

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES

-----  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

## MASTER

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

Mlle CHAMI Lydia

&  
Thème

Mlle LAMINE amel

**Dégradation et minéralisation du colorant  
jaune brillant par voie d'oxydation douce.**

Soutenu le 26 /09/2013 devant le jury composé de :

Mr. KADOUCHE. S  
Mme. FERRAG. F  
Mme. IBOUKHOULEF. H  
Mlle BAAZIZ. B

MCA-UMMTO  
MAA-UMMTO  
MAA-UMMTO  
MAA-UMMTO

Président  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice

2012 -2013

## Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire Master de chimie de l'environnement de la faculté des sciences à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à notre promotrice Mme **FERRAG** pour son aide, ses conseils et les connaissances qu'elle n'a cessé de nous prodiguer le long de notre travail.

Il nous est particulièrement agréable d'adresser nos sincères remerciements à Mr **ADKHIS** pour nous avoir permis d'utiliser l'appareil de mesure : Spectrophotomètre à Balayage de son laboratoire de recherche.

Nous remercions également Mr **KADOUCHE** Maître de Conférence (A) à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions également l'ensemble de jury, Mme **IBOUKHOULEF** et Mlle **BAAZIZ** qui malgré leurs nombreuses occupations nous ont fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin nous remercions tous les membres de laboratoire Master, notamment Melle Rabiaa, l'ingénieur du laboratoire et ses collègues Kenza et Ismail, aussi tous les camarades du laboratoire pour leur aide et sans oublier nos familles qui ont toujours été présentes.



# *Dedicas*

A mes parents

A mes grands parents ainsi mes tantes et mon oncle

A mes frères Yacine et Nassim

A mes amies Katia , Lila, Tassadit et Djidji

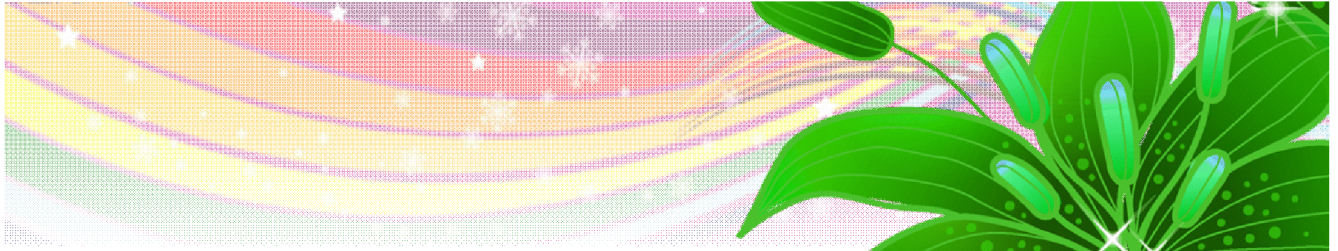
A mon binôme Lydia et sa famille

A tous ceux qui me sont chers

A tous qui m'ont aidé de près

ou de loin

*Amel*



# *Dedicas*

A mes parents

A mes sœurs Faiza et Taous et leurs epoux

A mes neveux Mehdi et Alicia

A mon frère Ahmed

A ma sœur Henia

A tout ma famille côté maternelle et paternelle

A mon binôme Amel et toute sa famille

A mes amies Tassadit, Ouardia et Hassina

*Lydia*





# **Sommaire**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre 1

### Etude bibliographique

I.1 Historique des colorants .....	3
I.2 Généralités sur les colorants .....	3
I.3 Classification des colorants .....	6
I.3.1 Classification technique.....	6
I.3.1.1 Les colorants naturels .....	6
I.3.1.2 Les colorants synthétiques .....	6
I.3.2 Classification chimique.....	6
I.3.2.1 Les colorants azoïques .....	7
I.3.2.2 Les colorants anthraquinoniques .....	7
I.3.2.3 Les colorants triphénylméthanes .....	8
I.3.2.4 Les colorants xanthènes .....	8
I.3.2.5 Les colorants indigoïdes.....	9
I.3.2.6 Les colorants phtacyanines.....	9
I.3.2.7 Les colorants nitrés et nitrosés .....	10
I.3.3 Classification tinctoriale .....	10
I.3.3.1 Les colorants acides ou anioniques.....	10
I.3.3.2 Les colorants basiques ou cationiques .....	10

I.3.3.3 Les colorants de cuve .....	11
I.3.3.4 Les colorants directs .....	11
I.3.3.5 Les colorants réactifs .....	11
I.3.3.6 Les colorants dispersés.....	11
I.3.3.7 Les colorants à mordants.....	11
I.4 La fixation des colorants .....	11
I.5 Toxicité des colorants .....	12
I.6 Les problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants.....	12
I.6.1 Les dangers évidents.....	12
I.6.2 Les dangers à long terme .....	13
I.7 Actions curatives : traitements des effluents contenant des colorants .....	14
I.7.1 Méthodes physiques .....	15
I.7.1.1 Adsorption (sur charbon actif).....	15
I.7.1.2 Filtration sur membranaire .....	15
I.7.2 Méthodes physico-chimiques : coagulation -floculation .....	16
I.7.3 Méthodes biologiques.....	16
I.7.3.1 Traitement aérobie .....	16
I.7.3.2 Traitement anaérobie.....	17
I.7.4 Méthodes chimiques .....	17
I.7.4.1 Les procédés d'oxydation avancée .....	17
I.7.4.2 Les procédés d'oxydation douce.....	18
I.8 Activation du persulfate.....	19
I.8.1 Le persulfate.....	19

I.8.2 Activation thermique du persulfate .....	20
I.8.3 Photolyse du persulfate.....	20
I.8.4 Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .....	21
I.9 Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation douce .....	21
I.10 Conclusion .....	22

## CHAPITRE II

### Protocole expérimentale et techniques analytiques

II.1 Produits chimiques utilisés .....	23
II.1.1 Propriétés de jaune brillant .....	23
II.1.2 Propriétés de l'oxydant persulfate de potassium.....	24
II.2 Dispositif expérimental .....	25
II.3 Techniques analytiques .....	26
II.3.1 pH-mètre .....	26
II.3.2 Analyse par spectrophotomètre UV-visible.....	26
II.3.3 Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO).....	28
II.3.3.1 Préparation des solutions .....	29
a) Solution de digestion.....	29
b) Solution de réactif acide .....	29
c) Solution étalon .....	29
II.3.3.1 Protocole de mesure de la DCO .....	29
II.3.4 Analyse du carbone organique total (COT).....	30

## CHAPITRE III

### Résultats et discussion

III.1 Etude de la cinétique de dégradation de J aune Brillant (JB) par le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ).....	32
III.1.1 Influence de la concentration en colorant.....	32
III.1.2 Influence de la concentration de l'oxydant .....	34
III.1.3 Influence du PH .....	35
III.2 Etude de la cinétique d'oxydation du Jaune Brillant (JB) par le persulfate de potassium .....	37
III.2.1 Effet de la concentration en colorant .....	37
III.2.2 Effet de la concentration en oxydant.....	39
III.2.3 Effet du pH sur la DCO .....	39
III.3 Minéralisation du Jaune Brillant (JB) par le persulfate de potassium .....	40
Conclusion Générale .....	43

## Liste des figures

### Chapitre I :

**Figure I.1:** Exemples des groupements Auxochrome et chromophore dans des colorants azoïques.

**Figure I.2:** La structure de la molécule azoïque.

**Figure I.3:** La structure de la molécule anthraquinonique...

**Figure I.4 :** la structure de la molécule triphénylméthan.

**Figure I.5:** La structure de la molécule xanthène.

**Figure I.6:**La structure de la molécule l'indigo.

**Figure I.7:** La structure de la molécule phtalocyanine.

**Figure I.8:** La structure de la molécule nitré et nitrosé.

### Chapitre II :

**Figure II.1:** La structure chimique du colorant jaune brillant (JB).

**Figure II.2:** La structure chimique du persulfate de potassium.

**Figure II.3:** Le dispositif expérimental utilisé.

**Figure II.4:** Le pH mètre.

**Figure II.5 :** Le spectrophotomètre.

**Figure II.6 :** Spectre d'absorption UV-visible du colorant JB dans l'eau ( $C = 10^{-4}$  M).

**Figure II.7:** Courbe d'étalonnage de colorant JB à  $\lambda_{\max} = 404$  nm.

**Figure II.8 :** Le Thermo réacteur de type CR 2200.

**Figure II.9 :** La Courbe d'étalonnage pour la mesure de la DCO.

### Chapitre III :

**Figure III.1 :** Evolution de la dégradation du colorant JB au cours du temps.

**Figure III.2 :** Influence de la concentration du colorant JB sur la cinétique du traitement par procédé d'oxydation douce  $[JB] = 2,5; 7,5; 12,5$  et  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $V = 500$  mL;  $pH = 3$ .

**Figure III.3 :** Détermination des constantes de vitesse  $[JB] = 2,5 ; 7,5 ; 12,5$  et  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V = 500$  mL et  $pH = 3$ .

**Figure III.4 :** Influence de la concentration en oxydant sur la cinétique du traitement par procédé d'oxydation douce [JB] = 2,5 mg/L; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-3</sup> et 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL; pH = 3.

**Figure III.5 :** Influence du pH sur la cinétique de dégradation par le procédé d'oxydation douce [JB] = 2,5 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL ; pH = 3, 7 et 9.

**Figure III.6 :** Détermination des constantes de vitesse de colorant [JB] = 2,5 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL et pH = 3, 7 et 9.

**Figure III.7 :** Evolution de la DCO au cours du temps de l'oxydation et l'effet de la concentration initiale en colorant lors du traitement par la voie douce d'une solution aqueuse de JB. [JB] = 2,5 ; 7,5 ; 12,5 ; 25 mg /L; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL et pH = 3.

**Figure III.8 :** Evolution de la DCO au cours du temps de l'oxydation et l'effet de la concentration en persulfate de potassium lors du traitement par la voie douce d'une solution aqueuse de JB. [JB] = 2,5 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-3</sup> - 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL et pH = 3.

**Figure III.9 :** Evolution de la DCO au cours de temps de l'oxydation et l'effet de pH lors de traitement par voie douce d'une solution aqueuse du JB. [JB]= 2,5 mg/L ;

[K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V=500 mL et pH=3,7et9.

**Figure III.10 :** L'évolution du COT avant (t=0 jrs) et après (t=15 jrs) dégradation totale du colorant JB pour la concentration initiale 12,5 mg/L.

**Figure III.11 :** L'évolution du COT avant (t=0 jrs) et après (t=25jrs) dégradation totale du colorant JB pour la concentration initiale 25 mg/L.

## Liste des tableaux

### Chapitre I :

**Tableau I.1 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

**Tableau I.2 :** Potentiel redox des divers oxydants [14].

### Chapitre II :

**Tableau II.1 :** Les produits chimiques utilisés et leurs origines.

**Tableau II.2:** Quelques propriétés de colorant Jaune Brillant [13].

**Tableau II.3 :** Quelques Propriétés de persulfate de potassium [14].

### Chapitre III :

**Tableau III.1 :** Dégradation du JB par le procédé d'oxydation douce : Effet de  $[K_2S_2O_8]$  et Calcul de constante cinétique apparente de premier ordre.

**Tableau III.2 :** Pourcentage d'abattement de la DCO après 3 ; 7 ; 15 et 25 jours de traitement par le procédé d'oxydation douce (dans les conditions expérimentales décrites dans la Figure III. 6).

**Tableau III.3 :** Pourcentage d'abattement du COT après traitement par le procédé d'oxydation douce.

## Liste des abréviations et symboles

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>unité</b>
JB	Jaune Brillant	-
COT	Carbone organique total	<b>mg C /L</b>
pH	Potentiel d'hydrogène	-
m	Masse	<b>g</b>
C	Concentration de colorant	<b>mg/L</b>
Abs	Absorbance	-
DCO	Demande chimique en oxygène	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>
$\lambda$	longueur d'onde	<b>nm</b>
R <sup>2</sup>	Facteur de corrélation	-
C <sub>0</sub>	Concentration initiale du colorant	<b>mg/L</b>
I <sub>0</sub>	Intensité d'émission	<b>cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup></b>
I	Intensité transmise	<b>cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup></b>
POA	Procédé d'oxydation avancée -	-



# **Introduction générale**

## Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles et agronomiques engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Afin de remédier à cette pollution, de nombreuses technologies sont développées. Parmi ces technologies, un grand intérêt a porté sur les procédés d'oxydation avancée (POAs). Cependant, le traitement

par les POAs nécessite une consommation d'énergie très importante par conséquent des coûts élevés, particulièrement si une minéralisation complète est visée. Une alternative attractive est d'appliquer un procédé de traitement qui serait peu coûteux pour convertir les composés organiques difficilement biodégradables. L'oxydation par voie douce est particulièrement attractive à cause de sa simplicité de mise en œuvre, ce traitement apparaît particulièrement efficace pour éliminer les polluants organiques.

L'objectif de ce mémoire est de montrer l'intérêt du procédé d'oxydation par voie douce sur la dégradation et la minéralisation des colorants. Dans ce contexte, l'étude est portée sur l'oxydation du colorant jaune brillant (JB) en solution aqueuse en présence du persulfate de potassium et la lumière du jour.

Ce travail est structuré en trois chapitres après une introduction générale.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les colorants et leur impact environnemental, suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur le procédé d'oxydation par la voie douce, puis il sera présenté l'intérêt du traitement par le persulfate de potassium qui repose sur la formation in situ ions persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) qui sont activés en présence de la lumière du jour pour former radicaux  $SO_4^{\cdot-}$ .

Dans le deuxième chapitre, on a présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les techniques analytiques utilisées dans le traitement du colorant jaune brillant par l'oxydation douce.

Le troisième chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus sur l'étude de la cinétique de dégradation et d'oxydation du colorant JB par le procédé considéré, ainsi que l'étude de l'influence de différents paramètres (concentration initiale du colorant JB, concentration en oxydant [  $K_2S_2O_8$  ] et le pH). La minéralisation du colorant a été également déterminée par mesure du carbone organique total (COT).

Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale.



**Chapitre I**  
**Etude bibliographique**

## I.1 Historique des colorants

Les matières colorées sont connues depuis la préhistoire et l'être humain a été fasciné par la couleur notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat, mais pouvant également devenir signe de reconnaissance ou moyen d'expression de sentiments et utilisés pour la peinture et la teinture du papier, vêtements... etc.

En effet, la coloration était pratiquée en Égypte, Perse, Chine, L'inde des milliers d'années avant la naissance de christ pour teindre les tissus ou colorer des poteries, des sarcophages et pour préparer des fards

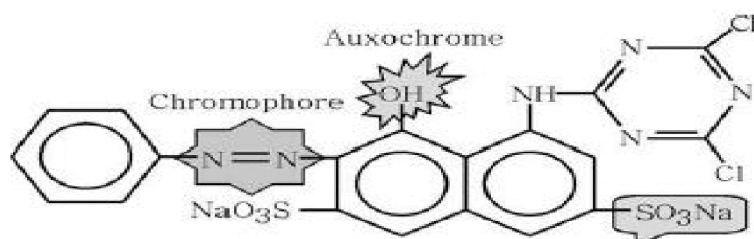
Jusqu'à 1856 les colorants utilisés étaient d'origine naturelle extrait du monde végétal ou animal comme la garance, l'indigo et le Kermès, en cette année que la première révolution industrielle a commencée en Grande-Bretagne quand le chimiste William Henry Perkin (1838-1907), dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner les troupes Anglaises en Inde contre le Paludisme, a obtenu une matière colorante synthétique qu'il baptisa "mauve" [1]. Depuis on a développé un grand nombre de colorants synthétiques et artificiels et l'emploi de teinture naturelle dans l'industrie textile a pratiquement cessé.

Aujourd'hui on compte environ 8000 colorants synthétiques avec des différentes formes chimiques, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales [2]. Les principaux producteurs de colorants sont les USA, la France, l'Allemagne, La Grande-Bretagne et la France, c'est à dire, les pays les plus développés, où la révolution industrielle a eu lieu le plus tôt [2].

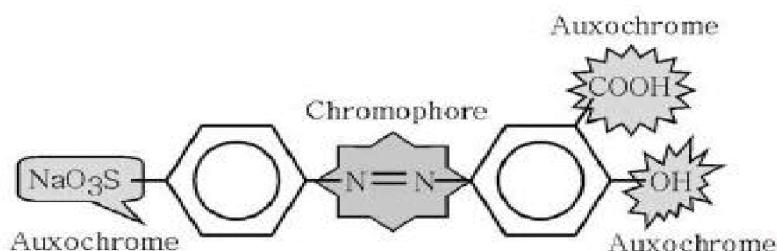
## I.2 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380- 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 chromophore; la molécule colorante étant le chromogène [3]. La figure I.1 montre les exemples des groupements auxochrome et chromophore dans des colorants azoïques.

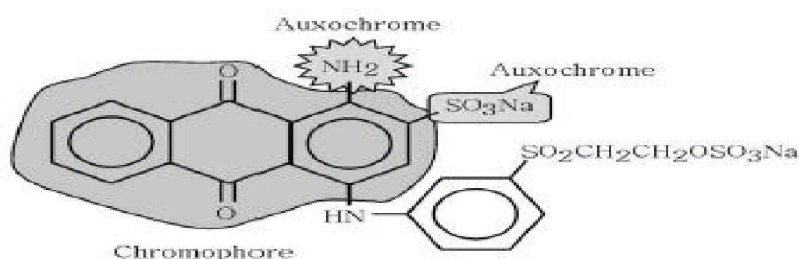
Colorant azoïque  
Rouge réactif 2



Colorant azoïque  
Jaune mordant 10



Colorant anthraquinone  
Bleue de réactif



**Figure I.1** : Exemples des groupements Auxochrome et chromophore dans des colorants azoïques [4].

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [4].

**Tableau I.1** : Principaux groupements Chromophores et Auxochromes, classés par intensité croissante [5].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Depuis leur invention, les colorants synthétiques ont été optimisés. Ils possèdent beaucoup d'avantages par rapport aux colorants naturels et sont maintenant utilisés en masse dans de nombreux domaines :

- ✓ dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- ✓ dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- ✓ dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;
- ✓ dans l'imprimerie (encres, papier);
- ✓ dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- ✓ dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- ✓ dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [5].

### **I.3 Classification des colorants**

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule). soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.

#### **I.3.1 Classification technique**

##### **I.3.1.1 Les colorants naturels**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes (le caroténoïde extrait de levure comme *Rhodotorula*) et le corps des animaux (Acide carmique E120 à partir d'insecte la Cochenille). On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise pas dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [5].

##### **I.3.1.2 Les colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont Synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [5].

#### **I.3.2 Classification chimique**

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

### I.3.2.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de la moitié de la production mondiale de matière colorante. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [6].

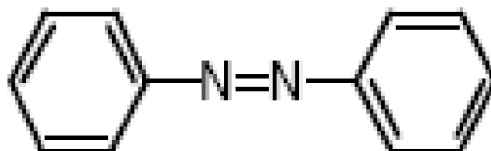


Figure I.2 : La structure de la molécule azoïque [6].

### I.3.2.2 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [5].

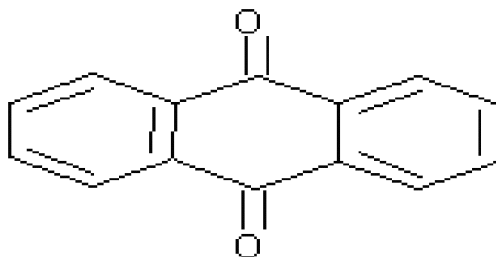


Figure I.3 : La structure de la molécule anthraquinoniques [5].

### I.3.2.3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du méthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On ne les retrouve pas seulement à l'industrie mais aussi dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille [5].

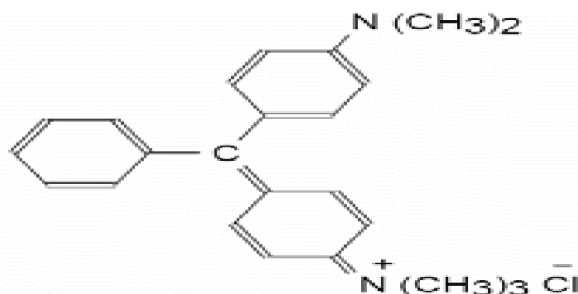


Figure I.4 : La structure de la molécule triphénylméthane [5].

### I.3.2.4 Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [5].

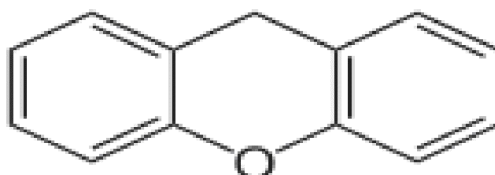


Figure I.5 : La structure de la molécule xanthène [5].

### I.3.2.5 Les Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, additifs en produits pharmaceutiques, ainsi que dans les diagnostics médecine. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante [5] :

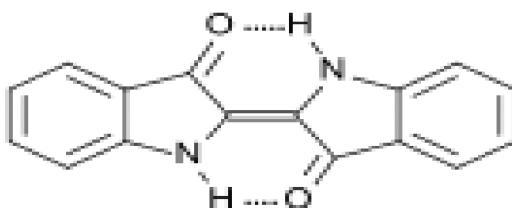


Figure I.6 : La structure de la molécule l'indigo [5].

### I.3.2.6 Les colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments qui sont généralement insolubles et se fixent à la surface de l'objet après les avoir finement broyés, on les mélange généralement à un liant plus ou moins fluide pour obtenir des fards, peintures, enduits, encres... [5].

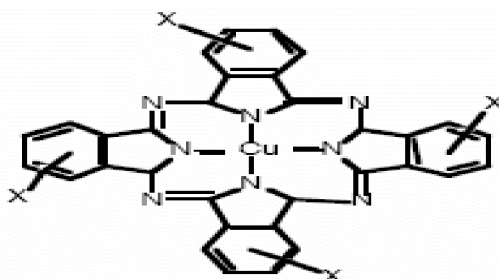


Figure I.7 : La structure de la molécule phtalocyanine [5].

### I.3.2.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, pour leur prix modéré lié à la simplicité de leur Structure moléculaire qui possède un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

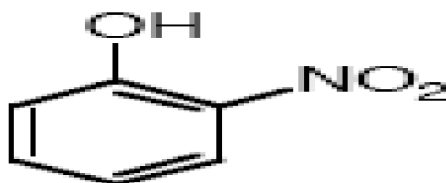


Figure I.8 : La structure de la molécule nitré et nitrosé [6].

### I.3.3 Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant en matière de couleur ; par contre le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

#### I.3.3.1 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements 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. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [6].

#### I.3.3.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [6].

### **I.3.3.3 Colorants de cuve**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [6].

### **I.3.3.4 Colorants directs**

Un colorant direct ou "colorant substantif" est un colorant soluble utilisé en teinturerie. Il permet de teindre directement les fibres d'origine cellulosique. Ces teintures n'offrent généralement qu'une solidité, une résistance limitée aux épreuves humides : eau, lavage et à la sueur. Elles supportent mal les épreuves sévères. Leurs principaux avantages résident dans la simplicité de leur emploi. Cependant certains d'entre eux résistent fort bien à la lumière C'est un colorant généralement bon marché [6].

### **I.3.3.5 Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines .Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [6].

### **I.3.3.6 Colorants dispersés**

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersés dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [6].

### **I.3.3.7 Colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [6].

## **I.4 La fixation des colorants**

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées. Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre [5].

## **I.5 Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques des colorants, ce qui signifie que les effluents contenant les colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans le milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [5].

## **I.6 Les problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants**

Le principal problème qui se pose dans l'industrie des colorants est la quantité d'eau rejetée et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets des colorants représentent des dangers pour l'environnement.

### **I.6.1 Les dangers évidents**

**Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à

l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [7].

**Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [7].

**Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. 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 [7].

### 1.6.2 Les dangers à long terme

- ❖ **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [7] :
  - 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 substituant,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
  
- ❖ **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- ❖ **Les sous produits de chloration (SPC)** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [7].
  
- ❖ **Cancer** : 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: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [7].

## **I.7 Actions curatives : traitements des effluents contenant des colorants**

Lors de l'utilisation des colorants dans de nombreux domaines, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues et se retrouvent dans les rejets puis dans l'environnement.

Le traitement des eaux polluées par des colorants est donc devenu une priorité ces dernières années. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux. En effet, le traitement des rejets contenant des colorants, compte tenu de la composition très complexe de ceux-ci, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans le traitement des rejets contenant des colorants, se divisent en trois types : physiques, biologiques et chimiques [8].

## **I.7.1 Méthodes physiques**

### **I.7.1.1 Adsorption (sur charbon actif)**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent se lixivier avec le temps [8].

### **I.7.1.2 Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques et l'osmose inverse reste le plus répandu. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [8].

## **I.7.2 Méthode physico-chimique : Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que

l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer [8].

### **I.7.3 Méthodes biologiques**

La présence dans les eaux ou dans le sol, des polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des micro-organismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitement aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement anaérobie; dans ce cas les micro-organismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [9].

#### **I.7.3.1 Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres micro-organismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [9].

#### **I.7.3.2 Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment

pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation des composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. De nombreuses recherches effectuées ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [9].

#### **I.7.4 Méthodes chimiques**

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées [9];

- ✓ Pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ En prétraitement avant des procédés biologiques,
- ✓ Pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et enfin ;
- ✓ En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Ainsi, l'oxydation chimique se révèle comme étant un procédé efficace pour le traitement des eaux usées. On distingue :

##### **I.7.4.1 Les procédés d'oxydation avancée**

Les POA sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E_0=2.8\text{V}$ ).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence suivant:

- N'induisant pas de polluants secondaires.
- Non toxiques.
- Non corrosifs pour les équipements.
- Les plus rentables possibles.
- Relativement simples à manipuler

Parmi les différents procédés d'oxydation avancée, on peut distinguer les procédés d'oxydations avancées basés sur [10]:

- ✓ la photolyse (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- ✓ l'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV),
- ✓ la réaction de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro Fenton),
- ✓ l'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV).

Cependant, le traitement par les POA nécessite une consommation d'énergie très importantes par conséquent des coûts très élevés, particulièrement si une minéralisation complète est visée.

Tandis que les procédés classiques d'oxydation chimique (utilisant les oxydants : Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....) ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants [11]. Par contre, il paraît que les traitements par oxydation douce basés sur l'ion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) constituent une technologie émergente pour l'oxydation des polluants organiques les plus récalcitrants tels que les solvants chlorés ou éthériques et le 1-4 dioxane. [12]. Ces anions sont utilisés également dans l'industrie de pétrole pour traiter des liquides hydrauliques ou comme initiateur de réaction [13]. En effet un regain d'intérêt a été observé récemment pour l'utilisation de ce type d'oxydant.

#### **I.7.4.2 Les procédés d'oxydation douce**

L'oxydation douce est considérée comme une oxydation classique qui est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Ce type de traitement chimique a pour but de modifier l'état de polluants toxiques et/ou réfractaires à la biodégradation, soit pour les rendre insolubles et de les éliminer par précipitation soit de les transformer en nouveaux produits solubles mais plus ou moins toxiques. Cependant un grand intérêt est accordé au traitement par le persulfate de potassium qui repose sur la formation in situ des anions peroxydisulfate appelé également ions persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). L'ion persulfate possède un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des autres oxydants. Le tableau 1.1 présente le potentiel redox de divers oxydants. En effet le potentiel redox mesure l'aptitude qu'a une substance (oxydante) à accepter un électron provenant d'un donneur d'électron. Plus le potentiel est élevé, plus grande est l'affinité de l'accepteur envers les électrons. En principe, plus le potentiel d'un oxydant est élevé, plus celui-ci est puissant.

**Tableau I.2 : Potentiel redox des divers oxydants [14].**

Oxydant	Potentiel redox E° (V)
Fluor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hydroxyle (OH•)	2,70
Radical (SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup> )	<b>2,60</b>
Ozone (O <sub>3(g)</sub> )	2,07
Anion persulfate (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	<b>2,01</b>
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Permanganate (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,68
Dioxyde de chlore ClO <sub>2</sub>	1,57
Acide hypochloreux	1,49
Chlore (Cl <sub>2</sub> )	1,36

Toutefois, les réactions avec S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> sont très lentes à température ambiante, par conséquent plusieurs techniques sont proposées pour activer ou accélérer la décomposition des molécules organiques [15].

## I. 8 Activation du persulfate

### I. 8.1 Le persulfate

L'ion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Toutefois, ce sel est très stable à température ambiante et les réactions avec cet ion sont généralement lentes.

Peu de données sont disponibles sur les constantes d'acidité de ce dianion. Des travaux effectués en 1981, signalent une première constante d'équilibre inférieure à 0,05.

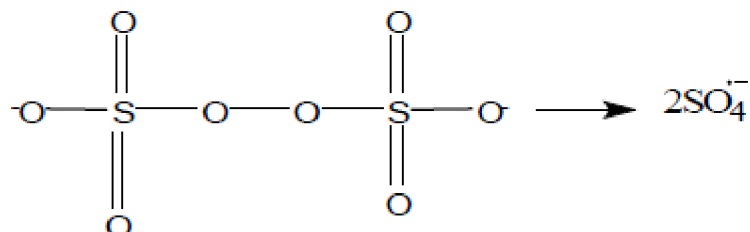


Quant le pH est ≤ 3, ce sel est très soluble dans l'eau et donne une réaction catalysée représentée par la réaction suivante : [16, 17, 18].

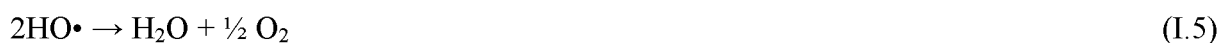


### I.8.2 Activation thermique du persulfate

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O.



Bartlett et Cotman 1949 proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en solution aqueuse suivant [19]:



Kolthoff et Miller [20] ainsi que Price et Clifton [21] rapportent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

### I.8.3 Photolyse du persulfate

Il a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [22].

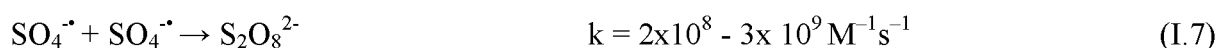


Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351 nm [23].

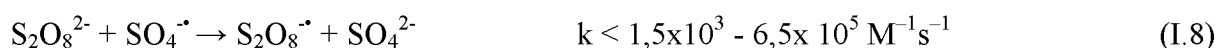
### I.8.4 Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé, le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle  $\text{HO}^{\bullet}$ . Son mécanisme de décomposition en absence de soluté n'a été que relativement peu étudié et celui-ci n'est pas entièrement élucidé. Cependant, la décroissance de la concentration en radicaux sulfate est attribuée aux réactions suivantes [24].

Réaction bimoléculaire:



Réaction avec le persulfate:



Le radical sulfate peut réagir de trois façons :

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

Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , comme  $\text{HO}^{\bullet}$ , réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [25]. D'après Neta *et al.* le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

### I.9 Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation douce

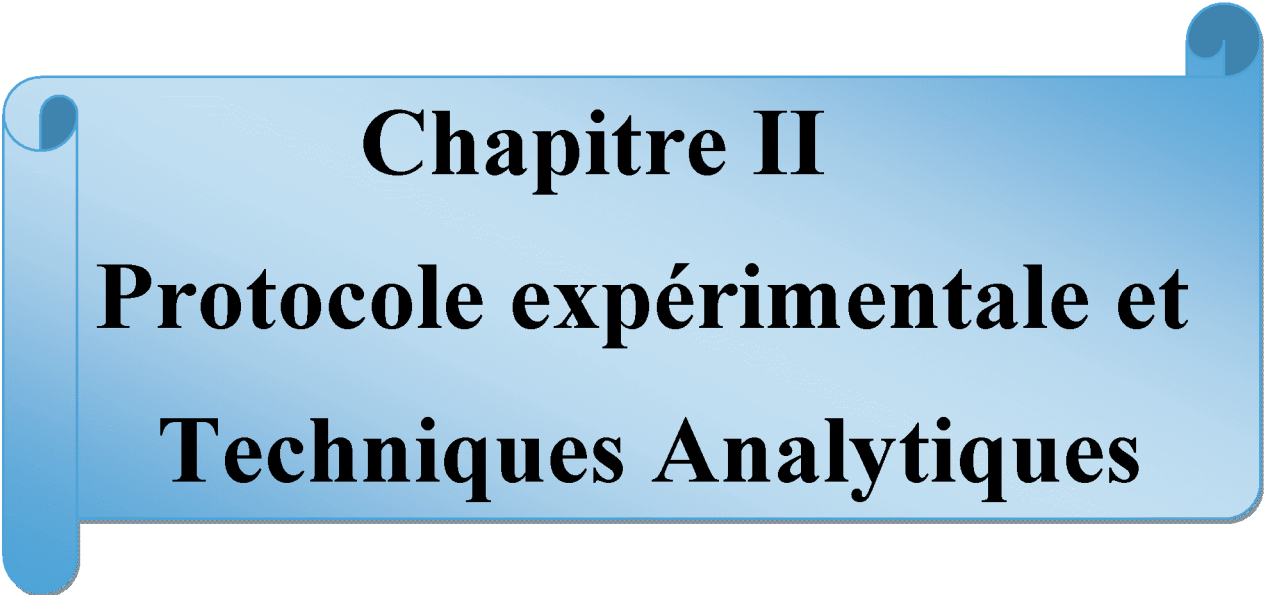
Comme tous les autres procédés, l'oxydation douce est influencée par un grand nombre de facteurs (pH, concentration de l'oxydant, concentration initiale en polluant, Température etc...). Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car dépendante des différents facteurs précédemment.

### 1.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux effectués sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants en générale. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des rejets contenant des colorants.

Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directement traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique. En effet, les colorants constitués de molécules organiques pour la plupart faiblement biodégradables ou non biodégradables ne permettent pas leur traitement par voie biologique, procédé le plus économique à l'heure actuelle.

Les meilleures techniques de traitement des solutions colorées doivent, avant tout, minéraliser complètement les molécules récalcitrantes de colorants afin d'éviter la formation de sous-produits plus toxiques sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères par génération in situ des radicaux hydroxyles, oxydants très puissants. Ces radicaux non sélectifs ont le pouvoir de décolorer, dégrader la quasi-totalité de colorants biorécalcitrants. Cependant, le traitement par les POA nécessite une consommation d'énergie très importante par conséquent des coûts très élevés, particulièrement si une minéralisation complète est visée. Une alternative attractive est d'appliquer un traitement par une oxydation douce (oxydation classique) basé sur l'ajout d'un agent oxydant. Il semble que le traitement par l'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) constitue une technologie émergente et non couteuse pour l'oxydation des polluants organiques.

A blue scroll graphic with a gradient from light blue to dark blue, featuring a white shadow on the left side and a white shadow on the top right corner. The text is centered within the scroll.

**Chapitre II**  
**Protocole expérimentale et**  
**Techniques Analytiques**

## II.1 Produits chimiques utilisés

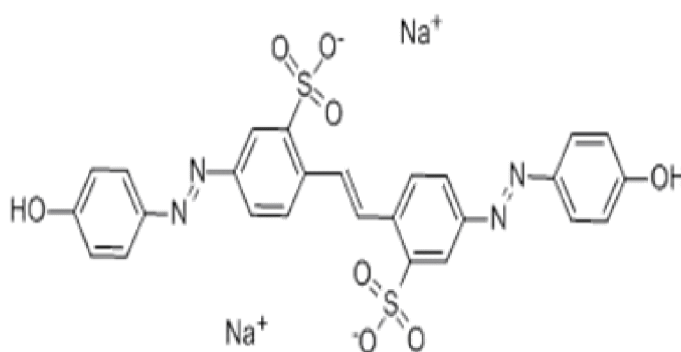
Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau II.1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

**Tableau II.1 :** Les produits chimiques utilisés et leurs origines.

Produits	Origine
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorant jaune Brillant (JB), (<math>C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sigma –Aldrich</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Persulfate de potassium (<math>K_2S_2O_8</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biochem</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acide sulfurique (<math>H_2SO_4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sigma-Aldrich</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfate d'argent (<math>Ag_2SO_4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Riedel-de Haen</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfate mercurique (<math>HgSO_4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biochem</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bichromate de potassium (<math>K_2Cr_2O_7</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Riedel-de Haen</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biphtalate de potassium (<math>KHC_8H_4O_4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sigma-Aldrich</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydroxyde de sodium (<math>NaOH</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Riedel-de Haen</li> </ul>

### II.1.1 Propriétés de jaune brillant

Le polluant considéré dans cette étude est le colorant Jaune Brillant.



**Figure II.1:** La structure chimique du colorant le Jaune Brillant (JB) [13].

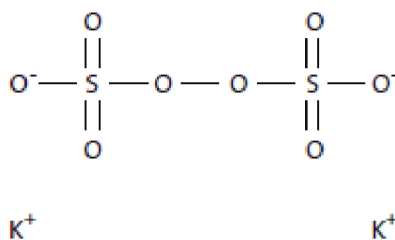
La structure chimique et les caractéristiques de ce colorant sont données dans la figure II.1 et le tableau II.1 respectivement.

**Tableau II.2:** Quelques propriétés de colorant Jaune Brillant [13].

<b>CAS N°</b>	3011-11-04
<b>Formule brute</b>	$C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$
<b>Masse Molaire</b>	624.56 g/mole
<b>Apparence</b>	Solide poudreux, orange, inodore
<b>Application</b>	Fabrication de détergent, cosmétique, encre et teinture des fibres cellulosiques : coton, laine, papier et cuir.
<b>pH</b>	pH 6.0 (jaune) et 8.0 (orange)

### II.1.2 Propriétés de l'oxydant persulfate de potassium

L'oxydant utilisé lors de cette étude est le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ). La structure chimique et les caractéristiques de cet oxydant sont représentés dans la figure II.2 et le tableau II.2 respectivement.



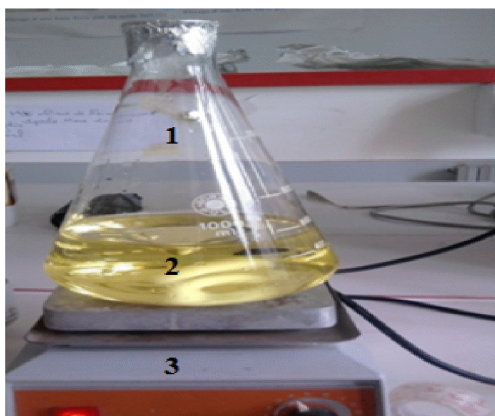
**Figure II.2:** La structure chimique du persulfate de potassium [14].

**Tableau II.3 : Quelques Propriétés de persulfate de potassium [14].**

<b>CAS N°</b>	7727-21-1
<b>Formule brute</b>	$K_2S_2O_8$
<b>Masse molaire</b>	270,3 g/mole
<b>Point de fusion</b>	Décomposition vers 100°C
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Modérément soluble (environ 60 g/L à 25°C)
<b>pH</b>	5-8 à 1% en solution
<b>Etat physique</b>	Cristaux incolores blanc, inodores

## II.2 Dispositif expérimental

La dégradation de la matière organique par le procédé d'oxydation douce a été réalisée en présence du persulfate de potassium dans une erlenmeyer de 500 mL scellée avec du papier aluminium. L'homogénéité de la solution est assurée par agitation magnétique.



1 : Erlenmeyer scellée ; 2 : Mélange (colorant + oxydant) ; 3 : Plaque d'agitation

**Figure II.3 :** Le dispositif expérimental utilisé.

## II.3 Techniques analytiques

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution du pH et de la concentration des composés organiques (colorant) lors de l'oxydation douce ainsi que la mesure et l'évolution de la teneur en carbone organique total (COT) et de la demande chimique en oxygène (DCO) des solutions étudiées.

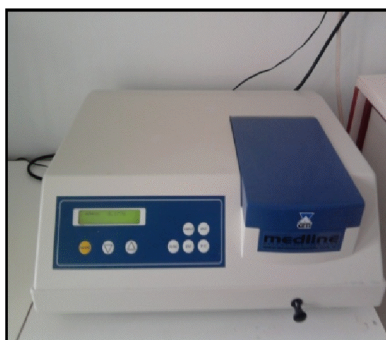
### II.3.1 pH-mètre

Le pH des différentes solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire. L'étalonnage a été effectué par des solutions tampons commerciales de pH 4 et 9. Le pH des solutions a été ajusté à différentes valeurs en utilisant, l'acide sulfurique et la soude.



**Figure II.4** : Le pH mètre.

### II.3.2 Analyse par spectrophotomètre UV-visible



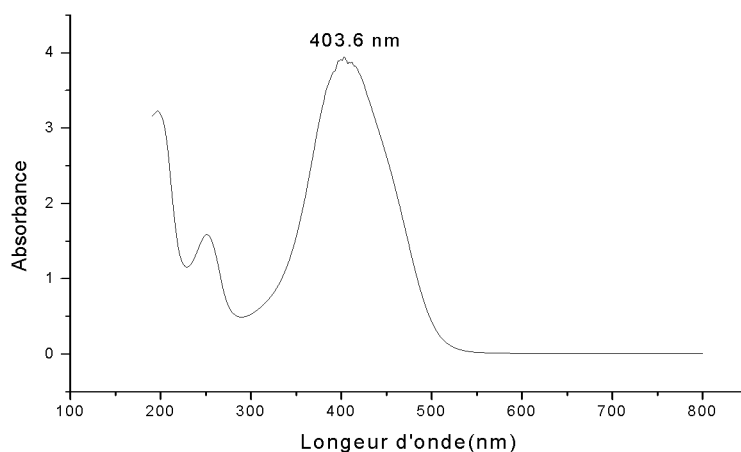
**Figure II.5** : Le spectrophotomètre.

Les différents échantillons du jaune brillant prélevés au cours du traitement par oxydation douce ont été analysés par un spectrophotomètre **Medline MD.1200 UV** en utilisant la loi de Beer -Lambert (Equation II.1).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.1})$$

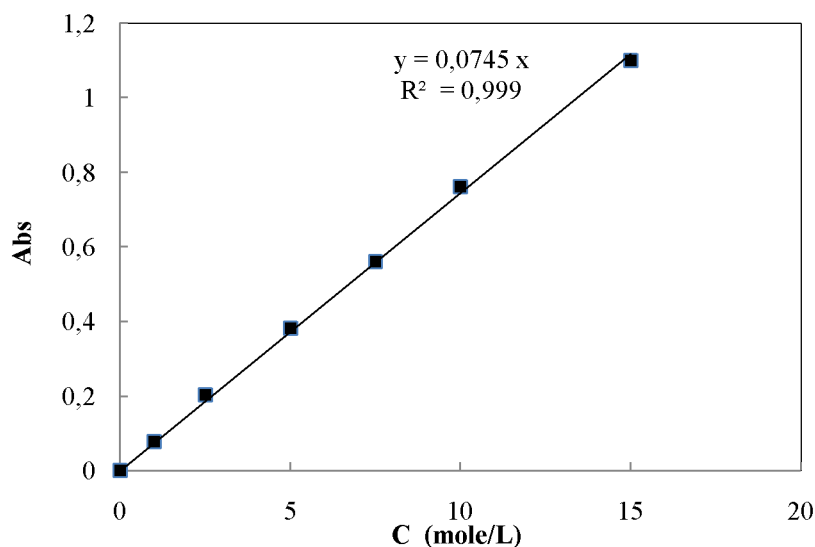
Où, A est l'absorbance (sans unité),  $I_0$  et I sont les intensités lumineuses avec les cellules remplies respectivement avec de l'eau distillée et avec une solution aqueuse du colorant a étudié.

Les concentrations du JB sont déterminées à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance du colorant. La longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  est déterminée par le tracé de l'absorbance en fonction de lambda, les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.6.



**Figure II.6 :** Spectre d'absorption UV-visible du colorant JB dans l'eau ( $C = 10^{-4}$  M).

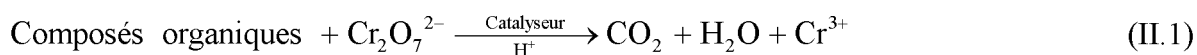
L'évolution de la concentration au cours du temps est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir des étalons (figure II.7). L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en colorant variant de 0 et 15 M.



**Figure II.7 :** La courbe d'étalonnage du colorant JB à  $\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$ .

### II.3.3 Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans l'échantillon. Le principe de mesure est basé sur la méthode standard colorimétrique du chauffage à reflux. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux avec un excès de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) dans une solution d'acide sulfurique. Ceci en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure. Il permet de complexer les ions chlorures (réaction II.1). La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.



Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. Une courbe d'étalonnage obtenue avec Biphtalate de potassium ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) a été utilisée à cet effet.

### II.3.3.1 Préparation des solutions

#### a. Solution de digestion

Dans une fiole de 1 litre, 10,2 g de  $K_2Cr_2O_7$  préalablement séché à  $105^\circ C$  pendant 2h, sont dissoutes dans 500 mL d'eau distillée, puis on ajoute doucement 167 mL de  $H_2SO_4$  et 33,3 g de  $HgSO_4$  et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution est diluée 10 fois avec de l'eau distillée avant utilisation.

#### b. Réactif acide

Une solution réactive est préparée en dissolvant 5,5 g de sulfate d'argent ( $Ag_2SO_4$ ) par 1 Kg d'acide sulfurique 97%.

#### c. Solution étalon

Une solution de Biphtalate de potassium 851 mg/L est préparée, cette solution a théoriquement une valeur de DCO de 1000 mg/L. Des dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées de 100 mL selon la gamme d'étude puis 0,5 mL d'acide sulfurique à 9N est ajouté et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

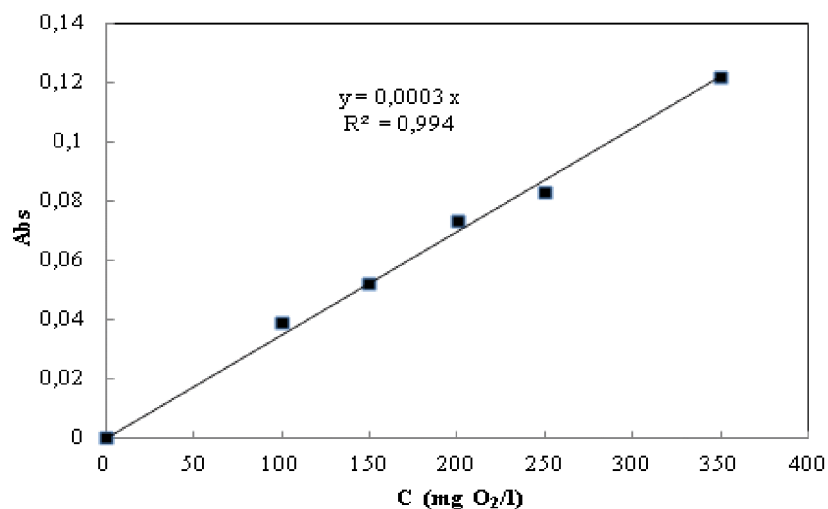
### II.3.3.1 Protocole de mesure de la DCO

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon. On prélève à l'aide d'une pipette 2,5 mL d'échantillon et on l'introduit dans un tube. Puis on ajoute lentement 1,5 mL de la solution de digestion à l'aide d'une burette dans chaque tube 3,5 mL du réactif acide sont aussi ajoutés, les tubes sont vissés et portés dans un bloc chauffant (Thermoréacteur) de type CR 2200 (figure II.8 ) à une température de  $150^\circ C$  durant 2 heures.

Après refroidissement à température ambiante. On mesure l'absorbance de l'échantillon à 600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la demande chimique en oxygène est donnée par la figure II.9.



**Figure II.8** : Le Thermo réacteur de type CR 2200.



**Figure II.9** : La courbe d'étalonnage pour la mesure de DCO.

Le pourcentage d'abattement de la DCO permet d'apprécier l'efficacité de la dépollution de l'eau. Il est exprimé à partir de la relation suivante (Eq II.2)

$$\% \text{ DCO} = \left[ \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \right] \times 100 \quad (\text{II.2})$$

où,  $\text{DCO}_0$  : la valeur initiale de la demande chimique en oxygène exprimée en  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

$\text{DCO}_t$  : la valeur de la demande chimique en oxygène à l'instant (t) exprimée en  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

### II.3.4 Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Lorsque le COT diminue au cours de traitement par oxydation, cela signifie que les

composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à la méthode de test en cuve TOC (cuvette test LCK). En effet, dans les tests traditionnels, l'expulsion du carbone inorganique (CIT) demande beaucoup de temps. Le principe du TOC-X5 permet d'expulser le CIT en cinq minutes seulement. Cette efficacité est due à l'interaction des secousses et du ventilateur. Cependant, les secousses permettent d'expulser de l'échantillon le dioxyde de carbone contenu dans le carbone inorganique. Le ventilateur est chargé d'éliminer ce dioxyde de carbone de la chambre des gaz via la cuvette

La mesure du COT s'est effectuée selon les étapes suivantes :

1. Pipeter l'échantillon dans la cuve de digestion.
2. Agiter la cuve ouverte pendant cinq minutes dans le TOC-X5.
3. Visser le bouchon double.
4. Assembler la cuve indicatrice et de minéralisation l'une à l'autre.
5. Minéraliser pendant deux heures dans le thermostat à 100° C puis laisser refroidir.
6. Faire la mesure du COT à  $\lambda = 435$  nm.

L'abattement du COT nous renseigne sur la fraction de carbone organique transformé en  $\text{CO}_2$  suite à la réaction d'oxydation. Cette grandeur s'exprime par la relation suivante :

$$\% \text{ COT} = \left[ \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right] \times 100$$

(II.3)

où,  $\text{COT}_0$  : la valeur initiale du carbone organique total exprimée en mg C/L.

$\text{COT}_t$  : la valeur du carbone organique total à l'instant (t) exprimée en mg C/L.





**Chapitre III**  
**Résultats et discussion**

### III.1 Etude de la cinétique de dégradation du Jaune Brillant (JB) par le persulfate de potassium $K_2S_2O_8$

Le procédé d'oxydation par la voie douce qui est très simple dans son principe fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, la concentration initiale en colorant, la concentration en oxydant et le pH du milieu sont considérés. Cependant, l'accent est mis sur la cinétique de dégradation du colorant et la figure III.1 montre l'évolution de la dégradation du JB au cours du temps.

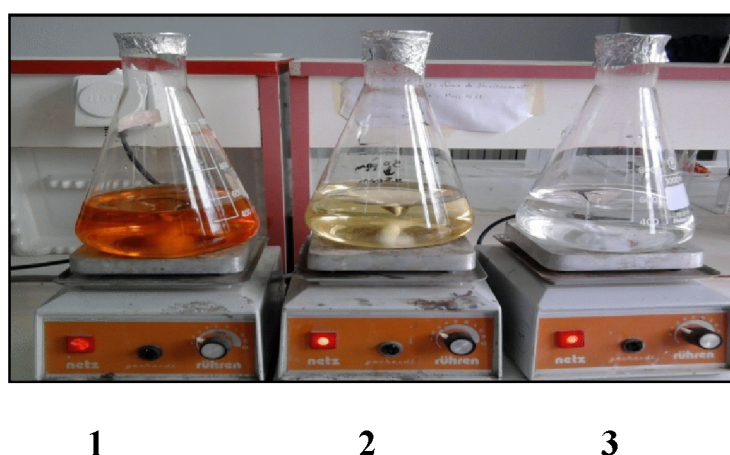


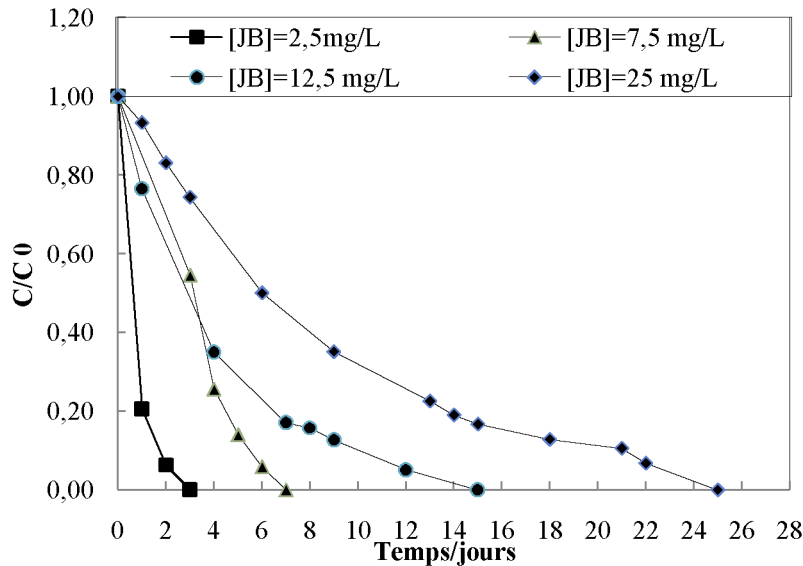
Figure III.1 : Evolution de la dégradation du colorant JB au cours du temps.

#### III.1.1 Influence de la concentration en colorant

Des solutions aqueuses de concentration diluées à partir de la solution mère ( $0,2 \cdot 10^{-3}M$ ) de 2,5 ; 7,5 ; 12,5 et 25 mg/L en JB ont été traitées dans le laboratoire à la lumière du jour en présence de  $0,5 \cdot 10^{-2} M$  de persulfate de potassium sous agitation effrénée fixée à 3 jusqu'à une décoloration totale. Le traitement est effectué à température ambiante (du mois de mars – juin) et le pH du milieu est maintenu à 3 le long de la dégradation. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.1 Cette figure met en évidence l'influence de la concentration du colorant JB lors de l'oxydation par voie douce. L'évolution de la dégradation de la solution est suivie en mesurant au cours du temps l'absorbance à 404 nm.

Les courbes cinétiques de dégradation du colorant JB montrent une diminution exponentielle de la concentration au cours du traitement impliquant ainsi une cinétique de réaction de premier ordre avec les valeurs de constante apparente ( $k_{app}$ , Eq.III.1) de 1,4256 ;

0,3732 et 0,2656 et 0.1157  $j^{-1}$  pour les concentrations initiales 2,5 ; 7,5 12,5 et 25 mg/L respectivement.

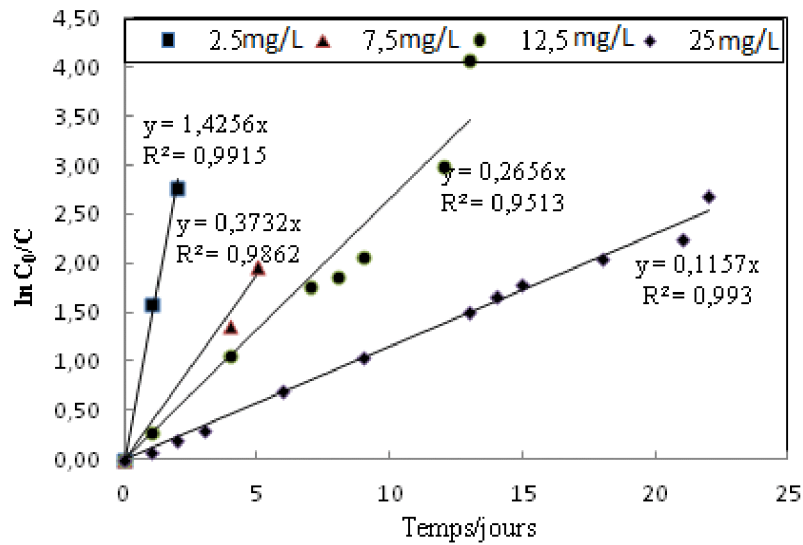


**Figure III.2 :** Influence de la concentration du colorant JB sur la cinétique du traitement par procédé d'oxydation douce [JB] = 2,5; 7,5; 12,5 et 25 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup>; V = 500 mL ; pH = 3.

$$-\frac{d[TC]}{dt} = k_{\text{abs}} [K_2S_2O_8][JB] = k_{\text{app}} [JB] \quad (\text{III.1})$$

En effet, la dégradation totale est obtenue après 3 jours d'oxydation pour la solution à faible concentration (2,5 mg/L). Pour ce même temps, les trois autres solutions 7,5 ; 12,5 et 25mg/L, elles présentent un taux de dégradation du colorant de 48 % ; 47% et 31% respectivement. Par conséquent la dégradation total du colorant JB est obtenue après 7, 15 et 25 jours pour les concentrations en colorant de 7,5 ; 12, 5 et 25 mg/L respectivement. La décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules de colorant [2].

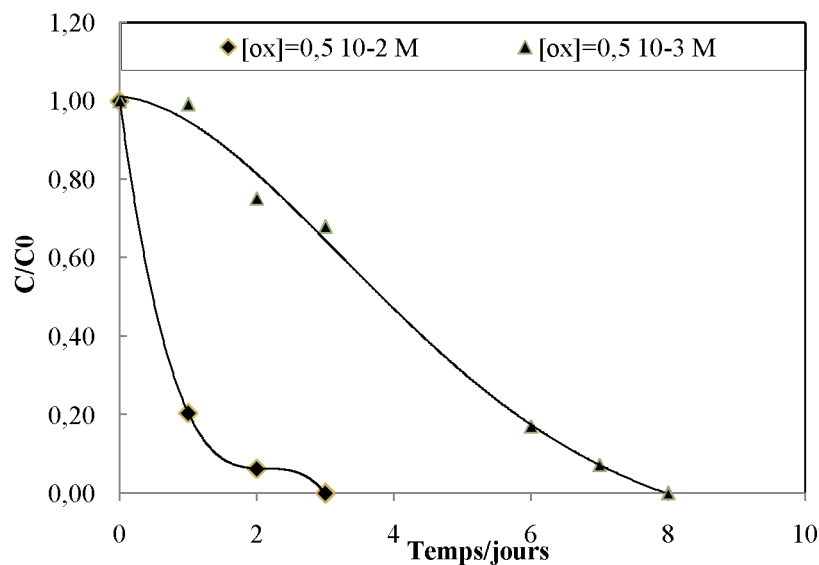
En conclusion, ces résultats montrent que la méthode d'oxydation par la voie douce est applicable pour une large gamme de concentrations du colorant, seulement la concentration 2,5 mg/L est retenue pour optimiser les autres paramètres (concentration en oxydant et le pH).



**Figure III. 3** : Détermination des constantes de vitesse  $[JB] = 2,5 ; 7,5 ; 12,5$  et  $25 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $V = 500 \text{ mL}$  et  $\text{pH} = 3$ .

### III.1.2 Influence de la concentration en oxydant

Une fois la concentration optimale du colorant est déterminée et le pH est fixé à 3, il convient d'établir la concentration en oxydant pour lequel la dégradation du colorant serait cinétiquement favorisée.



**Figure III.4** : Influence de la concentration en oxydant sur la cinétique du traitement par procédé d'oxydation douce  $[JB] = 2,5 \text{ mg/L}$  ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-3}$  et  $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $V = 500 \text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 3$ .

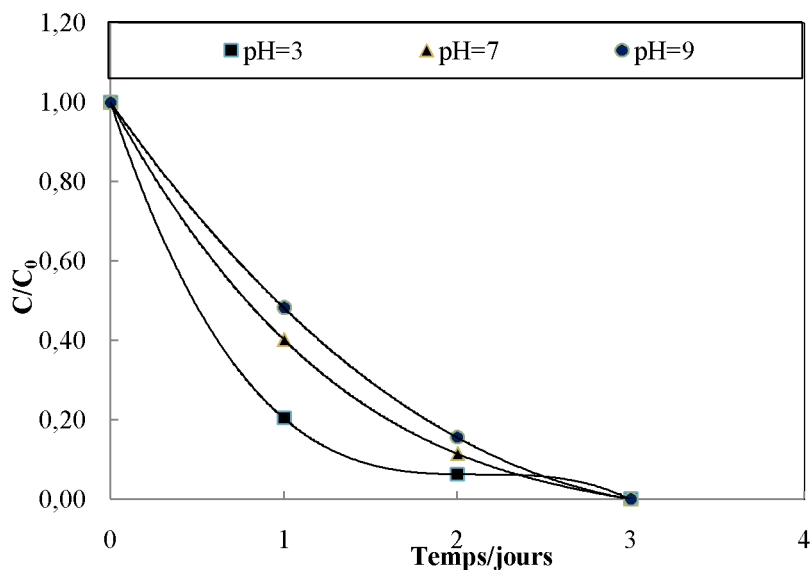
Pour cela, des solutions aqueuses d'une concentration correspondante à 2,5 mg/L en colorant ont été traitées en présence des concentrations en oxydant de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  et  $0,5 \cdot 10^{-2}$  M à température ambiante et en présence de la lumière du jour (Figure III.3) Le procédé d'oxydation douce est correctement décrit par une loi cinétique d'ordre 1 et les constantes apparentes sont reportées dans le Tableau III.1. La dégradation du colorant JB dépend de la concentration du persulfate utilisée, cependant le taux d'oxydation du colorant JB augmente lorsque la concentration initiale en persulfate augmente. Pour les faibles concentrations en  $S_2O_8^{2-}$ , la dégradation de JB ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  mg/L) est lente. En effet la disparition complète du colorant JB est observée au bout de 3 et 8 jours pour une concentration de  $0,5 \cdot 10^{-2}$  et  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M en oxydant respectivement.

**Tableau III.1 :** Dégradation du JB par le procédé d'oxydation douce : Effet de  $[K_2S_2O_8]$  et Calcul de constante cinétique apparente de premier ordre.

Concentration en persulfate de potassium ( M)	Constantes cinétiques apparentes ( $j^{-1}$ )	Coefficient de corrélation $R^2$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,3099	0,88
$0,5 \cdot 10^{-2}$	1,4256	0,99

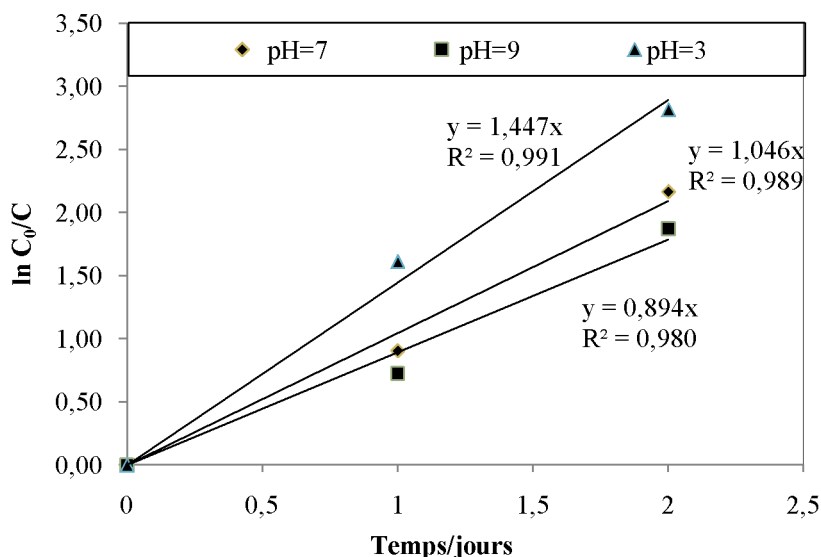
### III.1.3 Influence du PH

Afin de trouver la valeur optimale du pH, correspondant au meilleur rendement de dégradation du colorant JB. Une série d'expériences a été réalisée avec différents pH (3, 7, 9). Bien sûr, les autres paramètres ont été maintenus fixes à savoir la concentration en colorant JB (2,5 mg/L) et la concentration en persulfates de potassium ( $0,5 \cdot 10^{-2}$ M). La figure III.5 montre l'influence du pH sur la cinétique de dégradation du colorant JB par le procédé d'oxydation douce. Les courbes cinétiques de dégradation du colorant JB montrent une diminution exponentielle de la concentration en fonction du temps menant ainsi une cinétique de réaction de premier ordre dont les constantes de vitesses sont 1,4473 ; 1,0466 et 0,8941 pour le pH 3, 7 et 9 respectivement (figure III.6).



**Figure III.5 :** Influence du pH sur la cinétique de dégradation par le procédé d'oxydation douce [JB] = 2,5 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL ; pH = 3, 7 et 9.

En effet, la réactivité de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup> dépend de pH du milieu réactionnel, par conséquent la vitesse de disparition du colorant est plus rapide à pH 3 qu'à pH 7 et 9. Cette accélération est due à la réactivité de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup> dans le milieu acide menant à un taux de dégradation du colorant de 80% après une journée de traitement par voie douce. La dégradation complète du colorant est obtenue après 3 jours de traitement pour les différents pH étudiés.



**Figure III.6 :** Détermination des constantes de vitesse [JB] = 2,5 mg L<sup>-1</sup>; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 0,5 10<sup>-2</sup> M ; V = 500 mL et pH = 3, 7 et 9.

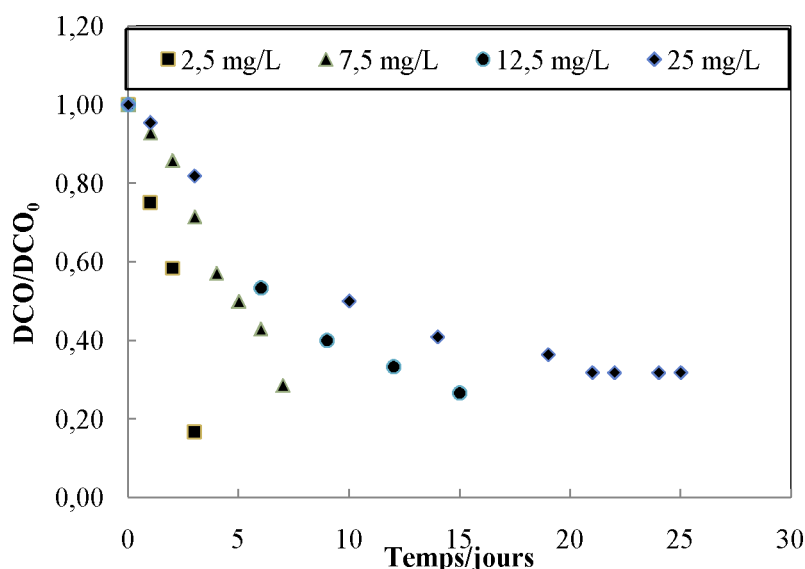
### III.2 Etude de la cinétique d'oxydation du Jaune Brillant (JB) par le persulfate de potassium

Le principal objectif du procédé étudié, rappelons-le, est l'oxydation des polluants organiques. La partie précédente a montré l'efficacité de la dégradation (c'est-à-dire, la disparition du colorant) des polluants organiques par le procédé d'oxydation douce pouvant être optimisée par ajustement des paramètres expérimentaux.

De la même manière, on peut accroître le taux d'oxydation des solutions étudiées en modifiant les paramètres opératoires (la concentration initiale du colorant, la concentration en oxydant et le pH) ayant le plus fort impact sur la cinétique d'oxydation (DCO) et le rendement d'oxydation.

#### II.2.1 Effet de la concentration en colorant

La détermination des cinétiques d'oxydation lors de traitement par le procédé considéré ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour optimiser le procédé utilisé. L'étude de la cinétique d'oxydation du colorant étudié dans ce travail a été réalisée en faisant varier la concentration initiale du colorant JB de 2,5 à 25 mg/L.



**Figure III.7 :** Evolution de la DCO au cours du temps de l'oxydation et l'effet de la concentration initiale en colorant lors du traitement par la voie douce d'une solution aqueuse de JB. [JB] = 2,5 ; 7,5 ; 12,5 ; 25 mg/L;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-2} M$ ;  $V = 500 mL$  et  $pH = 3$ .

La figure III.7 représente l'évolution de l'oxydation de la matière organique contenue dans une solution aqueuse en fonction du temps de traitement pour les différentes concentrations initiales en colorant JB.

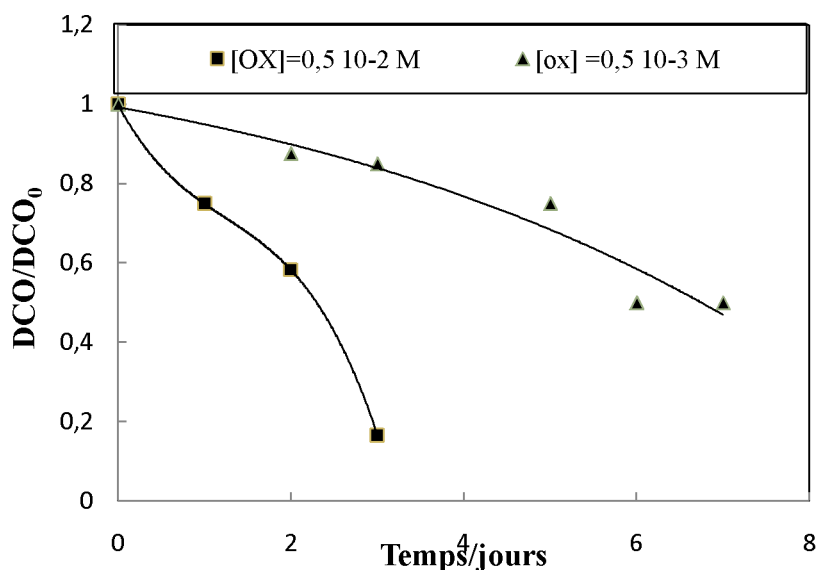
La diminution de la DCO implique une oxydation de la molécule ciblée et par conséquence la modification de sa structure chimique. En outre, plus la concentration initiale est importante, plus le temps d'oxydation requis est long. La vitesse d'oxydation est élevée en début du traitement devient de plus en plus faible avec la durée de traitement à cause de sous produits. Le Tableau III.2 résume les pourcentages d'oxydation obtenus après 3 ; 7 ; 15 et 25 jours de traitement par oxydation douce en fonction de la concentration initiale du colorant JB.

**Tableau III.2 :** Pourcentage d'abattement de la DCO après 3 ; 7 ; 15 et 25 jours de traitement par le procédé d'oxydation douce (dans les conditions expérimentales décrites dans la Figure III. 6).

<b>Concentration initiale en JB (mg/L)</b>	<b>2.5</b>	<b>7,5</b>	<b>12,5</b>	<b>25</b>
<b>DCO<sub>0</sub> (mgO<sub>2</sub>)</b>	40	46.67	50	73.33
<b>(%) d'oxydation après 3 jours de traitement</b>	83,32	-	46,66	18,17
<b>(%) d'oxydation après 7 jours de traitement</b>	-	71,43	49	45,45
<b>(%) d'oxydation après 15 jours de traitement</b>	-	-	73,34	63,18
<b>(%) d'oxydation après 25 jours de traitement</b>	-	-	-	68,18

### III.2.2 Effet de la concentration en oxydant

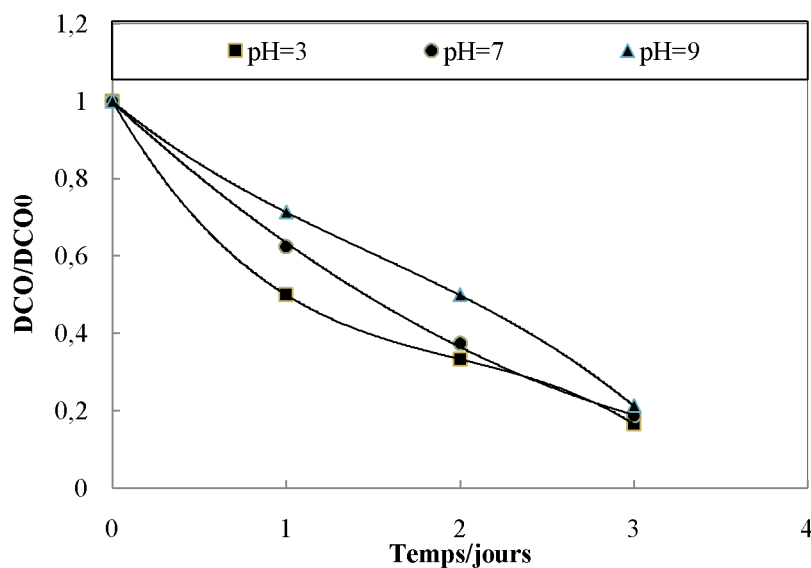
La figure III.8 montre l'évolution de la DCO au cours de temps de traitement et l'influence de la concentration de persulfate de potassium sur l'oxydation du colorant étudié dans les conditions opératoires  $[JB] = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$  et  $\text{pH} = 3$ . L'augmentation de la concentration en persulfate de potassium accélère le processus d'oxydation du colorant, en effet un abattement 83% et 15% en DCO est observé après 3 jours de traitement par oxydation douce pour les concentrations  $0,5 \cdot 10^{-2}$  et  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en oxydant respectivement.



**Figure III.8 :** Evolution de la DCO au cours du temps de l'oxydation et l'effet de la concentration en persulfate de potassium lors du traitement par la voie douce d'une solution aqueuse de JB.  $[JB] = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$  et  $\text{pH} = 3$ .

### III.2.3 Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'oxydation du colorant JB ( $2,5 \text{ mg/L}$ ) par l'oxydation douce a été réalisée à différents pH 3, 7 et 9 pour une concentration initiale en persulfate potassium de  $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (Figure III.9). L'oxydation du JB par les ions  $S_2O_8^{2-}$  progresse plus rapidement pour le pH 3, un taux d'oxydation de 50% est obtenu après 1 journée de traitement par oxydation douce. Ainsi, un faible pourcentage d'oxydation du colorant 33,34% et 28,6% est observé à pH 7 et 9 respectivement. En effet, un taux d'oxydation de 80% est obtenu après 3 jours de traitement pour les différents pH considérés.



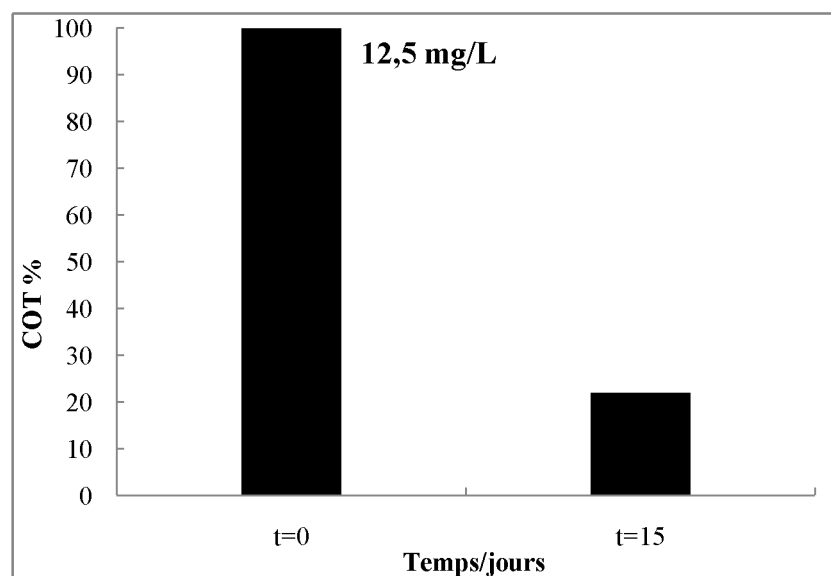
**Figure III.9 :** Evolution de la DCO au cours du temps de l'oxydation et l'effet du pH lors du traitement par voie douce d'une solution aqueuse de JB.  $[JB] = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$  et  $\text{pH} = 3, 7 \text{ et } 9$ .

### III.3 Minéralisation du Jaune Brillant (JB) par le persulfate de potassium

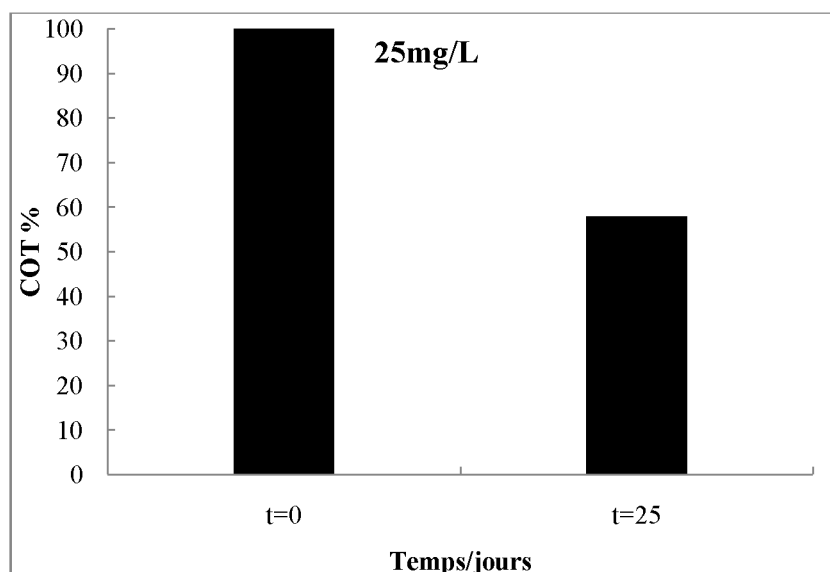
Après la dégradation complète du colorant JB, Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure du carbone organique total (COT) afin de déterminer sa quantité minéralisée durant le traitement par l'oxydation douce. Ainsi, 12,5 et 25 mg/L concentrations en colorant JB ;  $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  concentration en persulfate de potassium et  $\text{pH} 3$  ont été considérés. Les figures (III.10 et III.11) représentent les histogrammes en carbone organique total (COT) avant et après dégradation totale du colorant JB, ce qui montre une minéralisation non complète après dégradation totale de colorant. Le taux de minéralisation diminue avec l'augmentation de concentration, le tableau III.5 montre le pourcentage d'abattement du COT après 15 et 25 jours de traitement pour les concentrations initiales 12,5 et 25 mg/L en colorant JB. Ces résultats montrent la performance du procédé étudié.

**Tableau III.3 :** Pourcentage d'abattement du COT après traitement par le procédé d'oxydation douce.

Concentration initiale en colorant JB (mg/L)	Temps de traitement par l'oxydation douce (Jours)	Pourcentage d'abattement en COT
12,5	15	78
25	25	58



**Figure III.10 :** L'évolution du COT avant (t=0) et après dégradation totale (t=15) du colorant JB pour la concentration initiale 12,5 mg/L.



**Figure III.11 :** L'évolution du COT avant (t=0) et après dégradation totale (t=25) du colorant JB pour la concentration initiale 25 mg/L.

Cette minéralisation obtenue peut s'expliquer par la formation des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  lors du traitement par l'oxydation douce. Cependant, l'activation des anions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  par la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 387 nm a permis la génération des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  qui sont responsables de la minéralisation du colorant selon la réaction (I.6). La lumière du jour (spectre solaire) représente environ 3-5% de la lumière UV [26].



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Des solutions aqueuses synthétiques chargées en colorant jaune brillant sont traitées en présence du persulfate de potassium comme oxydant et de la lumière du jour.

L'objectif de cette étude était d'une part de démontrer la performance du procédé d'oxydation par voie douce dans le traitement des colorants et d'autre part d'étudier les effets des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, d'oxydation et de minéralisation du colorant étudié.

Nous avons montré dans ce travail que le traitement par oxydation douce, conduit à la dégradation complète des concentrations en colorants JB considérés. Ainsi nous avons démontré que le procédé considéré est efficace et applicable à une large gamme de concentration. La cinétique de dégradation diminue exponentiellement en fonction du temps de traitement menant à une cinétique de réaction de premier ordre.

Dans les conditions optimales considéré, concentration en colorant JB 2,5 mg/L, concentration en oxydant  $0,5 \cdot 10^{-2}$  M et le pH 3. La dégradation totale du colorant est observée après 3 jours de traitement et un taux d'oxydation de 83 % est évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

La minéralisation est estimée par la mesure du carbone organique totale (COT) avant et après dégradation totale des solutions aqueuses à 12,5 et 25 mg/L en colorant JB, un taux de minéralisation de 78% et 58% est observé après 15 et 25 jours de traitement respectivement. Ces taux de minéralisation nous permettent de dire que le procédé d'oxydation par voie douce est un procédé efficace pour le traitement les polluants organiques.

En perspective, il est important de faire un test de biodégradabilité afin de voir si les solutions traités par le procédé utilisé sont biodégradable.

## Bibliographie

[1] MONERET D.A VAUTRIN/B. (1977). AUBERT. Le risque de sensibilisation aux colorants alimentaires et pharmaceutiques, Editions Masson.

[2] BENGRINE A. (2011) Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. MEMOIRE magistère : Chimie inorganique et environnement : Université Abou Bekr Belkaid (Algérie).

[3] BOUAFIA S. (2010) Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Doctorat : Génie des procédés science et Techniques de l'Environnement : Université Paris-Est et Saâd Dahlab (France et Tunis).

[4] Capon M V ,Coyrilleu,C . (1999).Valette, chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique

[5] Oubagha N. (2012) Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Mémoire magister :Chimie de l'environnement :Université Mouloud Mammeri (Algérie).

[6] Zakaria R S. (2010) Elimination d'un polluant organique par photo dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire Magister : Chimie analytique et physique : Université Mentouri (Algérie).

[7] Errais E. (2011) Réactivité de surface d'argile naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Doctorat : Géochimie de l'environnement :Université de Strasbourg (France).

[8] Hedi B M. (2011) Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement .Journal of water science ,vol : 24, n° 3, 209-238.

[9] Baraka N. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de Doctorat ; Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués :Université Ibn Zohir (Maroc).

[10] Zidani L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo catalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs).Mémoire Magister :chimie de l'eau /dessalement et environnement : Université De Batna (Algérie).

[11] Hammami S. (2008) Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée .Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat : Géomatériaux : Université Paris-Est et Tunis El Manar.

[12] Block P.A., Brown R.A., Robinson D. (2004), Proceeding of the Forth International Conference on The Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, California USA.

[13] Salari D, Niaei A, Aber S, M.H. (2009). Rasoulifard, The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process in a rectangular continuous photoreactor, J. Hazard. Mater. 166, 61–66.

[14] Liang, C.J., Bruell, C.J. Marley, M. C. et Sperry, K.L.(2003), Thermally actived persulfate oxidation of trichloethylene (TCE) and 1.1.1 trichloroethane ( TCA) in aqueous systems and soil slurries. Soil and sediment contamination, 12 (2), 207-228.

[15] Khataee A R, Mirzajani O. (2010). UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: modeling of key factors by artificial neural network, Desalination 251 ,64–69.

[16] House D A, (1962). Kinetics and mechanisms of oxidations by peroxydisulfate. Chem. Rev. 62 (3), 185–203.

[17] Goulden P D, Anthony DHJ. (1978). Kinetics of uncatalyzed peroxidisulfate oxidation of organic material in fresh water. Anal. Chem, 50 (7), 953-958.

[18] Peyton G R. (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. Mar. Chem. 41, 91–103.

[19] Bartlett P D, Cotman JD. (1949). Kinetics of the decomposition of K persulphate in aqueous solutions of MeOH. Journal of the American Chemical Society, 71, 1419.

[20] Kolthoff I M , Miller I K. (1951). The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. Journal of American chemical Society, 73, 3055-3059.

[21] Price GJ, Clifton A A. (1996)."Sonochemical acceleration of persulfate decomposition", *Polymer*, 37(17). 3971-3973

[22] Tsao M S et Wilmarth W K. (1959). Photolytic decomposition of persulphate. *Journal of Physical Chemistry* 6 , 346-353.

[23] Herrmann H. (2007). On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O<sup>•</sup>/OH, SO<sub>x</sub><sup>•</sup> and Cl in aqueous solution .Physical Chemistry - Chemical Physics, 9 , 3935-3964.

[24] Chitose N, Katsumura Y, Domae M, Zuo Z. et Murakami T. (1999). Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams-2. Yield of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> formed by scavenging hydrated electron as a function of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> concentration. Radiation Physics and Chemistry, 54 385-391.

**[25]** Neta P V , Madhavan H , Zemel R W. (1977). Fessenden, Rate constants and mechanism of reaction of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99, 163–164,

**[26]** Chebli D. (2012). Traitement des eaux usées : Dégradation des colorants par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique .Thèse de Doctorat : Université Ferhat Abbas (Algérie).

## Résumé

Dans le cadre de notre étude, nous avons appliqué le procédé d'oxydation par voie douce en mode batch, dans le traitement des colorants en présence du persulfate de potassium comme oxydant ainsi d'étudier les effets des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, d'oxydation et de minéralisation du colorant étudié. Les résultats montrent que la cinétique de dégradation diminue exponentiellement en fonction du temps de traitement menant à une cinétique de réaction de premier ordre et un taux de minéralisation de 78 et 58% après 15 et 25 jours de traitement respectivement..

**Mots clés:** *procédé d'oxydation, colorant, persulfate de potassium, dégradation, dépollution*

## Abstract

The objective of this study was to apply the oxidation process by soft path in batch mode, for the treatment of dyes in the presence of potassium persulphate as oxidant as well as to study the effects of experimental parameters affecting the rate of degradation, oxidation dye and mineralization. The results of the kinetics of degradation show an exponential decay curve, having a kinetic first order reaction. The rate of mineralization was observed at 78 and 58% after 15 and 25 days of treatment, respectively.

**Keywords:** *oxidation process, dye, potassium persulphate, degradation, pollution*