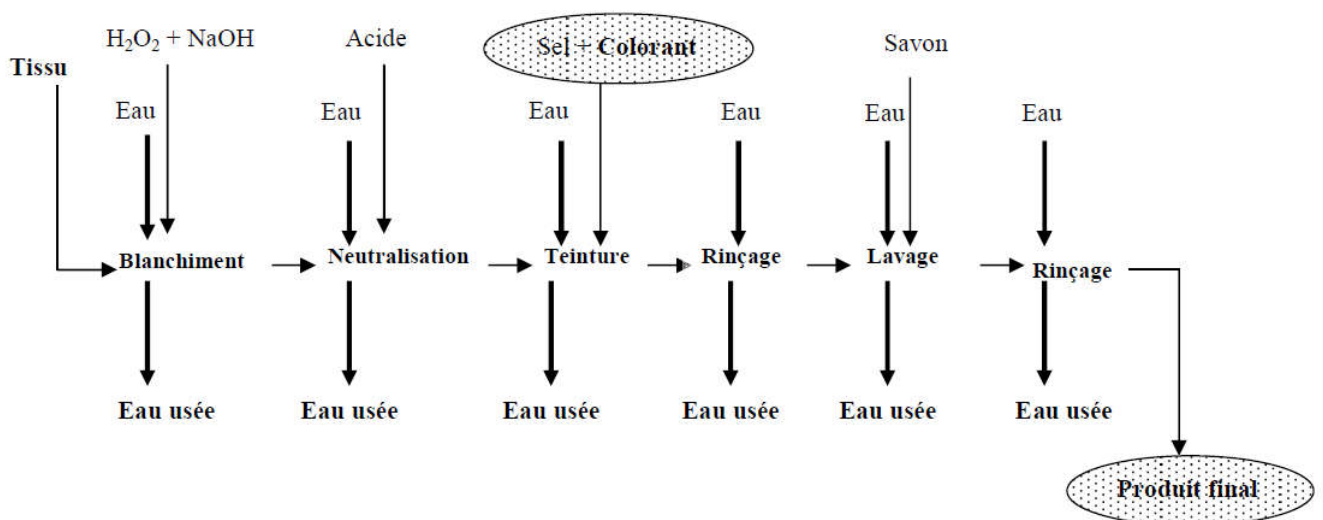


Figure I.1 Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile [8].

I.4 Méthodes de traitement des eaux

I.4.1 Traitements conventionnels des effluents textiles

La dépollution des rejets de colorants se fait par des procédés physiques et chimiques, le tableau (I.1) résume les types d'application et leurs principaux avantages et inconvénients.

Tableau I.1 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [9].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation- Floculation	Alun :Al(OH) ₃	Équipement simple relativement rapide	Formation de boues
	Ca(OH) ₂	Réduction significative de la	Adjonction obligatoire de produits chimiques
	FeCl ₃	DCO	Fonctionnement onéreux
	Polyelectrolytes		Coagulants non réutilisables
Filtration sur Membranes	Osmose inverse	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques	Investissement important
	Nano filtration	Faible consommation	Sélectif
	Microfiltration	énergétique	Encrassement rapide des membranes par colmatage
	Ultrafiltration	Réduction de la couleur Traitement de grands volumes	Pré et post- traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé	Réduction efficace de la couleur	Investissements et coûts de fonctionnement élevés
	Silice	Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Lent et limité en volume Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible)
			Sélectif Formation de boues

	Ozone	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Efficacité limitée pour certains colorants Sous - produits d'oxydation inconnus
Oxydation chimique	Réactif de Fenton	Opération simple Oxydant puissant Décoloration rapide et efficace	Coûts élevés Sous-produits d'oxydation inconnus
	Chloration		Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanes cancérogènes)
Réduction – chimique	Chlorure d'étain Hydrosulfite de sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques (toxiques) Dégradation incomplète

Ces techniques [10] ont été utilisées pour l'élimination de colorants présents dans les eaux usées, on y retrouve la coagulation floculation, traitement chimique, oxydation, adsorption et dégradation photocatalytique. L'adsorption est une technique simple, de faible coût mais ce processus ne fait que transférer les polluants d'une phase à une autre [11]. Des études récentes révèlent l'émergence de méthodes mises en œuvre pour l'élimination des colorants, le procédé d'oxydation avancée (POA) est appliqué favorablement à détruire les contaminants résistants.

I.4.2 Procédés d'oxydation avancée

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [12].

Ces difficultés [13] ont conduit à l'émergence des POA (tableau I.2) basés sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives – les radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ qui permettent la dégradation des micropolluants organiques.

Les principaux POA sont représentés dans la (figure I.2.)

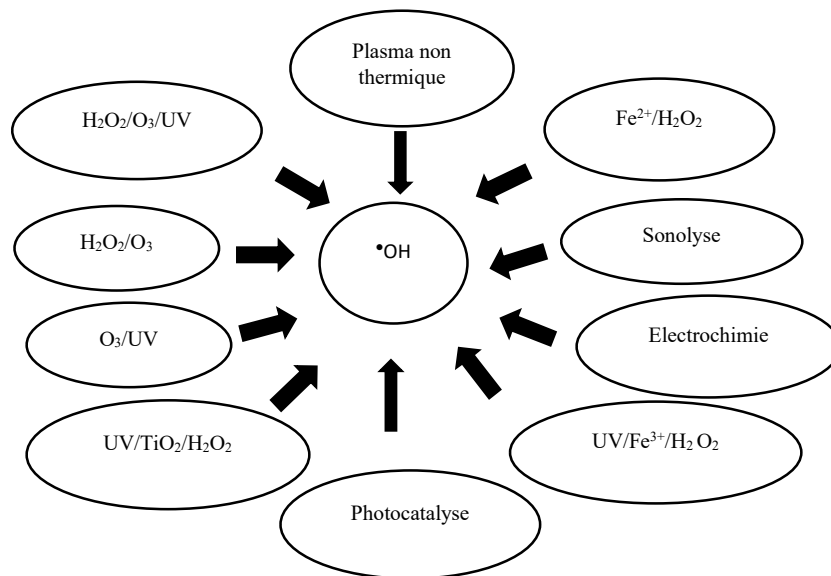


Figure I.2. Les procédés d'oxydation avancée.

L'objectif recherché n'est pas forcément la minéralisation complète des composés réfractaires. Il peut s'agir en effet de faciliter la dégradation biologique en prétraitant les effluents. Les matières organiques sont d'abord oxydées chimiquement jusqu'à ce que des produits intermédiaires biodégradables se forment.

Si on veut obtenir une oxydation totale et une minéralisation plus complète des polluants organiques, on peut compléter le processus oxydatif par une activation catalytique et/ou photochimique. La minéralisation permet alors de transformer les substances réfractaires en produits inorganiques, en eau et en dioxyde de [14].

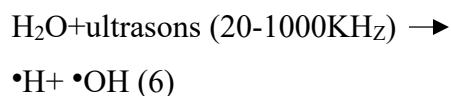
Tableau I.2 : Les principaux procédés d'oxydation avancée.

Procédé	Réaction	Commentaire
Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH} \cdot (1)$	Les OH sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou Fenton – like)
Peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \bullet\text{OH} (2)$	Les OH sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la réactivité des OH ; ce système, comme l'ozonation , dépend de nombreux paramètres (pH , température , réactions parasites consommant les radicaux , type de polluant)
Photolyse de H_2O_2 : UV/ H_2O_2	$\begin{aligned} & h\nu \\ \text{H}_2\text{O}_2 & \rightarrow 2 \bullet\text{OH} (3) \end{aligned}$	L' absorption de photons ($\lambda < 330$ nm) induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former des OH ; l'avantage du procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion
Photolyse de l'ozone : UV/ O_3	$\begin{aligned} & h\nu \\ \text{O}_3 & \rightarrow \text{O}^1 (\text{D}) + \text{O}_2 (4) \\ \text{O}^1 (\text{D}) + \text{H}_2\text{O} & \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (5) \end{aligned}$	l'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm ; sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 , qui initialise sa décomposition en OH , lesquels sont moins sélectifs

Photocatalyse hétérogène

que O₃, ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO ; l'efficacité de procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées, et reste coûteux. Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur ou photocatalyseur (ex. TiO₂) ; il y a alors photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur ; ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices.

Sonochimie



Les OH sont produits dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20 \text{ kHz}$)

Photo-peroxonation :

O₃ / H₂O₂ / UV

L'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H₂O₂ et de l'ozone ; H₂O₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre ; le coefficient d'absorption molaire de l'ozone (254 nm, 3 600 L mol⁻¹ cm⁻¹) étant beaucoup plus élevé que celui de H₂O₂ (254 nm, 18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹), ce système permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système

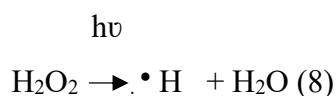
Radiolyse



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Des espèces HO et H sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter ; la rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ou du phénomène d'ionisation

Photolyse UV-V de l'eau :

UV / H_2O 

L'eau absorbe la lumière ($\lambda < 190\text{nm}$) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm ; l'ultraviolet du vide (UV - V) est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'onde utilisée pour la photolyse de l'eau (nécessité d'avoir le vide, ce qui permet de travailler dans cette région du spectre optique).

Photo-fenton

L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction classique de Fenton ; ceci s'explique par le recyclage du Fe (II) et par une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe (III).

Sono-photocatalyse

Ce système combine plusieurs procédés ; par exemple, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des OH.

Comment choisir un POA [15] ?

Il est évident que le choix du procédé approprié doit prendre en compte non seulement les caractéristiques de l'eau à traiter (concentration des substances, complexité de la matrice eau, pH, etc.) mais également l'aspect économique.

Les POA sont généralement recommandés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (exprimé en demande chimique en oxygène, DCO < 5 g.L⁻¹) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse (tableau I.3) [15]. C'est la raison pour laquelle les POA pourraient trouver des applications dans le traitement des eaux résiduaires industrielles et domestiques. D'un point de vue général, les POA sont également très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agroalimentaires, etc.). [16].

Table I.3 : La faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO).

DCO (en g L ⁻¹)	0 – 5	20 – 200	200 – 300
Procédé d'oxydation efficace	POA	Oxydation humide	Incineration

I.5 Procédés photochimiques d'oxydation avancée [15]

La dégradation oxydative des polluants résistants à l'oxydation avec différents réactifs chimiques pourrait être menée par activation photolytique. La radiation UV a une double action, d'une part sur les molécules organiques qui seront photolysées et, d'autre part, surtout sur les agents oxydants (O₃, H₂O₂, persulfate...) en générant des •OH (figure I.3).

La photolyse directe des polluants organiques dans l'eau est stimulée par la radiation de λ 290-400 nm. Cependant, la radiation UV seule n'arrive pas à assurer une dégradation efficace des polluants, mais en la combinant à un oxydant fort les résultats sont nettement améliorés. La photolyse combinée devient en effet très intéressante.

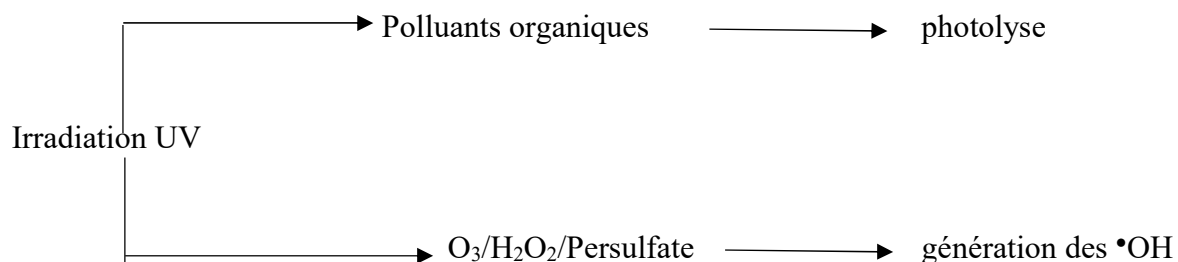


Figure I.3 Schéma réactionnel de la photolyse par radiation UV.

Le radical hydroxyle est une espèce radicalaire générée in situ qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I.4).

Table I.4 : Exemples de couples redox associés à leur potentiel

Couple redox	Potentiel(V/ENH)
$\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	2,80
O_3/O_2	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,68
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	1,57
HClO/Cl^-	1,45
Cl_2/Cl^-	1,36
Br_2/Br^-	1,09
I_2/I^-	0,54

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont répartis en quatre catégories :

- 1- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂),
- 2- POA basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV),
- 3- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, électro-Fenton),
- 4- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO₂/UV) : photocatalyse.

D'autres procédés peuvent également être classés parmi les POA, comme par exemple la sonolyse ou la radiolyse.

L'oxydation chimique par le persulfate est également un POA récemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques [17,18]. Ce procédé se base sur la génération directe des radicaux sulfates (SO₄^{•-}), qui à leur tour peuvent générer des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) [19].

Dans ce mémoire, on s'intéressera plus particulièrement à l'oxydation chimique par le persulfate. En effet, ces procédés ont montré leur efficacité dans la dégradation de contaminants organiques, et se révèlent être des alternatives prometteuses.

I.6 Oxydation au persulfate : radicaux hydroxyles et sulfates [20,21]

I.6.1 Introduction

La croissance économique rapide et l'industrialisation continuent d'entraîner une contamination omniprésente de l'environnement et de graves problèmes dans le monde entier. Il a été démontré qu'un certain nombre de technologies protègent la santé humaine, maintiennent l'équilibre écologique et améliorent la durabilité. Les procédés avancés d'oxydation (POA), basés sur des réactions radicalaires, ont été les méthodes de développement les plus importantes au cours des dernières décennies et impliquent la dégradation des contaminants avec des espèces de radicaux réactifs. Les POA à base de radicaux sulfatés ont connu beaucoup de succès dans le traitement de l'eau et des eaux usées et sont généralement préférés aux autres POA. Ceci est dû au fait que l'anion radical sulfaté a un potentiel redox plus élevé ($E^0 = 2,5-3,1$ V /ENH par rapport à $1,9-2,7$ V/ENH pour $\bullet\text{OH}$), une demi-vie plus longue (30–40 μs contre 20 ns pour $\bullet\text{OH}$) et une sélectivité élevée pour les composés riches en électrons. De plus, les radicaux sulfatés sont plus stables et diffusés pour entrer en contact avec les polluants et réagir facilement avec les composés organiques, ce qui entraîne une dégradation complète ou partielle des polluants.

Les sources classiques de production de radicaux sulfatés sont le persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) et le peroxymonosulfate (HSO_5) avec des structures symétriques et asymétriques, respectivement. Parmi les trois sels de persulfate de sodium, de potassium et d'ammoniac, le sel de persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à haute solubilité dans l'eau est le sel le plus classique pour la dégradation in situ des polluants. Pendant ce temps, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est également utilisé avec un prix inférieur malgré sa solubilité dans l'eau beaucoup plus faible, mais est adéquate pour les concentrations souhaitées. La forme saline du peroxymonosulfate sous forme de peroxymonosulfate de potassium, qui est aussi appelé Oxone (2KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4) a une bonne applicabilité potentielle en raison de sa solubilité élevée dans l'eau et on le manipule sans danger.

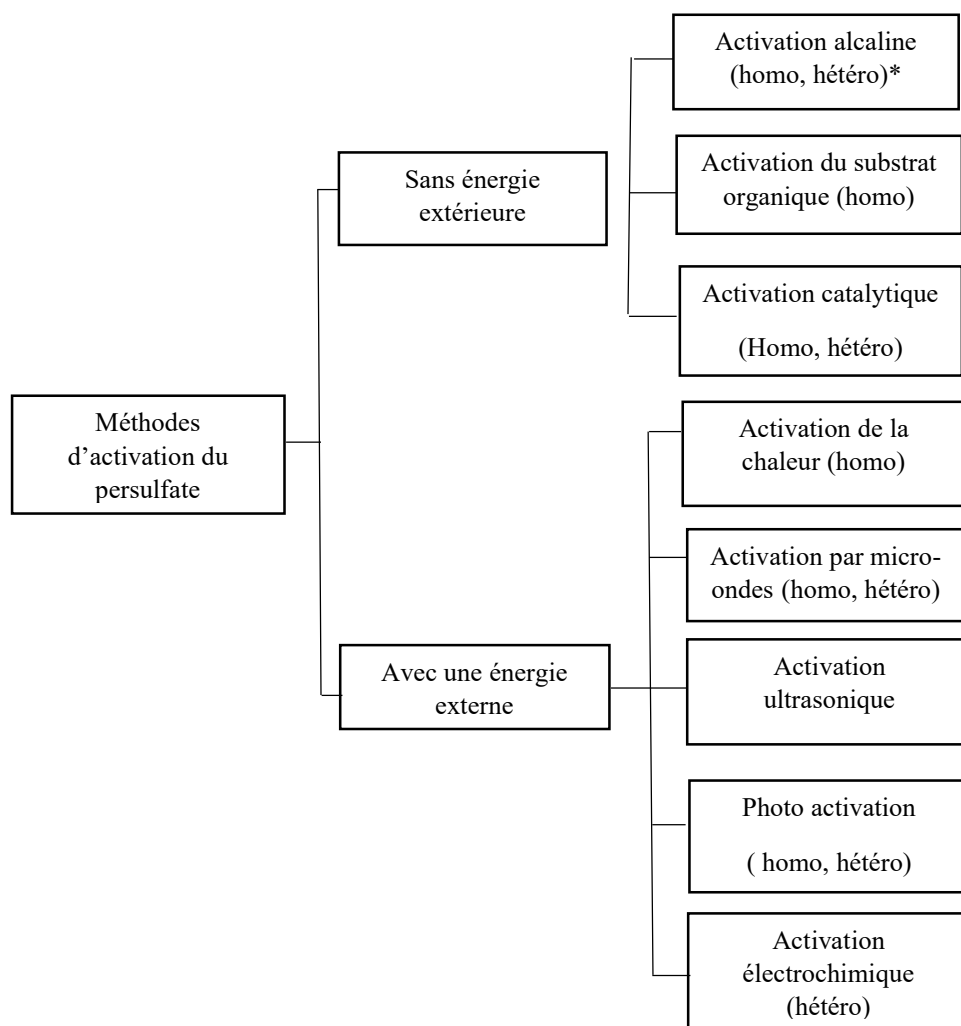


Figure I.4 Méthodes d'activation du persulfate

I.6.2 Les radicaux sulfates

I.6.2.1 Description

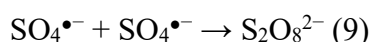
Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un oxydant puissant qui peut oxyder potentiellement plusieurs contaminants des eaux. Son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces

les plus oxydantes, avec un potentiel d'oxydation proche de celui du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$. Huie et al. ont déterminé le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$ à 2,41 V [22] alors que Liang et al. donne une valeur de 2,6 V [23].

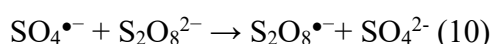
I.6.2.2 Stabilité et réactivité [23]

Il a été rapporté qu'en absence de soluté la diminution de la concentration du radical sulfate est décrite par les réactions suivantes :

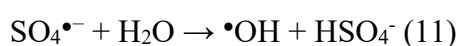
(1) Réaction biomoléculaire:



(2) Réaction avec l'ion persulfate



(3) Réaction avec l'eau

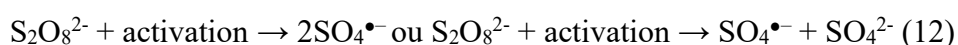


C'est pour cette raison que lorsque les concentrations en persulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation se produit par consommation des radicaux actifs et formation des anions sulfates (Eq.9). En outre, dans le cas où les persulfates sont couplés à la photocatalyse hétérogène, les anions sulfates formés s'adsorbent à la surface de TiO_2 empêchant ainsi l'adsorption des polluants.

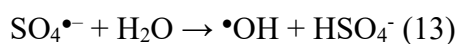
I.6.3 Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) [24] :

Quand le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous :

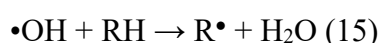
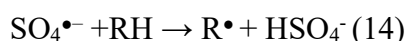
1) Initiation



2) Propagation



3) Terminaison



I.6.4 Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates [24]

I.6.4.1 Sélectivité

Comme le radical $\bullet\text{OH}$, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est une espèce hautement réactive avec un temps de vie très court, qui lui permet d'oxyder une large gamme des composés organiques. Néanmoins,

le radical hydroxyle est un oxydant non spécifique qui réagit avec la plupart des composés organiques et des contaminants chlorés, alors que le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature du substituant. Le radical sulfate est une espèce électrophile ; les groupements fonctionnels du cycle aromatique vont influencer sa réactivité. Si des groupements électro-attracteurs (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$) sont présents, ils appauvrissent la densité d'électrons, la vitesse de réaction du radical sulfate va diminuer, alors qu'en présence des donneurs d'électrons (OH , OR , NH_2) la réactivité des radicaux sulfates augmente.

I.6.4.2 Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ préfère arracher un électron aux molécules organiques pour former des radicaux cations, alors que le radical $\bullet\text{OH}$ préfère l'abstraction d'hydrogène ou l'addition sur une double liaison.

Colorants : définition et structures [25]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (tableau I.5), la molécule colorante étant le chromogène (Figure I.4).

Tableau I.5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques

Groupements chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amine primaire (Amino $-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}=\text{OH}$)	Amine secondaire (Méthylamino- NHCH_3)
Carbonyl ($>\text{C}=\text{O}$)	Amine tertiaire (Diméthylamino $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Thiocarbonyle ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine ($-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CR}=\text{}$)	NH_3 , $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{SO}_3\text{H}$ est aussi un groupement solubilisant)
Azométhine ($-\text{CH}=\text{NH}$)	Iodi (I^-)
Azométhine N substitué ($-\text{CH}=\text{N}-$)	Bromo(Br^-)
Azoxy ($-\text{N}=\text{N}$ OU $=\text{N}$, $\text{N}=\text{}$)	Chloro (Cl^-)

O O

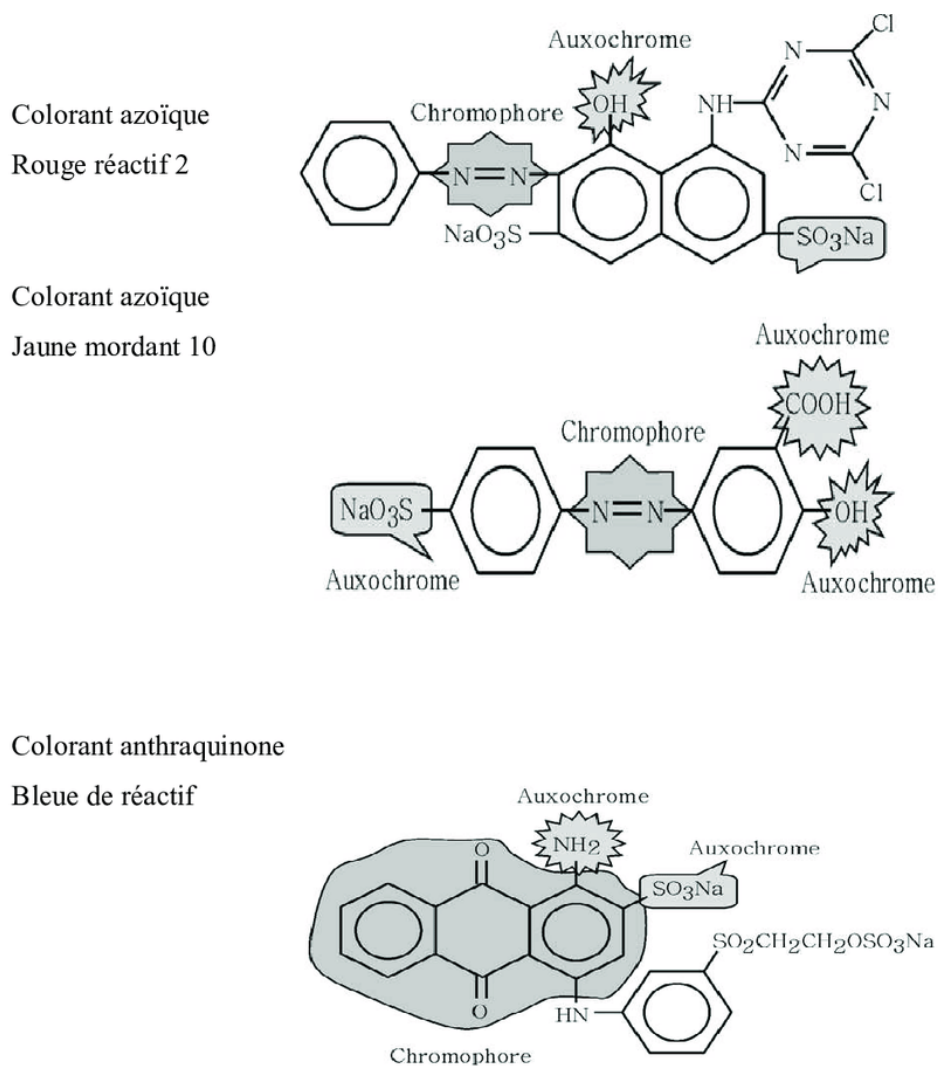


Figure I.5 Exemples de quelques structures de colorants.

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera plus la coloration sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure I.4). Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [26].

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents supports que ceux sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

- ❖ Selon la nature chimique de groupement chromophore : c'est la classification chimique.
- ❖ Selon le mode d'application : c'est la classification tinctoriale.

Le classement par domaine d'application concerne la solubilité des colorants, leur affinité avec différents types de fibres, et leur nature de fixation tout ça est assuré par les auxochromes qui sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H .

Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le support.

On distingue : Les colorants acides ou anioniques, Les colorants basiques ou cationiques, Les colorants de cuve, Les colorants à mordants et Les colorants dispersés.

La présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés).

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

L'objectif principal de travail est de traiter un colorant anthraquinonique par un système combiné. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur agité soumis ou non à une irradiation ultraviolette avec et sans modification de pH. Dans ce chapitre sont présentés les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous avons présenté les réactifs chimiques, puis le dispositif et le protocole expérimental, ainsi que la méthode d'analyse utilisée.

II Produits chimiques utilisés

II.1.1 Polluants modèle : colorant acide vert 25 (AG 25)

Le colorant Acide vert 25 (Acid Green : AG25) est de structure anthraquinonique appelé également acide Toluènesulfonique, 6, 6' – (1,4-Anthraquinonylenemino) sel disodique.

Les colorants anthraquinones sont caractérisées par une liaison C=O et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques. La formule de base dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. En effet, cette classe de colorants présente la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents d'attaque chimiques. Sa structure chimique est représentée dans la figure II.1

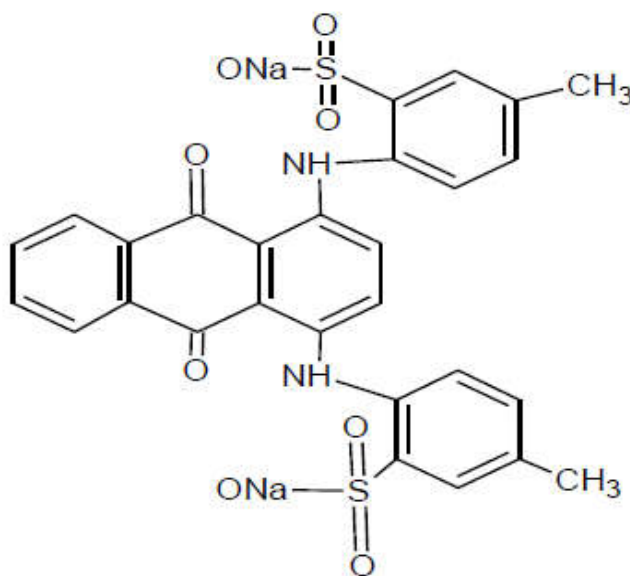


Figure II.1 Structure chimique de colorant acide vert 25.

II.2 Caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié

Table V : Caractéristiques physico-chimiques de l'AG 25.

Substance organique	Acide vert 25
Formule chimique	$C_{28}H_{20}N_2O_8S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	622.58
Solubilité dans l'eau (g/L)	28
Longueur d'onde maximale (nm)	643
Couleur	Vert
Odeur	Inodore
Origine	Synthétique



Figure II.2 Colorant acide vert 25.

II.2.1 Propriétés physiques et chimiques du persulfate

1- Chimiques :

Formule brute : $K_2S_2O_8$

Masse molaire : $270.322 \pm 0,013$ g / mol

2- Physiques :

Densité : 2,48

Solubilité dans l'Eau : 47 g/l À 20 ° C

Aspect : incolore

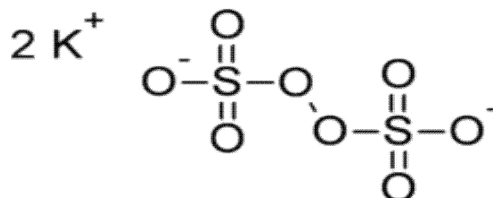


Figure II.3 Structure moléculaire du potassium persulfate.

II.3 Méthode d'analyse : spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, c'est-à-dire d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, Plus cette espèce est concentré plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .

On définit l'absorbance de la solution comme [4] :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot \ell$$

Avec

A : Absorbance.

C : Concentration de l'échantillon.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

ℓ : épaisseur de la cuve (cm).

I_0 : rayonnement incident.

I : rayonnement émergent.

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un OPTIZEN 3220U. Une cellule en quartz de 1 cm a été employée. Les mesures des concentrations résiduelles obtenues après traitement ont été déterminées par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage. L'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

II.3.1 Courbe d'étalonnage

La concentration en acide vert 25 est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en AG25.

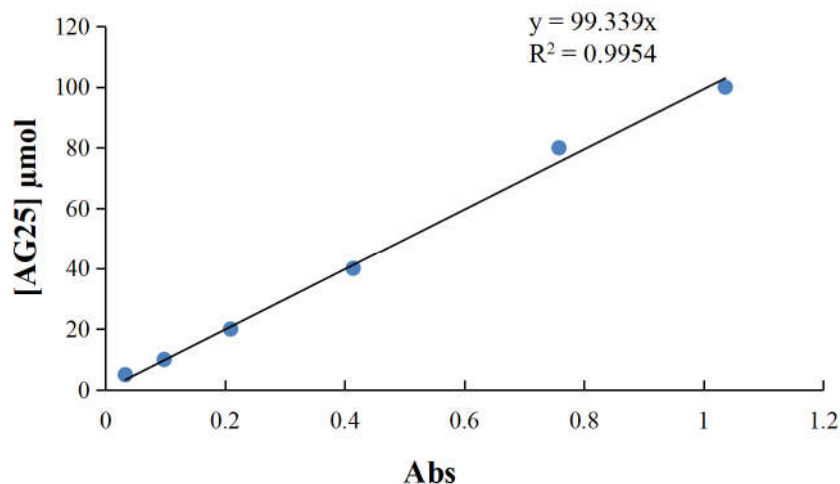


Figure II.4 Courbe d'étalonnage du AG25.

II.3.2 Calcul du taux d'élimination de l'AG25

Le pourcentage de décoloration des polluants AG25 est obtenu par la relation suivante :

$$\text{Taux de décoloration} = R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 = [(Abs_i - Abs_f) / Abs_i] \times 100$$

Où Abs_i et Abs_f sont respectivement les valeurs d'absorbance du AG25 avant et après le traitement.

et C_0 : concentration initiale.

C_t : concentration à instant (t).

Les résultats ont été exprimés par des figures représentant la concentration normalisée :

$$(C/C_0) = f(\text{temps}).$$

II.3.3 Initiation à l'étude de la cinétique de la réaction avec les radicaux

La connaissance de la constante cinétique de réaction est indispensable pour prévoir l'efficacité des POA. La vitesse de réaction entre les radicaux et les composés organiques est décrite par une loi de cinétique d'ordre 2, le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés que sur les composés aliphatiques. La réaction sera également plus rapide

sur les composés aromatiques possédant des groupements activant (-OH,-NH₂) que sur ceux possédants des groupements désactivant (-COOH, -NO₂).

II.4 Mesure du pH :

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre dont l'étalonnage a été effectué avec des solutions tampons commerciales de pH=4, pH= 7 et pH=10.

II.5 Dispositif et Procédure expérimentale

II.5.1 Dispositif expérimental

Toutes les expériences ont été effectuées dans un réacteur en verre de capacité 50 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. L'étude a été menée à l'obscurité et sous rayonnement UV émis par une lampe décrite ci-dessous.

II.5.2 Lampe UV

La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV (figure II.5) dotée d'un système de circulation d'eau permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel. Cette lampe a une durée de vie de 9000 heures.

Le spectre d'émission de la lampe (figure II.6) est compris entre 200 et 500 nm avec un maximum dans le domaine UV-A à 365 nm et des intensités importantes à 312 nm, 415 et 440 nm dans le visible.

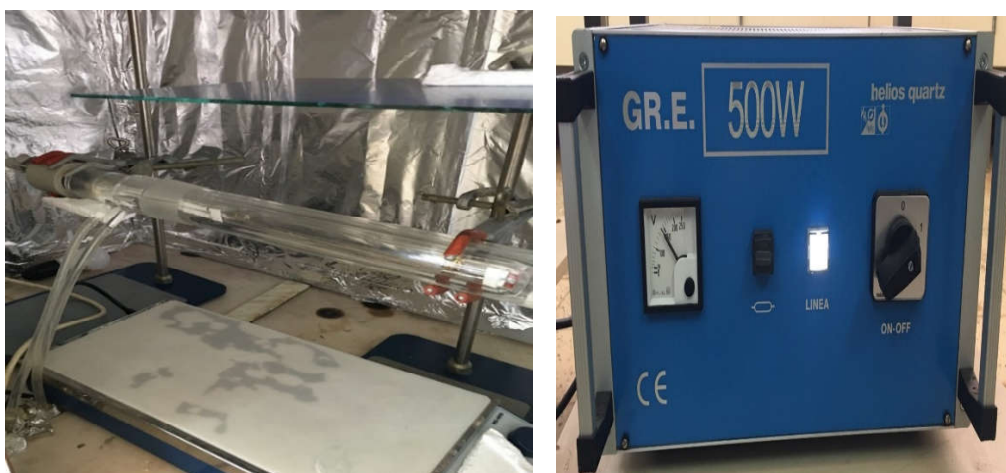


Figure II.5 Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV.

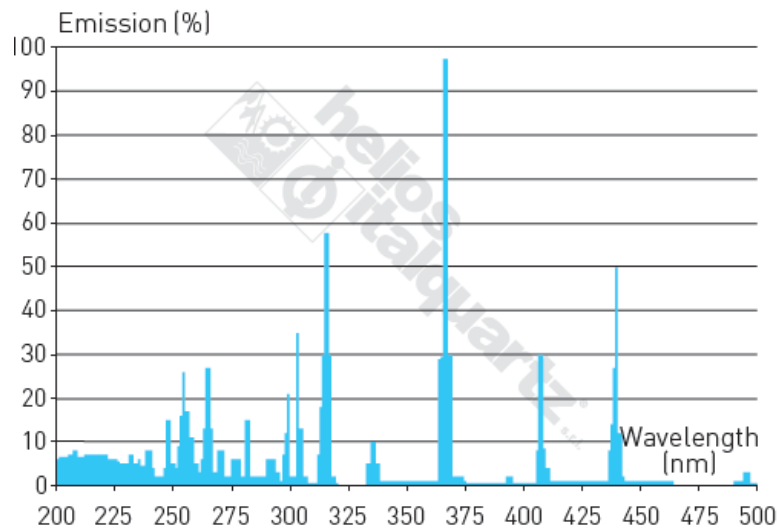
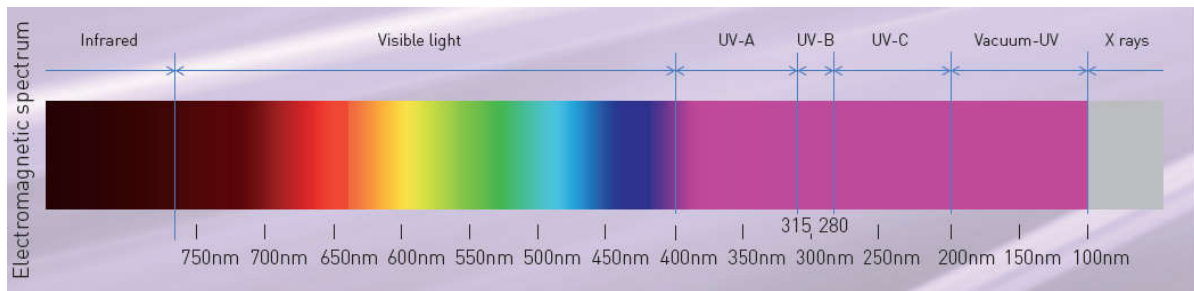


Figure II.6 Spectre électromagnétique et spectre de la lampe UV

II.6 Procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées avec un volume de solution de colorant de 50 ml et une concentration en AG25 bien déterminée. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la concentration du persulfate, du pH, de la concentration du colorant et de la durée de l'exposition aux rayonnements UV.

Les différents traitements de l'AG25 sont

A l'obscurité

- AG25 seul (sans traitement, le colorant reste stable)
- AG25 en présence de différentes concentrations de persulfate (PS) : 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 g .L⁻¹.
- AG25 avec ajustement de pH (2 ;4 ;6 ;8 et 10)
- AG25 avec ajustement de pH (2 ;4 ;6 ;8 et 10) en présence de persulfate

Sous irradiation ultraviolette :

- AG25 seul +UV

- AG25 en présence de différentes concentrations de persulfate (PS) + UV.
- AG25 avec ajustement de pH (2 ;4 ;6 ;8 et 10) + UV
- AG25 avec ajustement de pH (2 ;4 ;6 ;8 et 10) en présence de persulfate + UV

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers pour l'étude de la cinétique des réactions.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Cette partie a été dédiée à l'étude de la décoloration et l'acide vert 25 (AG25). À cet effet, l'analyse par spectrophotométrie UV/Visible a été utilisée pour suivre les traitements. Les expériences ont été menées selon des étapes bien définies comprenant des expériences témoins permettant de mettre en évidence l'efficacité des procédés.

III Dégradation de l'AG25 sous différents systèmes

Des expériences préliminaires ont été menées pour tester l'efficacité de la dégradation de l'AG25 ($C_0 = 75\mu\text{M}$) sous trois systèmes différents, à savoir (i) la photolyse, (ii) à l'obscurité en présence de PS et ($1,5\text{ g. L}^{-1}$), (iii) la photolyse en présence de PS ($1,5\text{ g. L}^{-1}$). La figure II.1 montre les profils concentration-temps de l'AG25 pour les différents systèmes.

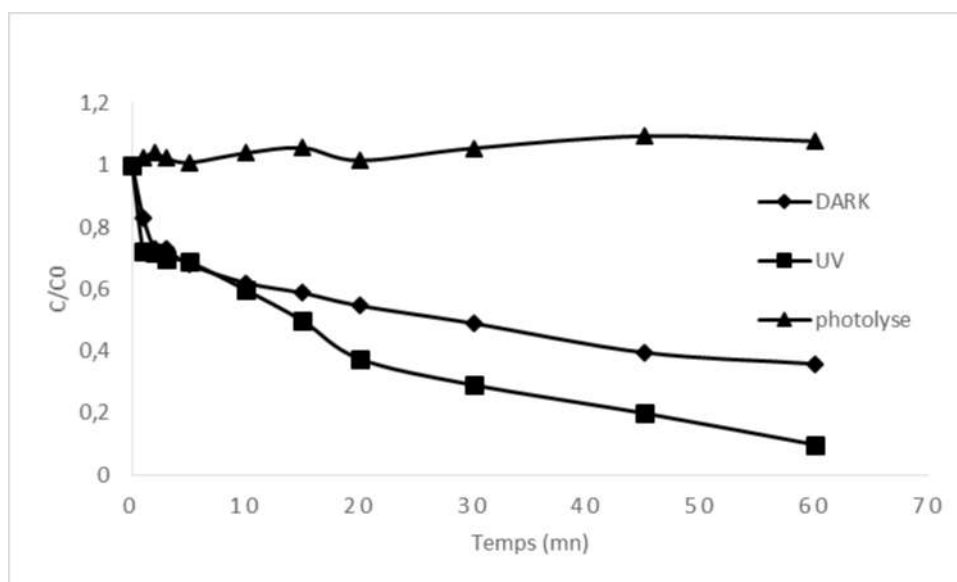


Figure III.1 Cinétique de décoloration de l'AG25 avec obscurité/PS, photolyse, photolyse/PS (conditions : volume-50 ml, concentration initiale de l'AG25 : $75\mu\text{M}$, concentration initiale en PS : $1,5\text{ g. L}^{-1}$, pH naturel).

Comme le montre cette Figure III.1, aucune décoloration n'est observée dans le cas de la photolyse de l'AG25. En présence de $1,5\text{ g. L}^{-1}$ de PS, a donné un taux de décoloration de 64% en 60 mn. Toutefois, dans le cas de la photodégradation en présence de PS, une dégradation rapide de l'AG25 s'est produite, c.-à-d. que 90,2 % de la couleur a disparu après 60 min, ce qui est probablement dû à l'implication des espèces de radicaux libres dans le processus de la dégradation. La décomposition photolytique du persulfate (PS) est bien

connue pour produire du sulfate radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ puis réagissent avec H_2O pour produire des radicaux $\bullet\text{OH}$ (Eq. 1 et 2). Le radical sulfate est un oxydant puissant ($E^\circ = 2,5-3,1 \text{ V/ENH}$) et peut dégrader une molécule organique par plusieurs mécanismes, c.-à-d. ajout sur la double liaison, abstraction d'atomes d'hydrogène et transfert d'électrons [27]. La présence des deux radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{OH}$ pendant la photodécomposition de la solution PS à pH neutre a été démontré [28]. Ces radicaux réagissent avec l'AG25 (Eq 3 et 4) et induisent sa dégradation rapide dans les solutions irradiés dans le système PS/AG25.



III.1 Effet de la concentration initiale de l'AG25

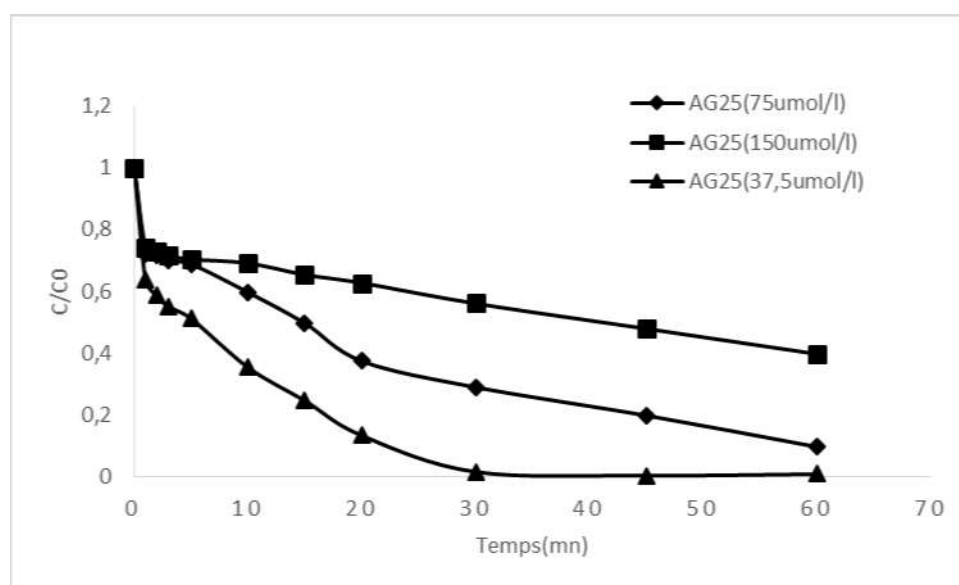


Figure III.2 Effet de la concentration initiale de l'AG25, système PS/UV, (Conditions : [Ag25] : (37,5 µM), (75 µM) et (150 µM), [PS] : 1,5 g L⁻¹, volume-50 ml, pH ~ naturel).

L'effet de la concentration initiale d'AG25 a été étudié pour trois concentrations 37, 75 et 150 µM. Les trois solutions aqueuses ont été irradiées en présence de 1,5 g L⁻¹ de PS pour toutes les expériences. Les résultats des cinétiques de décoloration sont présentés sur la figure III.2. On a observé que la concentration du substrat a diminué de façon exponentielle avec le temps. L'évolution de la dégradation a été jugée inversement proportionnelle à la concentration initiale du colorant. La décoloration de l'AG25 est totale après seulement 30 min pour une

concentration de solution de $37,5 \mu\text{M}$, mais le pourcentage d'élimination a diminué après 60 min à 90,2 % pour $75 \mu\text{M}$ en AG25 et 60,2% pour $150 \mu\text{M}$.

Il faut souligner l'importance de la pénétration de la lumière au sein de la solution traitée parce que plus la concentration du colorant est élevée moins les photons pourront atteindre les molécules de PS [29]. Ce phénomène ralentit le taux de dégradation car la production des radicaux hydroxyles et sulfates est réduite.

III.2 Effet de la concentration en persulfate avec et sans irradiation UV :

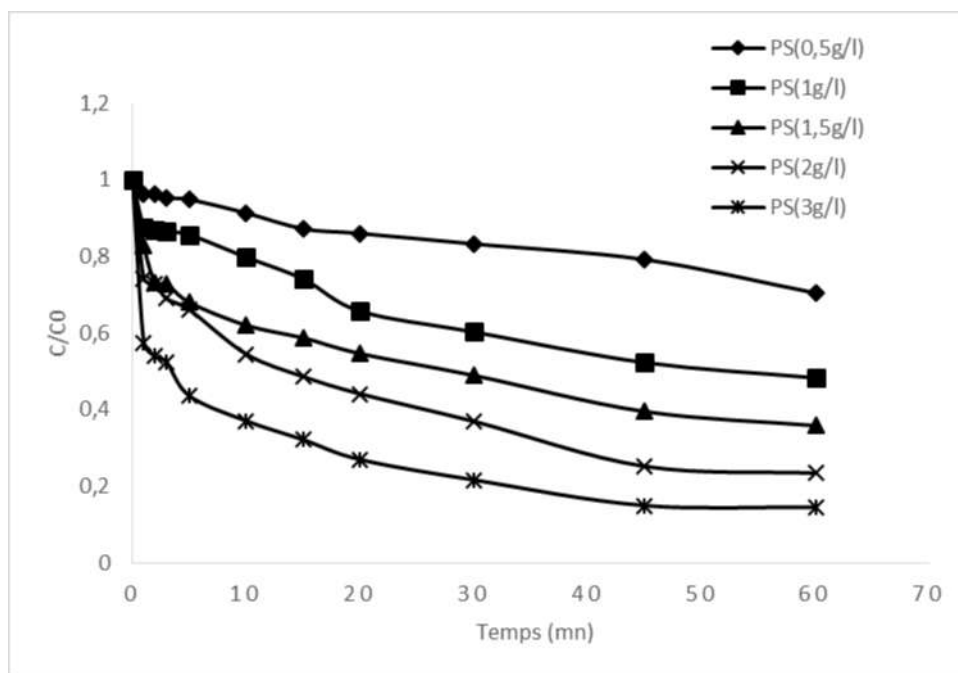


Figure III.3 Effet de concentration du PPS à l'obscurité, (Conditions opératoires : $[\text{Ag25}] : 75 \mu\text{mol/l}$, $[\text{PPS}] : 0.5-3 \text{ g L}^{-1}$, volume de la solution : 50ml, $\text{pH} \sim \text{naturel}$).

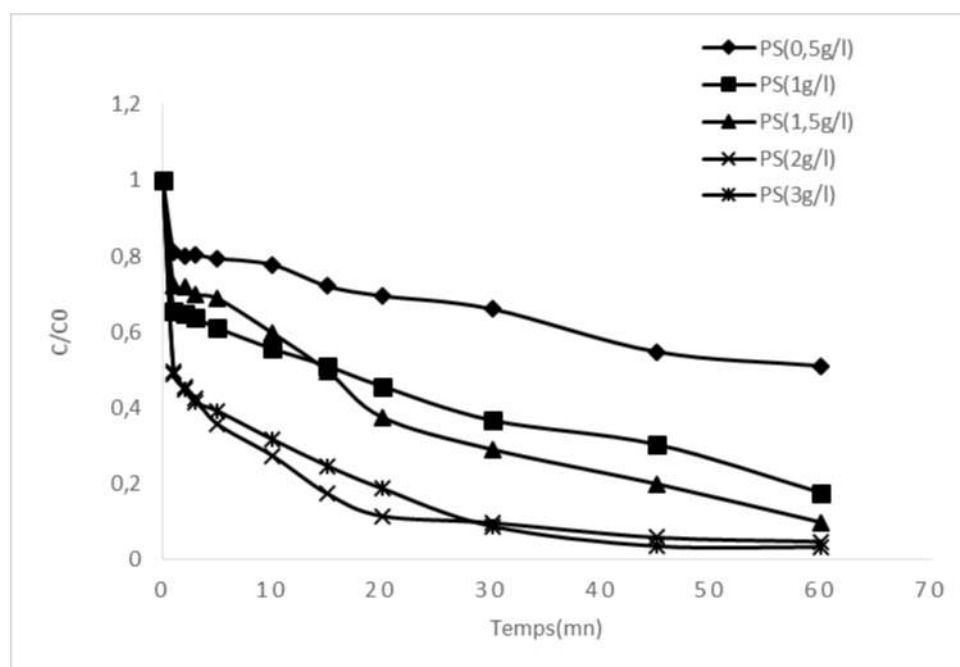
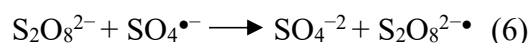
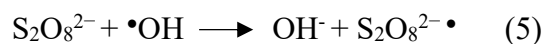


Figure III.4 Effet de concentration du PPS sous UV, (Conditions opératoires : [Ag25] : 75 μ mol/l, [PPS] : 0.5-3 g L⁻¹, volume de la solution : 50ml, pH ~ naturel).

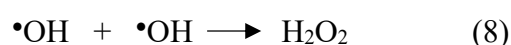
L'effet de la concentration initiale en persulfate sur la dégradation photochimique de l'AG25 (75 μ M) a été étudié. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.3 et Figure III.4, on remarque que le taux de décoloration de l'AG25 a fortement augmenté avec l'augmentation de PS. Une concentration de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 g .L⁻¹ a donné respectivement des taux de 29,5 ; 51,7 ; 64,1 ; 76,5 et 85,4% après 60 min de traitement par le persulfate à l'obscurité. Ces taux sont passés à 49 ; 82,4 ; 90,2 ; 95,3 et 96,7% après traitement par PS/UV.

Le persulfate est une source de radicaux sulfate et hydroxyles, plus les concentrations en PS sont élevées plus les radicaux sont générés pour dégrader l'AG25.

Toutefois, l'excès de PS serait responsable du ralentissement de la décoloration selon les réactions (5) et (6). -



En outre, les réactions de dégradation (Eq. 3 et 4) sont toujours été accompagnées par des réactions de recombinaison des radical-radical, comme l'illustre les réactions 7,8 et 9.



L'impact réducteur de ces réactions parasites pourrait entraver la dégradation aux concentrations élevées en PS [30].

III.3 Effet du pH initial de la solution

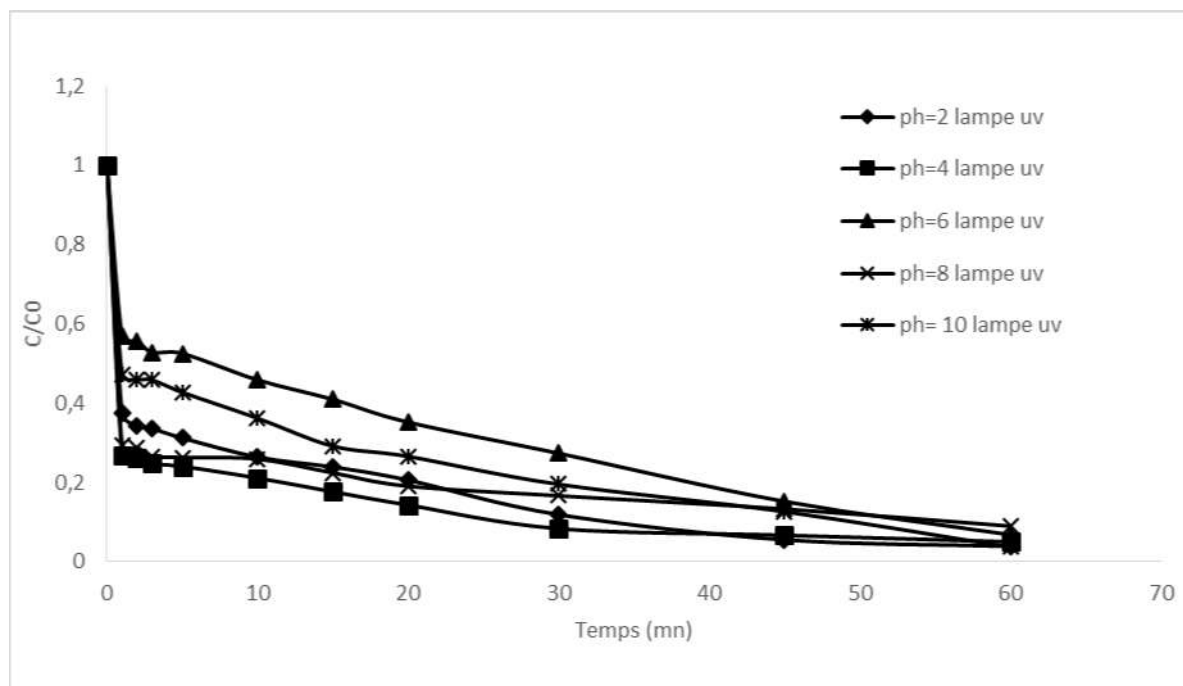


Figure III.5 Effet du pH initial sur la cinétique d'élimination de l'AG25 par le procédé UV/PS (conditions: volume-50 ml, concentration initiale de l'AG25 : 75 μ mol/l, concentration initiale de PS : 1,5 g/l, pH 2-10)

L'effet du pH initial sur la dégradation de l'AG25 a été étudié par le système UV/PS en fixant la concentration de PS à 1,5 g L⁻¹ avec une variation du pH initial dans l'intervalle 2-10. La figure III.5, montre les résultats obtenus. Après 60 min de traitement, les rendements de dégradation ont été 96,1 ; 95 ; 93,2 ; 91 et 96,3% pour respectivement, pH 2, 4, 6, 8 et 10. Le pH de la solution est déterminant dans la conversion des radicaux sulfates en radicaux hydroxyles selon la réaction (10).



Dans les conditions acides, les radicaux sulfates sont les espèces réactives dominantes, tandis que les radicaux hydroxyles et sulfatés contribuent tous deux à la dégradation des polluants autour du pH neutre. Cependant, en augmentant le pH et dans des conditions alcalines, les radicaux hydroxyles sont les espèces réactives dominantes.

De plus, l'activation du persulfate par les bases est un POA-SO₄^{•-} bien connu AOP [56] et il a été utilisé pour la dégradation de plusieurs contaminants [31,32].

III.4 Étude cinétique de la décoloration de l'AG25 traité par le système PS/UV

La cinétique de décoloration de l'AG25 suite au traitement PS/UV a été étudiée par trois modèles cinétiques. Les modèles sont exprimés par les équations 11,12 et 13 où k_0 , k_1 et k_2 représentent les constantes cinétiques de zéro, pseudo-premier et pseudo-second ordre. C représente la concentration de l'AG25 au temps t et C_0 la concentration initiale du colorant.

$$\text{Cinétique de réaction d'ordre zéro : } \frac{dc}{dt} = -k_0 \quad (11)$$

$$\text{Cinétique de réaction de pseudo-premier-ordre : } \frac{dc}{dt} = -k_1 C \quad (12)$$

$$\text{Cinétique de réaction de pseudo-second-ordre : } \frac{dc}{dt_{pd}} = -k_2 C^2 \quad (13)$$

Les expressions linéarisées données par les équations 14, 15 et 16 ont servi à tracer les figures III.6.(a), III.6.(b) et III.6.(c) qui illustrent les tracés $\frac{C_0}{C}$, $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ et $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps pour l'AG25.

$$\frac{C_0}{C} = k_0 t \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (15)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (16)$$

Les pentes obtenues ont permis de déterminer les constantes de vitesse k_0 , k_1 et k_2 dont les valeurs sont données dans le Tableau III.1 .avec les coefficients de régression correspondants.

Tableau III. 1: Constantes cinétiques de la décoloration de l'AG25 selon une réaction de zéro, pseudo-premier et pseudo-second ordre

Ordre zéro		Pseudo-premier- Ordre		Pseudo-second- ordre	
K_0 (M.min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (M ⁻¹ .min ⁻¹ .)	R^2
0,1283	0,887	0,0343	0.982	0,0017	0,887

Les résultats montrent que la décoloration des échantillons de colorant traité par PS/UV suit effectivement une cinétique de pseudo-premier-ordre par rapport à la concentration du colorant.

(eq 15) :

$$-r_{[ARS]} = k_1 \cdot [AG25] \quad (17)$$

(a) Cinétique de réaction d'ordre zéro

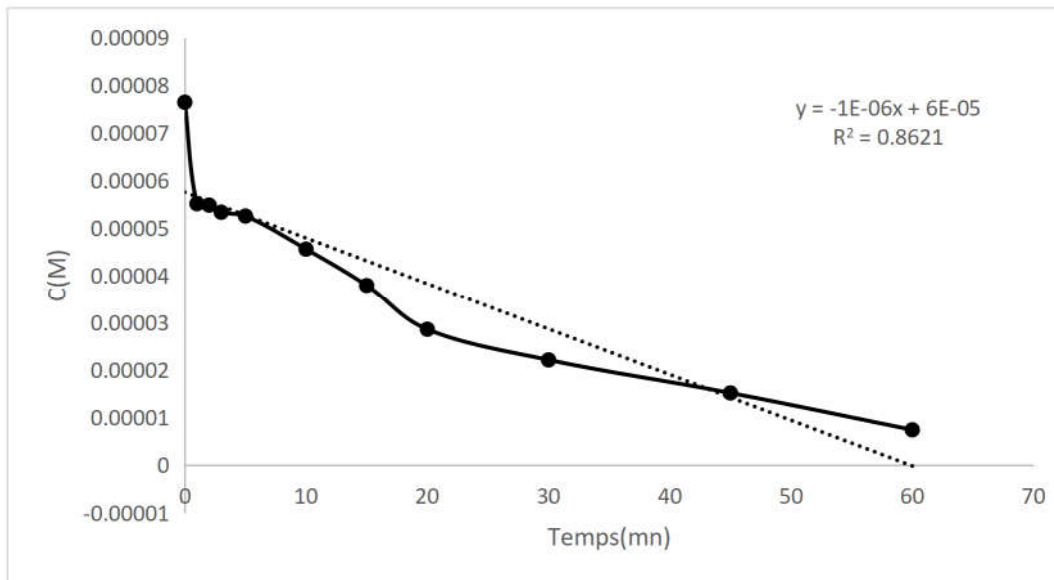


Figure III.6 Cinétique de réaction de pseudo-premier-ordre

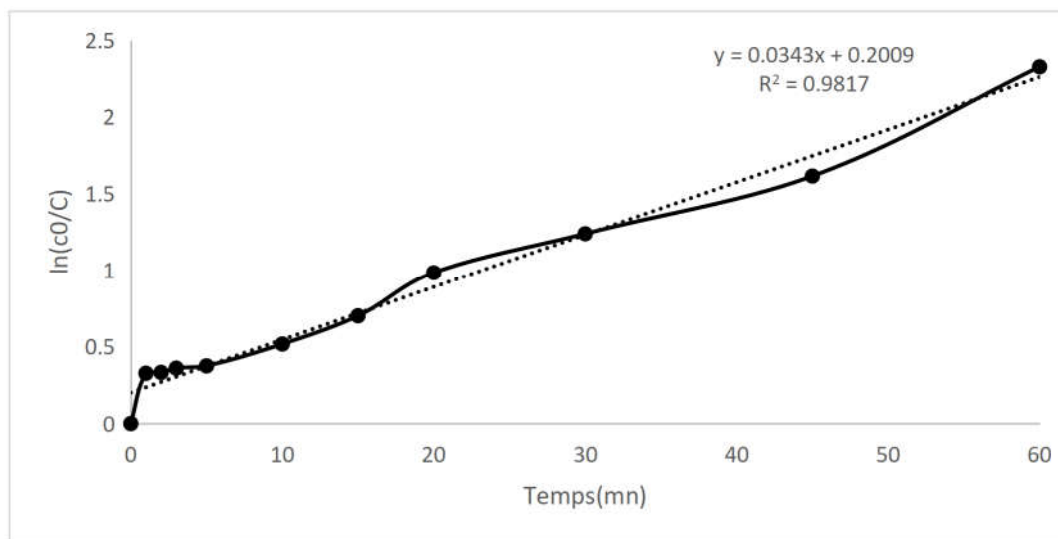


Figure III.7 Cinétique de réaction de pseudo-second-ordre

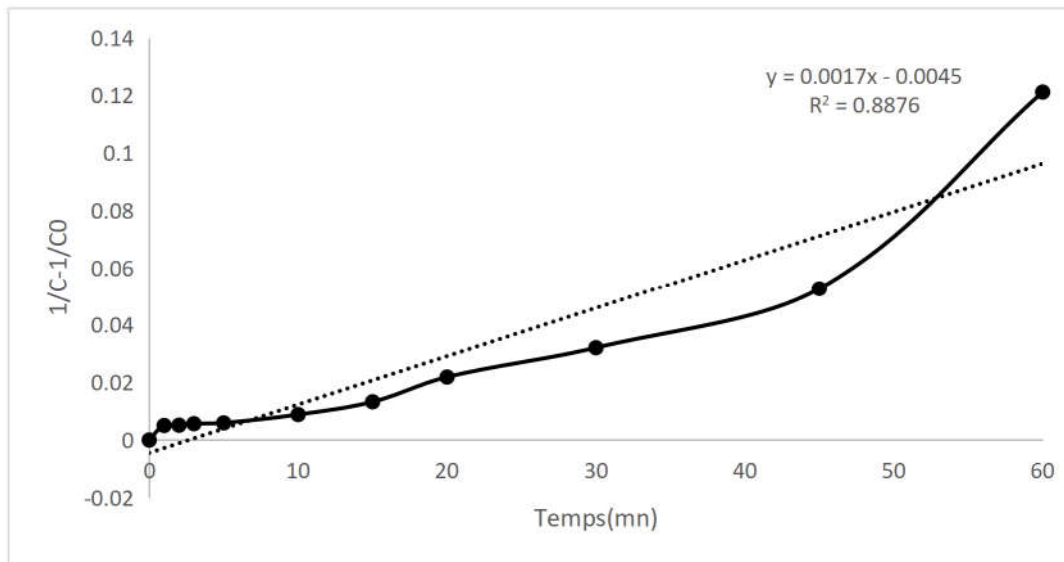


Figure III.8 Cinétique de décoloration de l'AG25 de (a) zéro-, (b) pseudo-premier- et (c) pseudo-second ordre : traitement par PS/UV (conditions ; [AG25] = 75 μ M ; [PS] = 1,5 g .L⁻¹)

La constante de vitesse de réaction entre les radicaux sulfates et/ou hydroxyles et les composés organiques est décrite par une loi de cinétique d'ordre 2 : ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique (S : colorant) et ordre 1 par rapport à la concentration en $SO_4^{\cdot-}/^{\cdot}OH$; On peut donc écrire pour $^{\cdot}OH$ par exemple:

$$- (d[S])/dt = k (^{\cdot}OH,S) [^{\cdot}OH] [S] \quad (18)$$

avec $k(^{\cdot}OH,S)$ la constante de réaction entre le substrat S et les radicaux $^{\cdot}OH$.

Les radicaux sulfate et/ou hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasistationnaire et donc: $- (d[^{\cdot}OH])/dt = 0$ (19)

Et la cinétique de la réaction est quasi de pseudo-premier ordre et on peut donc écrire:

$$- (d[S])/dt = k_{app} [S] \quad (20)$$

$$\ln (S_t/S_0) = - k_{app}.t \quad (21)$$

$$\text{avec } k_{app} = k(^{\cdot}OH,S) [^{\cdot}OH] \quad (22)$$

Les nombreux travaux portant sur la dégradation des polluants organiques et plus particulièrement les colorants [33] par les procédés d'oxydation avancée révèlent une cinétique de pseudo-premier-ordre par rapport à la concentration du colorant.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre général de la dépollution des eaux, une étude a été menée pour l'élimination d'un colorant anthraquinonique acide vert 25 (AG25) en solution aqueuse. La photochimie en présence de persulfate a été choisie pour dégrader le polluant selon le mode batch. L'étude a été effectuée sous différentes conditions opératoires.

.A l'issue de ce travail, plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- L'irradiation ultraviolette employée seule n'a aucun effet sur les solutions de l'AG25.
- L'utilisation du persulfate (PS) a permis d'obtenir une décoloration des solutions traitées dans les deux cas:
 - Effet de la concentration initiale de persulfate (PS)

A l'obscurité

[0,5] g L⁻¹: 29,5% // [1] g L⁻¹: 51,7% // [1,5] g L⁻¹: 64,1% // [2] g L⁻¹: 76,5% // [3] g L⁻¹: 85,4%

Sous irradiation ultraviolette

[0,5] g L⁻¹: 49% // [1] g L⁻¹: 82,4% // [1,5] g L⁻¹: 90,2% // [2] g L⁻¹: 95,3% // [3] g L⁻¹: 96,7%

- Effet de la concentration initiale de l'AG 25 (PS/UV):
 - ❖ 37,5 µM en AG25 : 98,3% (30 min)
 - ❖ 75 µM en AG25 : 90,2 % (60 min)
 - ❖ 150 µM en AG25: 60,2% (60 min)

- Effet de pH sur la dégradation de l'AG 25 par PS/UV

A pH naturel la décoloration a donné 90,2%. Pour un pH 2 a décoloration 96,1%. Au pH 4 donne un résultat de 95 %. à un pH de 6 a été de 93,2%. Au niveau du pH 8 a été observée 91%. Et à pH 10 a atteint 96,3 %.

- Une initiation à l'étude cinétique des réactions de la décoloration de l'AG25 traité par le système PS/UV a été envisagée basée sur les lois cinétiques d'ordre zéro, pseudo-premier ordre et pseudo-second-ordre. Les résultats confirment les conclusions de nombreux auteurs que la dégradation des polluants organiques et plus particulièrement les colorants par les procédés d'oxydation avancée suit une cinétique de pseudo-premier-ordre.

Référence

- [1] Martin-Diaz J, Lucena F, Blanch A. R., and Jofre, J. (2020). Review: indicator bacteriophages in sludge, biosolids, sediments and soils. *Environ. Res.* 182 :109133.
- [2] Seleiman, M. F., Santanen, A., and Mäkelä, P. S. A. (2020). Recycling sludge on cropland as fertilizer – advantages and risks. *Resour. Conserv. Recycl.* 155 :104647.
- [3] Babu, D. S., Srivastava, V., Nidheesh, P. V., and Kumar, M. S. (2019). Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.* 696:133961.
- [4] Danish, (2001). Environmental Protection Agency Environmental and Health Assessment, Azocolorants in textiles and toys .
- [5] Élodie G, Mehmet A, (2004). Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton. 277-278.
- [6] Willmott N.J., Gutherie J.T. et Nels G, (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *J. Soc. Dyers Colour*, 114: 38-4.
- [7] Le Coz, C, B. Tassin, D. Thévenot, (1999). La matière organique dans les milieux naturels. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées. P: 49.
- [8] Hao O.J., Kim H. et Chiang P.C, (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30: 449 505.
- [9] Galindo C, (1998). Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂ . Thèse de doctorat, Université de MULHOUSE, FRANCE, n° 98 MULH 0520.
- [10] Shahin A, Chinenye A , Igwegbe I, Somayeh R, (2019). The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution, *International Journal of Industrial Chemistry* 10: 249–260 .
- [11] Ikehata K, Gamal El-Din M, Snyder SA, (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone Sci Eng* 30: 21–26.
- [12] Pagga U, D. Brown, (1986). The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15: 479-491.
- [13] Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review :Critical Reviews in Environmental Science and Technology 44(23).
- [14] Hermosilla D, Merayo N, Gascó A, Blanco Á, (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: A review, *Environ. Sci. Pollution Res.* 22(1): 168-191.
- [15] Corina B, Elena-Alina O, Monica M et Grégorio C, (2017). Eaux industrielles contaminées. Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants. Presses universitaires de FRANCHE-COMTE : 417-445.

Référence

- [16] Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., (2010) Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 17, 990-1003
- [17] Yang, S, Wang, P, (2009). A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *Journal of Environmental Sciences* 21(9): 1175-1180.
- [18] François Z, Patrick D, Guy M et Jean-François B, (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau.* 535-564.
- [19] Liang C, and H.-W. Su (2009). Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(11): 5558-5562.
- [20] Saïen J, and Jafari F, (2022). Chapter 1: Methods of Persulfate Activation for the Degradation of Pollutants: Fundamentals and Influencing Parameters, in *Persulfate-based Oxidation Processes in Environmental Remediation*: 1-59.
- [21] Fengyi Z, Jianju L, Haizhou Y, Liangliang W, Qiaoyang L, Junqiu J, Guangshan Z, Qingliang Z, (2020). A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Xinhui Xia. Review: SR-AOPs for Water/Wastewater Treatment, Frontiers in Chemistry* 8, 592056.
- [22] Huie R. E., Clifton C. L. (1991). Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 38(5): 477-481
- [23] Liang C, and Bruell C. L, (2008). Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene : Experimental Investigation of Reaction Orders. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(9) : 2912-2918.
- [24] Liliane I, (2016). Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations. Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard de LYON 1. Ecole Doctorale de chimie, Chimie de l'environnement - N° accréditation : ED206.
- [25] Hedi B, Oualid B, Dorra D, Daniel B, Leila Cet Ridha M, (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau* 24(3) : 209-238.

Référence

- [26] Capon M, Courilleu V et Valtte C. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. NANTES ISBN 2-9502444-2-4.
- [27] Neta P, Huie R.E, Ross A.B, (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data. 17: 1027–1284.
- [28] Dogliotti L, Hayon E, (1967). Flash Photolysis of Persulfate Ions in Aqueous Solutions. Study of the Sulfate and Ozonide Radical Anions, J. Phys. Chem. 71: 2511–2516.
- [29] Fan Y. J, Kong D, Lu J, Zhou Q, Hazard M, (2015). Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. 300 : 39–47.
- [30] Peyton G.R, (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers , Chem. 41: 91–103.
- [31] Furman O.S, Teel A.L, Watts R J, (2010). Mechanism of base activation of persulfate, Environ. Sci. Technol. 44: 6423–6428.
- [32] Zhao D, Liao X, Yan X, Huling S.G, Chai T, Tao H, Hazard J, (2013). Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. Mater. 254–255 : 228–235.
- [33] Emami F, Tehrani-Bagha A.R, Gharanjig K, Menger F.M, (2010). Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. 124–128 .