



Université Mohamed Boudiaf-M'sila



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Numéro de série :

Numéro d'enregistrement :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

THEME

**Dégradation des molécules POP par le procédé ISCO
(ions persulfates)**

Présentée Par :

LAHMAR Nedjma

Soutenue le : 25/06/2025

Devant le jury composé de :

Azzedine MELOUKI	MCA	Univ-m'sila	Président
Mokhtar DJEHICHE	Professeur	Univ-m'sila	Promoteur
Azzedine BENYAHIA	Professeur	Univ-m'sila	Examineur
Hadi DEBIH	Professeur	Univ-m'sila	Examineur
Lotfi BENMEKHBI	Professeur	Univ-constantine3	Examineur

Année Universitaire : 2024-2025

Remerciement

Je voudrais commencer par exprimer ma reconnaissance envers Allah, le Très Miséricordieux, qui m'a doté de la force, du courage et de l'audace nécessaires pour entreprendre ce travail modeste. Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Pr. Djehiche Mokhtar, pour son soutien inestimable, sa confiance, ses conseils pertinents et ses encouragements. Je lui adresse ma sincère reconnaissance pour sa présence constante et pour tous les efforts qu'il a investis tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements aux membres du jury d'examen pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de discuter et d'évaluer cette recherche, sous la présidence du Dr. MELOUKI Azzedine à l'Université de M'sila, ainsi qu'aux examinateurs, à savoir : Pr. DEBIH Elhadi et Pr. BENYAHIA Azzedine de l'Université de M'sila, et Pr. BENMEKHBI Lotfi de l'Université de Constantine 3 pour avoir jugé ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette recherche. Je remercie tout spécialement le chef du département de chimie et le chef du laboratoire de chimie d'université de Msila, ainsi que le chef du centre de technologie et les ingénieurs de laboratoire de la faculté des sciences et du technologie d'université de M'sila pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce projet. Je voudrais également remercier mes collègues pour leur soutien, leur motivation et leur aide au long de cette étude.



Dédicaces

Je tiens à remercier du fond du cœur tous mes proches. Leur amour, leur confiance et leur soutien m'ont aidée à surmonter de nombreux obstacles. Ce travail est autant le mien que le leur.

Je dédie ce travail à mes parents, qui m'ont toujours aidée et encouragée. Je les remercie de m'avoir réconfortée dans les moments de doute et d'avoir constamment prié pour moi. Ils m'ont donné la force intérieure nécessaire pour mener à bien ce parcours jusqu'au bout. Ces quelques mots ne sauraient exprimer toute la reconnaissance que je leur dois.

Je dédie également ce travail à mon cher fils, source de bonheur et d'inspiration. Sa présence dans ma vie m'a donné la motivation de persévérer, et j'espère que cette réalisation sera pour lui une source de fierté à l'avenir.

Bien sûr, je suis également très reconnaissante à mon mari, mon partenaire dans cette aventure, qui ne m'a jamais fait défaut dans son soutien et ses encouragements. Il a été un véritable pilier dans les moments difficiles.

Je souhaite aussi exprimer toute mon affection à mes frères et sœurs, qui ont toujours été là pour m'apporter leur aide et leurs conseils dès que j'en avais besoin. Leurs paroles bienveillantes et leur soutien constant ont été pour moi un appui moral précieux, qui m'a permis d'avancer avec confiance.



Sommaire

Sommaire	V
Liste des illustrations	VI
Liste des abréviations	VIII
Introduction générale	1
I Procédés d'oxydation chimiques in situ (ISCO)	4
I.1 Introduction	5
I.2 Différents procédés ISCO	5
I.3 Choix des procédés ISCO	6
I.4 Applications du procédé ISCO dans le traitement de l'eau	7
I.5 Ion persulfate	8
I.5.1 Propriétés physiques et chimiques du persulfate	8
I.5.2 Méthodes d'activation du persulfate	10
I.5.2.1 Activation alcaline	10
I.5.2.2 Activation par radiation	11
I.5.2.3 Activation par des matériaux à base de carbone	12
I.5.2.4 Activation par des catalyseurs métalliques	13
I.5.2.5 Activation thermique	13
I.5.2.6 Activation hybride	15
I.5.3 Effet du pH sur la production des radicaux	16
I.6 Mécanismes d'oxydation par les radicaux sulfates	16
I.7 Conclusion	17
II Polluants organiques persistants	18
II.1 Introduction	19
II.2 Polluants organiques persistants	19
II.2.1 Caractéristiques des POP	20
II.2.2 Sources des polluants organiques persistants	21
II.2.3 Législation et conventions internationales sur les POP	22
II.3 Les colorants : des polluants organiques persistants	23

II.4	Généralité	23
II.5	Colorants azoïques	25
II.5.1	Caractéristiques des colorants azoïques	26
II.5.2	Impact des colorants azoïques	28
II.6	Choix d'étude	28
II.6.1	Colorant Jaune orangé S (E110)	29
II.6.2	Propriétés physiques et chimiques d'E110	29
II.6.3	Synthèse d'E110	29
II.6.4	Application d'E110	30
II.6.5	Impact d'E110	30
II.7	Conclusion	31
III Matériels et méthodes		32
III.1	Introduction	33
III.2	Matériels et produits	33
III.2.1	Matériels utilisés	35
III.2.2	Dispositif expérimental	37
III.3	Méthodes expérimentales	38
III.4	Activation thermique d'ion persulfate	39
III.5	Appareillage	39
III.5.1	pH-mètres	39
III.5.2	Spectroscopies UV – Visible	39
III.5.3	Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)	40
III.5.4	Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	41
III.5.5	Manipulations	42
IV Résultats et discussion		43
IV.1	Introduction	45
IV.2	Études préliminaires	45
IV.2.1	Étude de la dégradation de RhB par l'IPS	45
IV.2.1.1	Équations cinétiques	46
IV.2.1.2	Réaction directe entre RhB et IPS	48
IV.2.1.3	Constante de vitesse de la réaction entre la RhB et l'IPS	50
IV.2.1.4	Réactions compétitives dans la dégradation de RhB	52
IV.2.1.5	Comparaison des valeurs du k_5 avec les valeurs indiquées dans la littérature scientifique	54
IV.2.1.6	Analyse spectrophotométrique	54
IV.2.2	dégradation du BBT (Effet de la matrice d'eau)	56
IV.2.2.1	Effet des sels sur la dégradation du BBT	56
IV.2.2.2	Effet des métaux de transition	59

IV.3 Dégradation d'E110 à l'aide d'IPS activé thermiquement	60
IV.3.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	
.	61
IV.3.2 Élaboration de la courbe d'étalonnage	61
IV.3.3 Évaluation de la biodégradabilité d'E110	63
IV.3.4 Effets des divers facteurs sur la dégradation d'E110 en milieu acide	63
IV.3.4.1 Effet de concentration initial d'E110	63
IV.3.4.2 Effet de concentration initial d'IPS	65
IV.3.4.3 Effet de température	67
IV.3.4.4 Etude cinétique	69
IV.3.4.5 Effet de pH	71
IV.3.4.6 Effet des sels	72
IV.3.4.7 Effet de Chlorure	74
IV.3.4.8 Effets des métaux et de leurs oxydes	75
IV.3.5 Effet du milieu basique sur la dégradation d'E110	78
IV.3.5.1 Effet de concentration initial d' E110	79
IV.3.5.2 Effet de concentration initial d'IPS	80
IV.3.5.3 Effet de Température	81
IV.3.5.4 Comparaison entre la dégradation de l'E110 en milieu	
acide et basique	82
IV.3.6 Evolution spectrale	82
IV.3.7 Mécanisme de dégradation d'E110	84
Conclusion générale	89

Liste des illustrations

Figures

I.1	Évolution de la littérature publiée concernant l'ISCO	5
I.2	System d'injection (ISCO)	7
I.3	Ion persulfate 3D	9
I.4	les méthodes d'activation du persulfate	10
I.5	Méthodes d'activation hybride	15
II.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	25
II.2	Structure chimique d' E 110	29
III.1	Appareillage expérimental destiné à l'étude de la dégradation des colorants	38
III.2	pH mètre	40
III.3	spectrophotomètre UV-VIS	41
III.4	DBO-mètre	41
IV.1	a : effet de la concentration initiale d'IPS sur sa réaction directe avec la RhB. b : Courbe du pseudo-premier ordre pour la phase lente de la dégradation de RhB.	49
IV.2	Effet d'éthanol sur la dégradation de RhB	51
IV.3	Effet du température sur l'efficacité de l'élimination de RhB par l'IPS. . .	52
IV.4	Représentation graphique d'équation d'arrhenius pour la dégradation de RhB.	55
IV.5	Évolution du spectre UV-visible de RhB, a) 25 ⁰ C, b) 40 ⁰ C, c) 50 ⁰ C, et d) 60 ⁰ C.	56
IV.6	Effets des sels sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans sels	58
IV.7	Effet de taille des ions sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans chlorure	59
IV.8	Effets des métaux de transition sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans métaux	60
IV.9	Spectre UV-Visible du Jaune Orange S (E110).	62

IV.10	Courbe d'étalonnage d'E110	62
IV.11	Effet de la concentrations initiales d'E110 sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	64
IV.12	Effet de la concentrations initiales d'IPS sur l'efficacité de la dégradation d'E110.	66
IV.13	Représentation graphique des valeurs de temps de demi-vie d'E110 $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale d'IPS.	66
IV.14	Effet de la température sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	67
IV.15	Graphiques d'Arrhenius et de l'équation d'Eyring pour la dégradation de l'E110.	69
IV.16	Courbes de dégradation E110 de premier et de deuxième ordre pour des rapports $[PS]/[E110]$ de a) 0,27 et b) 11,2	71
IV.17	Évolution de l'efficacité de dégradation d'E110 en fonction du temps	72
IV.18	Effet de pH sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	73
IV.19	Effet des sels sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans sels	74
IV.20	Effet des différentes sources de chlorure sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans chlorure	75
IV.21	Effet des métaux de transition sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans métaux	76
IV.22	Effet des métaux de transition sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans sels métaux)	77
IV.23	Effet des oxydes métalliques sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans oxydes)	78
IV.24	Effet des oxydes métalliques sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans oxydes	79
IV.25	Effet de la concentration initiale d'E110 sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	80
IV.26	Effet de la concentration initiale d'IPS sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	81
IV.27	Effet de la température sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.	82
IV.28	Spectres UV-Visible de la solution E110 pendant l'élimination par le PS. a) pH=3 et b) pH=9	84
IV.29	Voies possibles vers les fragments du colorant E110	85

Tableaux

I.1	Propriétés physiques et chimiques d'ion persulfate	9
II.1	Quelques polluants organiques persistants et leur durée de vie	20
II.2	Principaux types et sources de polluants organiques persistants (POP)	22
II.3	Propriétés physiques et chimiques.	26
II.4	Caractéristiques physiques générales des colorants azoïques	27
II.5	Propriétés physiques et chimiques.	30
III.1	Produits chimiques utilisées	34
III.2	Matériel et verrerie de laboratoire	35
IV.1	Constantes de vitesse pour la dégradation de RhB	54
IV.2	Variations de la force ionique dans la dégradation du BBT à différents types de sels	59
IV.3	Paramètres thermodynamiques d'activation de la dégradation d'E110 par l'IPS	69
IV.4	Constante de vitesse apparente (K_{obs}) dans le milieu acide et basique	83

Liste des abréviations

A	Absorbance
BBT	Bleu de bromothymol
COV	Composés organiques volatils
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
E110	Colorant Jaune orangé S
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
ISCO	Oxydation Chimique in situ
IPS	Ion persulfate
K_{obs}	Constante de vitesse apparente
Mn	Ion métallique
POP	Polluants organiques persistents
PCB	Polychlorobiphényles
RH	Radicaux hydroxyles
RS	Radicaux sulfates
RhB	Rhodamine B

Introduction Générale

Les polluants organiques persistants (POP) présentent un problème environnemental mondial en raison de leur nature stable et de leur résistance à la dégradation dans des conditions naturelles. Ces substances se caractérisent par leur capacité à s'accumuler dans les écosystèmes et à se propager à travers les chaînes alimentaires, ce qui peut avoir des effets néfastes à long terme sur la santé des êtres vivants. Parmi ces polluants, les colorants azoïques retiennent une attention particulière, car ils sont largement utilisés dans divers secteurs, comme la teinture textile, l'imprimerie et les produits cosmétiques. En raison de leur structure chimique complexe et de leur grande stabilité, les méthodes de traitement conventionnelles s'avèrent souvent insuffisantes pour les éliminer, ce qui montre l'importance de développer des techniques de traitement plus efficaces [45, 46].

Les techniques d'oxydation chimique in situ (ISCO) représentent des procédés prometteurs pour le traitement des POP car elles utilisent des radicaux libres capables de dégrader des composés organiques complexes en substances moins toxiques. Parmi ces méthodes, l'oxydation utilisant le persulfate activé ($S_2O_8^{2-}$) a démontré son efficacité pour éliminer des polluants persistants. L'ion persulfate (IPS) peut être activé par diverses approches, telles que la chaleur, l'utilisation de catalyseurs métalliques ou des rayons ultraviolets, ce qui favorise la formation de radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) et d'hydroxyle (OH^{\bullet}) hautement oxydants [47, 48].

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier la dégradation des colorants azoïques (E110) par l'ion persulfate activé. En revanche, pour étudier ce colorant et comprendre ses cinétiques de dégradation, il est nécessaire de réaliser des études préliminaires sur d'autres colorants tel que rhodamine B et bleu de bromothymol.

Introduction Générale

L'étude examine l'effet de différents facteurs, tels que la concentration d'ion, la concentration de colorant, la température, le pH, la présence des sels, de métaux et d'oxydes métalliques, sur l'efficacité de la dégradation. En outre, l'efficacité de la technique a été évaluée dans des milieux acides et basiques, la mécanisme de dégradation chimique possible a été proposé, en mettant l'accent sur l'identification des produits intermédiaires et leur conversion en composés non toxiques. Le manuscrit de mes travaux se répartit en quatre chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre nous présentons la technologie d'oxydation in situ pour le traitement des polluants. Diverses méthodes d'oxydation in situ et leurs choix sont analysés. L'IPS, ses propriétés chimiques et physiques et son rôle en tant qu'oxydant efficace sont mis en évidence. Le chapitre concerne également les méthodes d'activation d'IPS, telles que la chaleur, la catalyse métallique, l'activation basique et l'effet du pH sur la production de radicaux libres. Enfin, les applications de la technique dans le traitement des eaux contaminées sont passées en revue.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des POP, en mettant en avant leurs principales sources ainsi que leurs propriétés chimiques et physiques. De plus, il propose une étude des colorants, en particulier le colorant E110, choisi pour notre étude.

Le troisième chapitre (matériels et méthodes) consacré aux matériaux et méthodes, décrit les produits chimiques et les instruments analytiques utilisés afin d'assurer la précision des mesures. Il présente également les méthodes expérimentales mises en œuvre dans l'étude.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie concerne une étude préliminaire, dont la rhodamine B et le bleu du bromothymol sont visés. Dans cette partie et dans un premier temps, nous avons essayé de montrer l'intérêt de la réaction directe entre l'ion et la rhodamine B. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dégradation du BBT par voie radicalaire en intégrant plusieurs paramètres physicochimiques.
- La deuxième partie de cette étude porte sur l'élimination du colorant azoïque E110

Introduction Générale

via l'oxydation par le persulfate, en mettant en évidence l'activation thermique de ce dernier. L'influence de divers paramètres expérimentaux a été systématiquement évaluée, notamment la température, les concentrations initiales de persulfate et de colorant, le pH du milieu réactionnel, la présence de métaux de transition, de sels inorganiques, ainsi que d'autres facteurs susceptibles d'affecter l'efficacité du procédé de dégradation. Par ailleurs, une analyse cinétique, couplée à une étude mécanistique, a été menée afin de mieux comprendre les voies réactionnelles impliquées. Les conclusions et les perspectives de ce travail seront finalement présentées

CHAPITRE I

PROCÉDÉS D'OXYDATION CHIMIQUES IN SITU (ISCO)

Contenu du chapitre

I.1	Introduction	5
I.2	Différents procédés ISCO	5
I.3	Choix des procédés ISCO	6
I.4	Applications du procédé ISCO dans le traitement de l'eau	7
I.5	Ion persulfate	8
I.5.1	Propriétés physiques et chimiques du persulfate	8
I.5.2	Méthodes d'activation du persulfate	10
I.5.2.1	Activation alcaline	10
I.5.2.2	Activation par radiation	11
I.5.2.3	Activation par des matériaux à base de carbone	12
I.5.2.4	Activation par des catalyseurs métalliques	13
I.5.2.5	Activation thermique	13
I.5.2.6	Activation hybride	15
I.5.3	Effet du pH sur la production des radicaux	16
I.6	Mécanismes d'oxydation par les radicaux sulfates	16
I.7	Conclusion	17

I.1 Introduction

Les procédés ISCO ont connu une évolution remarquable ces dernières années (Figure I.1), grâce à leur flexibilité et à leurs applications élargies. Bien qu'ils soient principalement destinés au traitement des eaux usées, ils s'appliquent également au traitement des eaux souterraines, à la dépollution des sols, au traitement des composés organiques volatils et à la gestion des odeurs, ils peuvent même désinfecter ou stériliser les bactéries, les virus et d'autres microorganismes [1,2].

Les procédés d'oxydation chimique in situ sont en effet puissants, capables de générer des oxydants secondaires (radicaux libres) à forte capacité d'oxydation. Ces méthodes reposent sur des mécanismes chimiques, photochimiques, non photochimiques et catalytiques qui activent des agents tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le persulfate, ce qui conduit à la formation de radicaux tels que HO^\bullet , HO_2^\bullet , $SO_4^{\bullet-}$ et $O_2^{\bullet-}$. Ces radicaux sont puissants et hautement réactifs [3,4].

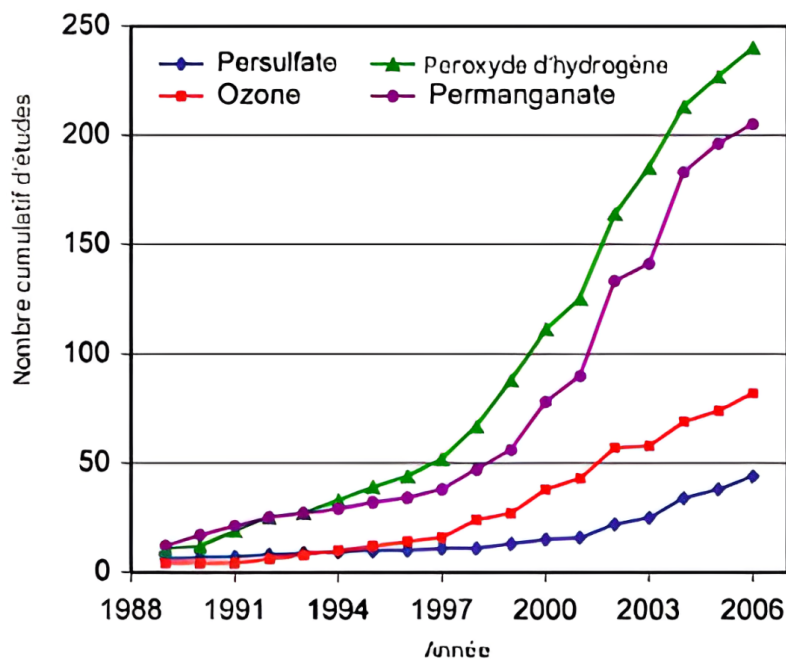


FIGURE I.1 – Évolution de la littérature publiée concernant l'ISCO [5]

I.2 Différents procédés ISCO

Le procédé ISCO, s'appuie sur divers mécanismes pour activer les agents oxydants et générer des radicaux efficaces dans la dégradation des polluants organiques. La réaction de Fenton est la plus largement reconnue, utilisant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en

présence d'ions de fer (Fe^{2+}) pour générer des radicaux hydroxyles (RH), qui se révèlent particulièrement efficaces pour oxyder les contaminants organiques présents dans le sol et les eaux souterraines [6]. L'ozone (O_3), faisant partie des ISCO, peut être appliqué en l'injectant dans des sols ou des eaux polluées, où il se décompose pour produire des radicaux hydroxyles. Son efficacité peut être augmentée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène [7]. De plus, IPS peut être activé par plusieurs méthodes, y compris l'activation thermique, qui génère des radicaux sulfates (RS), ainsi que par activation chimique via des ions métalliques ou des agents réducteurs [8].

I.3 Choix des procédés ISCO

Le choix des procédés *ISCO* est influencé par des facteurs essentiels qui impactent l'efficacité du procédé et sa capacité à traiter les contaminants. Les facteurs les plus déterminants pour sélectionner la technologie la plus appropriée permettant d'atteindre les performances environnementales souhaitées incluent notamment les suivants [9, 10] :

- L'évaluation du site contaminé nécessite une prise en compte des caractéristiques physiques et chimiques locales. Il est essentiel de considérer le type de sol, qui peut être sablonneux ou argileux, ainsi que le type d'eau, qui peut être soit souterraine soit de surface. Il est également important de déterminer la concentration de polluants présents sur le site et le pH.
- Il est essentiel d'identifier la nature du polluant, qu'il soit organique ou inorganique, ainsi que son état physique (dissous ou en suspension). Par ailleurs, la composition chimique est déterminante pour évaluer la complexité des liaisons présentes et leur propension à se rompre.
- Le choix de l'oxydant dépend de la nature du polluant et des caractéristiques du site. Les composés organiques complexes nécessitent des agents oxydants puissants tels que les sulfates, qui atteignent leur potentiel maximal dans des environnements acides. Les polluants à dégradation rapide peuvent quant à eux être mieux traités avec des radicaux hydroxyles, plus efficaces dans des conditions neutres ou alcalines.
- La dimension et la profondeur de la contamination sont également des facteurs à prendre en compte. Une contamination à grande échelle nécessite l'utilisation de plusieurs systèmes d'injection (figure I.2) pour assurer une distribution uniforme de l'oxydant. La contamination superficielle peut être traitée à l'aide de techniques

simples telles que l'injection par pulvérisation, tandis que la contamination profonde nécessite des techniques plus avancées comme l'injection à haute pression.

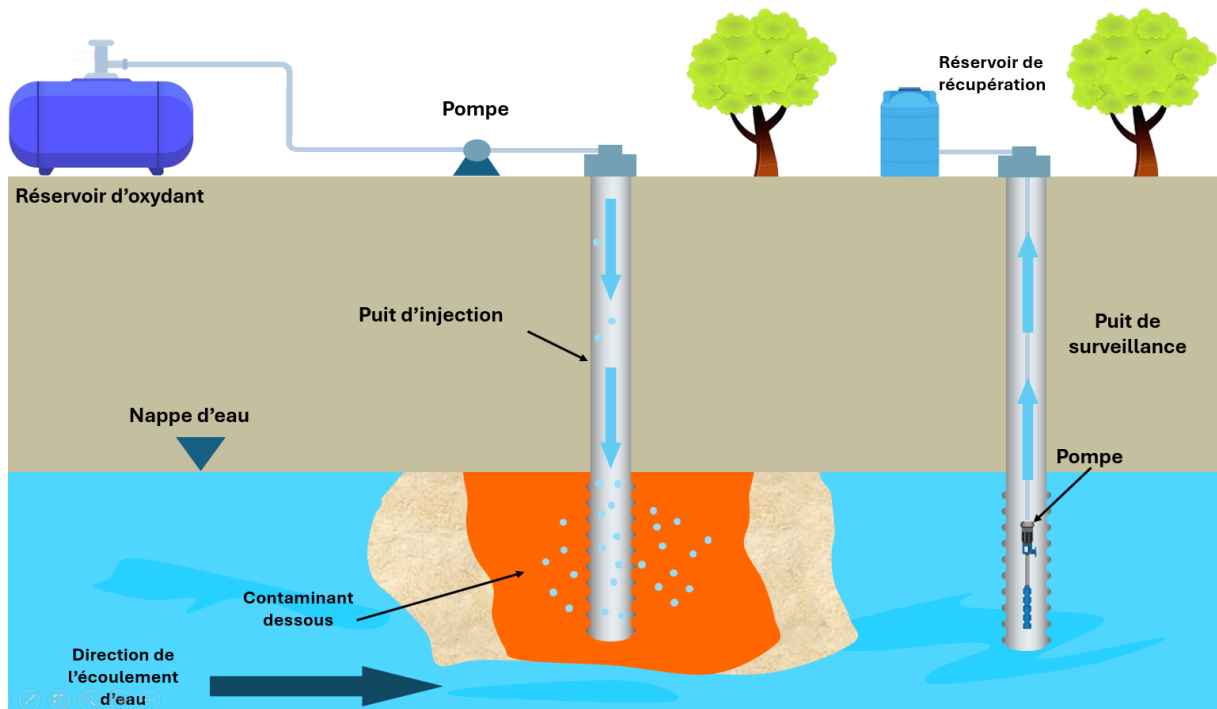


FIGURE I.2 – System d'injection (ISCO)

I.4 Applications du procédé ISCO dans le traitement de l'eau

Le procédé ISCO est une technique performante pour le traitement des eaux souterraines et de surface contaminés [11]. Il est fondamental dans l'élimination des polluants organiques, notamment les composés organiques volatils (COV) tels que le benzène et le toluène, qui proviennent des sites de stockage et des stations-service [12].

De plus, il permet de décomposer des substances toxiques comme les pesticides et les produits chimiques industriels, réduisant ainsi leur impact environnemental [13]. L'ISCO est également efficace pour traiter les métaux lourds tels que l'arsenic, le plomb et le mercure, en les transformant en formes moins nocives grâce aux réactions d'oxydation [14]. Par ailleurs, ce processus contribue à la désinfection de l'eau en éliminant des micro-organismes tels que les bactéries et les virus, rendant ainsi l'eau plus sûre pour la consommation. En outre, l'ISCO permet de neutraliser les odeurs et les goûts désagréables de l'eau causés par des polluants organiques et est particulièrement utile pour le traitement des eaux

issues d'activités industrielles, comme celles des raffineries de pétrole et des industries chimiques [15].

Ces diverses applications illustrent l'efficacité du processus d'oxydation chimique dans l'amélioration de la qualité de l'eau et la lutte contre la pollution, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et de la santé publique [16]. L'IPS est devenu un choix majeur dans les processus d'oxydation chimique, grâce à sa capacité à oxyder directement les composés organiques ou à générer des radicaux libres hautement réactifs capables d'oxyder les polluants organiques. Il se caractérise par sa capacité à être activé par différentes méthodes, telles que la chaleur, les rayons UV ou les catalyseurs métalliques. Il est également stable par rapport à d'autres oxydants, ce qui le rend efficace dans les applications où les temps de réaction sont longs [11, 17, 18].

I.5 Ion persulfate

L'IPS est un composé chimique bien connu réputé pour ses puissantes capacités oxydantes, également appelé peroxydisulfate. Il se présente sous forme de sels inorganiques, tels que le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$), le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$). L'IPS (figure I.3) possède un potentiel standard ($E^\circ = 2.01V$) et elle est caractérisé par une liaison covalente entre deux atomes de soufre, lui permettant de libérer des RS avec un potentiel standard ($E^\circ = 2.4V$) lors de la décomposition.

Ces radicaux sont largement utilisés dans diverses applications chimiques et industrielles, y compris les procédés d'oxydation avancés, le traitement de l'eau et la purification des polluants organiques. Chaque type de sel de persulfate a des applications spécifiques, le persulfate de sodium et de potassium étant principalement utilisé pour l'oxydation et le traitement de l'eau, et le persulfate d'ammonium principalement utilisé dans les réactions de polymérisation [19–21].

I.5.1 Propriétés physiques et chimiques du persulfate

Le tableau I.1 présente les principales propriétés physico-chimiques de l'ion persulfate ainsi que de ses sels les plus couramment utilisés. Ils sont des sels solides cristallisés, incolores ou blancs, et qu'ils présentent une solubilité élevée dans l'eau, dont la capacité varie en fonction du cation associé. En milieu sec, ces composés se révèlent stables, mais

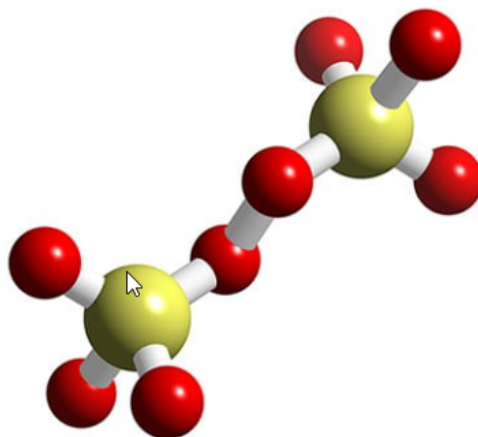


FIGURE I.3 – Ion persulfate 3D

ils subissent une décomposition sous l'effet de la chaleur ou de l'humidité. Ils possèdent une nature acide et une densité qui varie légèrement en fonction du sel considéré. Leur point de fusion se situe entre 180 et 220°C. En outre, les persulfates, en tant qu'oxydants puissants, possèdent la capacité d'oxyder divers composés organiques et inorganiques. En outre, leur stabilité en milieu aqueux est restreinte, avec une demi-vie de 10 à 20 heures à 25°C. Par ailleurs, leur vitesse de dégradation est influencée par des paramètres tels que la température, le pH et la concentration de la solution [22, 23].

TABLEAU I.1 – Propriétés physiques et chimiques d'ion persulfate

Propriétés	Description
Nom chimique	Persulfate ou peroxydisulfate
Formule chimique	$S_2O_8^{2-}$
Masse molaire	$Na_2S_2O_8$ (238, 12g.mol ⁻¹) $K_2S_2O_8$ (270, 34g.mol ⁻¹)
Forme	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou incolore
Solubilité	Facilement soluble dans l'eau $Na_2S_2O_8$ (556g.mol ⁻¹), $K_2S_2O_8$ (60g.mol ⁻¹) à $T = 20^\circ C$
Stabilité	La stabilité du persulfate est assurée en milieu sec, mais il se dégrade sous l'effet de la chaleur ou de l'humidité
Acidité	Nature acide
Densité	$Na_2S_2O_8$ (2, 4g.cm ⁻³), $K_2S_2O_8$ (2, 35g.cm ⁻³), $(NH_4)_2S_2O_8$ (11, 98g.cm ⁻³)
Point de fusion	180 – 220°C
Capacité d'oxydation	Un oxydant puissant, capable d'oxyder les composés organiques et inorganiques.
Demi-vie	10 – 20 heures en solution aqueuse à $T = 25^\circ C$
Vitesse de dégradation	Influencée par l'augmentation de la température, du pH et de la concentration de la solution

I.5.2 Méthodes d'activation du persulfate

L'activation de l'IPS peut être réalisée par un certain nombre de méthodes différentes, notamment des catalyseurs métalliques (métaux de transition ou oxydes métalliques), ainsi que des méthodes thermiques et par rayonnement *UV*...etc. [24–26]. La figure I.4 présente les principales méthodes d'activation d'IPS.

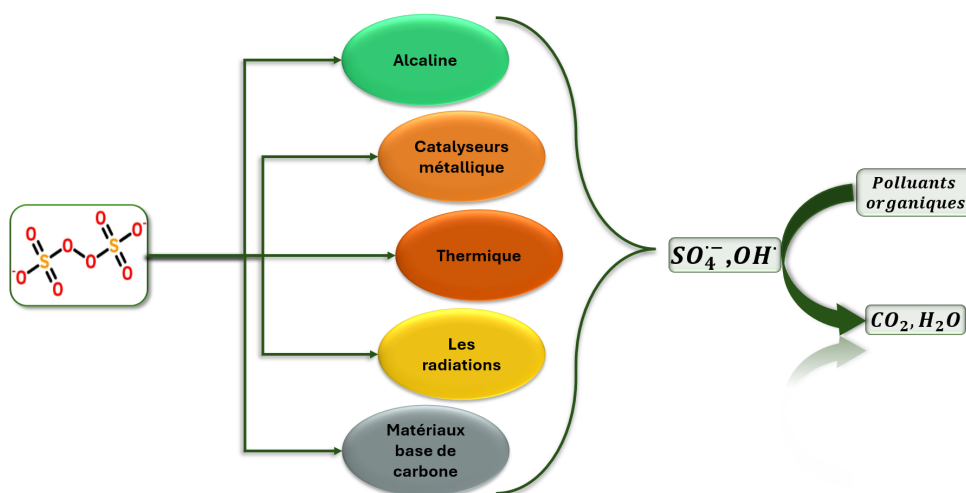
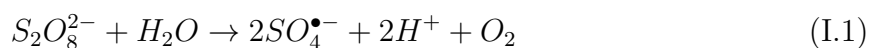


FIGURE I.4 – les méthodes d'activation du persulfate

I.5.2.1 Activation alcaline

Le pH est un facteur déterminant pour la dissociation d'IPS dans un environnement alcalin (à partir de *pH* 11), la décomposition d'IPS dépend principalement de l'attaque d'une substance nucléophile de la liaison *O – O*, comme indiqué dans les équations (I.1 et I.2), ce qui entraîne la génération de radicaux sulfate, qui peuvent ensuite être convertis en radicaux hydroxyles. [27–29].



L'activation alcaline du persulfate est influencée par plusieurs facteurs qui affectent l'efficacité de la génération de radicaux réactifs, essentiels à la dégradation des polluants organiques. L'un des facteurs critiques est le pH, car un environnement basique avec un pH supérieur à 7 est nécessaire pour optimiser le processus de dégradation. La température a

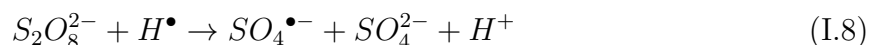
également un impact significatif, les températures élevées comprises entre 40 et 70 degrés Celsius favorisant la décomposition du persulfate. En outre, la concentration de persulfate est un facteur déterminant de l'efficacité de la dégradation, des concentrations plus élevées facilitant la production de radicaux réactifs [30,31].

I.5.2.2 Activation par radiation

Diverses formes de rayonnement, y compris les ultraviolets (UV), les rayons gamma et les ultrasons, ont la capacité d'activer l'IPS. Le rayonnement UV ($\lambda_{max} = 254nm$) se distingue par son efficacité et sa rentabilité dans la dégradation des polluants organiques. L'activation de l'IPS par les ultraviolets peut être expliquée par deux mécanismes. Le premier, se fait, via la rupture de la liaison $O - O$, qui se produit grâce à l'énergie apportée par les ultraviolets, comme le démontrent l'équation (I.3) [32]. Les RS réagissent ensuite avec l'eau ou l'anion hydroxyde (les équations (I.4) et (I.5)), ce qui entraîne la formation de RH. Ces radicaux RS et RH sont des oxydants puissants, capables de détruire divers polluants., comme le montre l'équation (I.6) [33].



Le deuxième mécanisme, peut être expliqué par la génération du radical hydrogène H^{\bullet} par la molécule d'eau sous l'influence des UV, ce qui entraîne l'activation de IPS (équations (I.7) et (I.8)).

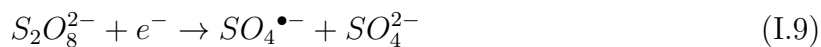


La recherche montre que le rayonnement *UV* peut effectivement dégrader certains polluants organiques, mais son efficacité varie en fonction du type de polluant [34].

I.5.2.3 Activation par des matériaux à base de carbone

Les matériaux à base de carbone jouent un rôle essentiel dans l'activation de l'IPS, en augmentant l'efficacité de la production de RS, qui est essentielle pour la dégradation des polluants organiques. Ces matériaux comprennent le charbon actif, dont la grande surface facilite les réactions, ainsi que le graphène et l'oxyde de graphène, qui facilitent le transfert d'électrons et agissent comme des catalyseurs. Les nanotubes de carbone sont également utilisés pour améliorer les réactions de surface. De plus, Les matériaux biocarbone, obtenus par pyrolyse de la biomasse à des températures élevées (entre 300 et 700°C) dans un milieu appauvri en oxygène, se présentent comme une solution à la fois efficace pour l'adsorption et dégradation des polluants [35–37].

L'activation de l'IPS par les matériaux carbonés se produit par deux mécanismes primaires. Le premier mécanisme implique le transfert électronique, où le réseau covalent de carbone, ainsi que les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène présents sur les bords défectueux des nanotubes de carbone, facilitent le transfert d'électrons vers l'IPS (équations (I.9)), entraînant la formation de radicaux actifs [38, 39]. Le deuxième mécanisme concerne le retrait d'électrons, où les matériaux carbonés tels que les structures de graphène aromatique donnent des électrons au IPS, permettant la génération de radicaux réactifs [40, 41].



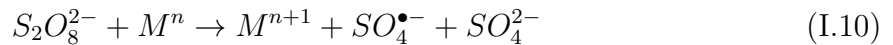
Pour activer l'IPS avec des matériaux carbonés, il est crucial de remplir certaines conditions. Il s'agit notamment d'un environnement acide ou légèrement acide, d'une grande surface de matériaux carbonés comme le charbon actif et de la présence de groupes fonctionnels comme les hydroxyles et les carboxylates, qui jouent un rôle essentiel dans le transfert d'électrons.

De plus, une concentration appropriée de l'IPS facilitent la réaction [42–44].

I.5.2.4 Activation par des catalyseurs métalliques

Des études antérieures ont montré que les métaux de transition (Fe^{2+} , Ce^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{2+}) et les oxydes métalliques (Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO , NiO , ZnO , Co_3O_4) ont la capacité d'activer le IPS, et que cette activation est étroitement liée à la nature du métal utilisé et aux conditions du milieu d'étude [49], en particulier au pH, car ce dernier affecte la chimie du catalyseur métallique, son état d'ionisation et son interaction avec le IPS, ce qui conduit à la formation de RS et à la dégradation des polluants organiques [44, 50–53].

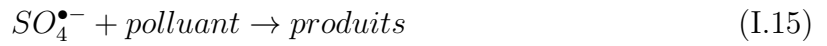
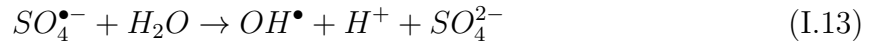
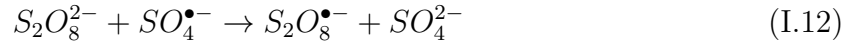
En fonction de leurs propriétés, ces matériaux peuvent être classés dans deux catégories : les matériaux homogènes et hétérogènes. Dans le domaine des matériaux homogènes, les ions Ag^+ et Fe^{2+} se sont avérés les plus efficaces pour l'activation de l'IPS [54, 55]. Concernant les matériaux hétérogènes, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de cuivre (CuO) agissent comme des catalyseurs solides en améliorant la réaction en fournissant des centres actifs pour stimuler la production de radicaux libres et faciliter leur réaction avec les polluants organiques, améliorant ainsi l'efficacité du processus de dégradation [56, 57]. L'activation de l'IPS par les ions métalliques et les oxydes métalliques est basée sur un mécanisme qui tourne autour de la réduction, comme le montre les équations I.10 [58] :



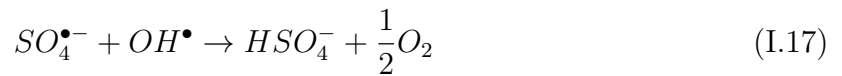
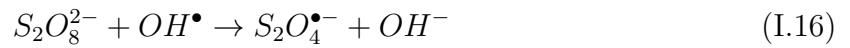
Plusieurs facteurs influencent l'activation de l'IPS par les catalyseurs métalliques, notamment le type de catalyseur, sa concentration et le pH. De plus, la température et les concentrations de persulfate ont un impact significatif sur la vitesse de réaction [59, 60].

I.5.2.5 Activation thermique

L'activation thermique d'IPS constitue une approche innovante et efficace pour le traitement des contaminants organiques. Cette énergie thermique permet l'activation d'IPS, conduisant finalement à la libération de radicaux libres, en particulier les RS et RH (équation (I.11)). à pH acide ($pH < 7$), Les RS réagissent avec l'IPS (équation (I.12)), l'eau (équation (I.13)), l'autoréaction (équation (I.14)) et les composés organiques (équation (I.15)) [61–63].



L'activation thermique de l'IPS dans un milieu basique ($pH > 7$) déclenche une série de réactions chimiques. Les radicaux hydroxyles générés lors de la réaction (équation I.13) interagissent selon plusieurs mécanismes, produisant ainsi d'autres espèces chimiques telles que le radical sulfate (équation I.16) et le peroxyde d'hydrogène (I.19). À mesure que le pH basique augmente, la concentration des radicaux hydroxyles croît, favorisant ainsi leur rôle dans la dégradation des polluants (équation I.20).



Dans cette méthode, les RSs et les RHs sont générés avec une grande énergie chimique. Cette configuration permet à ces espèces d'oxyder rapidement et efficacement un large

éventail de polluants organiques [64, 65]. Lorsque ces radicaux libres réagissent avec les polluants organiques, ils ciblent spécifiquement les liaisons chimiques, ce qui entraîne leur dégradation en substances plus simples et inoffensives. L'activation thermique peut être réalisée efficacement à des températures supérieures à 50°C [65, 66].

I.5.2.6 Activation hybride

L'activation hybride de l'IPS est une approche innovante qui combine diverses méthodes pour améliorer l'efficacité de la dégradation des polluants organiques dans les milieux aquatiques [67]. Cette technique intègre une combinaison de procédures, y compris la lumière *UV*, les catalyseurs métalliques, l'électrocatalyse et les matériaux carbonés, tirant ainsi parti des avantages de chaque méthode d'activation. Chacun de ces éléments interagit de manière synergique pour stimuler la production de radicaux libres, tels que les radicaux sulfate et hydroxyle, qui sont cruciaux pour l'oxydation des contaminants [68, 69]. Dans la figure I.5, nous citons de nombreuses méthodes d'activation hybride existant dans la littérature.

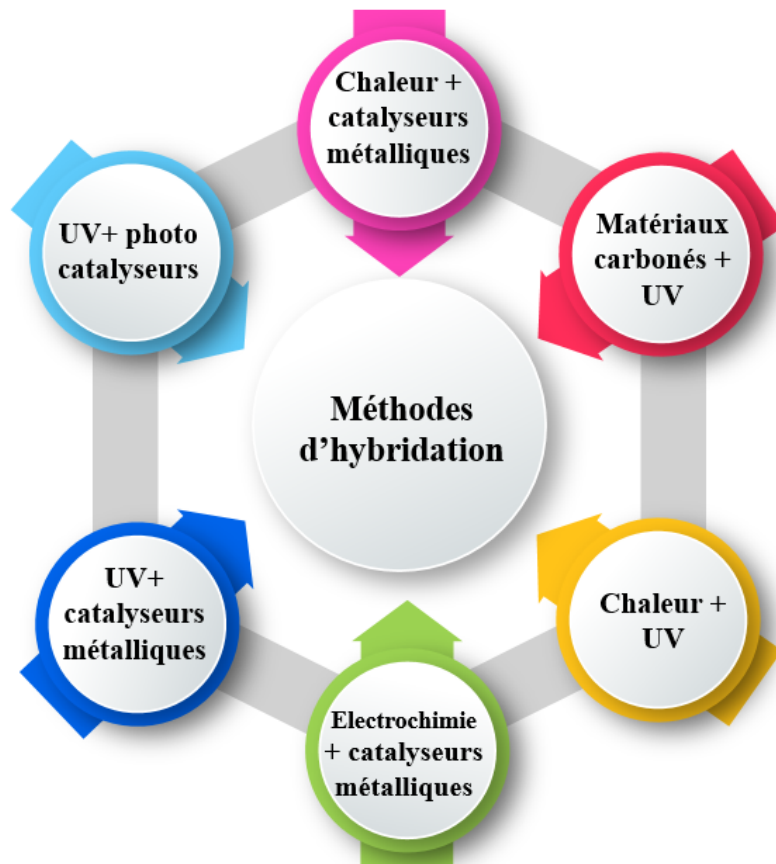


FIGURE I.5 – Méthodes d'activation hybride

I.5.3 Effet du pH sur la production des radicaux

Le pH joue un rôle important dans la génération de radicaux libres lors de l'activation de l'IPS, affectant le mécanisme et l'efficacité de la réaction. Cet effet est lié à l'équilibre entre la stabilité du persulfate et l'activité du milieu, qui peut favoriser ou inhiber les réactions chimiques [70, 71]. L'effet du pH est illustré ci-dessous.

- **Milieu acide** ($pH < 7$) : En milieu acide ($pH < 7$), le persulfate est stable et produit des RS, ce qui améliore l'efficacité de l'oxydation tout en conservant une grande sélectivité [72]. Cependant, en cas d'acidité extrême ($pH < 1$), l'efficacité de la réaction diminue en raison de l'accumulation de protons excédentaires qui entravent la dégradation du persulfate [73–75].
- **Milieu neutre** ($pH \approx 7$) :
En milieu neutre, le persulfate est moins stable qu'en milieu acide, ce qui entraîne une production de radicaux libres RS plus faible. Dans ces conditions, l'efficacité de la réaction peut diminuer en raison de la formation de radicaux secondaires tels que les RH ou de l'apparition de réactions secondaires affectant la sélectivité des radicaux [75, 76].
- **Milieu basique** ($pH > 7$) : Dans les milieux basiques (pH élevé), on observe une nette diminution de l'efficacité de production de RS, des radicaux libres qui sont généralement responsables de l'oxydation des polluants organiques [77]. Dans ce milieu, le radical sulfate réagit avec les ions hydroxyde, ce qui entraîne la formation de RH [78, 79].

Des études ont montré que la production de RS et de RH est significativement influencée par la valeur du pH du système [80].

I.6 Mécanismes d'oxydation par les radicaux sulfates

Les radicaux sulfates se caractérisent par leur forte capacité d'oxydation vis-à-vis d'une large variété de polluants organiques, attribuée à leur potentiel de réduction élevé [15]. Ils sont ainsi considérés comme l'un des oxydants les plus efficaces dans les procédés de traitement ISCO, en particulier pour le traitement des eaux contaminées [81]. Cette capacité d'oxydation repose sur divers mécanismes permettant la décomposition de substances complexes en produits plus simples et moins toxiques [82].

- **Attaque directe sur les polluants** : Les RS agissent sur les liaisons chimiques des polluants, en particulier celles des doubles liaisons ($C = C$) ou d'autres groupes fonctionnels. Cette action provoque la rupture des liaisons et engendre des intermédiaires oxydants qui participent progressivement aux réactions d'oxydation. Ce type de réaction est particulièrement efficace pour traiter des polluants organiques complexes, tels que les composés aromatiques [83, 84].
- **Transfert d'électrons** : Les RS ont la capacité de retirer les électrons des polluants, ce qui entraîne la transformation des molécules cibles en nouveaux radicaux ou composés oxydés. Ce processus modifie leur structure chimique, décomposant les liaisons complexes en éléments plus simples ou moins nocifs, tels que l'eau et le dioxyde de carbone [25, 85, 86].
- **Déshydrogénation** : Les RS réagissent avec les atomes d'hydrogène des liaisons C-H des composés organiques, formant ainsi des radicaux organiques instables. Ces radicaux catalysent des réactions successives qui mènent à l'oxydation complète du composé cible, le transformant en produits finaux simples et inoffensifs. Cette réaction illustre l'efficacité des RS dans la dégradation de composés organiques complexes en substances moins nocives pour l'environnement [87].

I.7 Conclusion

Cette étude décrit l'utilisation de l'oxydation avancée in situ comme procédé efficace de traitement de l'eau contaminée. Ce procédé repose sur la génération de radicaux libres, tels que les radicaux sulfate, par différentes méthodes, telles que l'activation thermique du persulfate. Ces radicaux sont également très efficaces pour dégrader les polluants organiques complexes en substances simples et moins toxiques. L'oxydation avancée in situ permet de traiter l'eau contaminée tout en améliorant sa qualité afin de minimiser l'impact des polluants organiques sur l'environnement.

CHAPITRE II

POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS

Contenu du chapitre

II.1	Introduction	19
II.2	Polluants organiques persistants	19
II.2.1	Caractéristiques des POP	20
II.2.2	Sources des polluants organiques persistants	21
II.2.3	Législation et conventions internationales sur les POP	22
II.3	Les colorants : des polluants organiques persistants	23
II.4	Généralité	23
II.5	Colorants azoïques	25
II.5.1	Caractéristiques des colorants azoïques	26
II.5.2	Impact des colorants azoïques	28
II.6	Choix d'étude	28
II.6.1	Colorant Jaune orangé S (E110)	29
II.6.2	Propriétés physiques et chimiques d'E110	29
II.6.3	Synthèse d'E110	29
II.6.4	Application d'E110	30
II.6.5	Impact d'E110	30
II.7	Conclusion	31

II.1 Introduction

Les polluants organiques constituent l'un des principaux problèmes environnementaux qui menacent la santé humaine et la stabilité des écosystèmes [88,89]. Il s'agit d'une variété de composés chimiques à base de carbone, tels que les polluants organiques persistants (POP), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés organiques volatils (COV), les pesticides et les polluants issus de la dégradation des matières plastiques [90,91]. Ces polluants proviennent d'une grande variété de sources, telles que les émissions industrielles issues de procédés chimiques, la combustion de combustibles fossiles pour les transports et la production d'électricité, l'utilisation de pesticides et d'engrais dans l'agriculture, ainsi que les déchets plastiques qui se dégradent lentement dans l'environnement [92–94].

Ces polluants sont très répandus, car ils peuvent se déplacer dans l'air et dans l'eau sur de longues distances, ce qui accroît l'impact environnemental [95]. Ils s'accumulent également dans les tissus des organismes vivants au fil du temps, entraînant des effets toxiques cumulatifs qui s'intensifient avec l'exposition.

Ces effets altèrent des fonctions vitales telles que la reproduction et la croissance, ce qui peut entraîner l'extinction de certaines espèces animales et végétales [96,97]. L'émission continue de ces polluants constitue une menace pour la biodiversité et la durabilité des ressources environnementales, ce qui fait de leur traitement et de la réduction de leur impact une priorité environnementale [98].

II.2 Polluants organiques persistants

Les POPs représentent un ensemble de substances chimiques dangereuses, caractérisées par leur résistance à la dégradation naturelle et leur capacité à se disperser sur de grandes distances [99]. Ces substances ont des propriétés qui leur permettent de résister à la dégradation naturelle, ce qui les rend capables de persister dans l'environnement pendant de très longues périodes [91]. Parmi les POPs, il est possible de citer des composés tels que les pesticides notamment le Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), certains solvants utilisés dans l'industrie, les polychlorobiphényles (PCB), les dioxines ainsi que divers colorants, qui sont couramment employés dans des domaines tels que le textile, la papeterie, la plasturgie et l'industrie pharmaceutique. Ces substances ont un impact significatif

Chapitre II : Polluants organiques persistants

sur l'environnement et la santé humaine, et il est important de comprendre leurs propriétés et leurs effets pour développer des stratégies d'élimination et de prévention [100]. Le tableau II.1 présente quelques exemples de POP et leur durée de vie.

TABLEAU II.1 – Quelques polluants organiques persistants et leur durée de vie

Polluants organiques persistants	La durée de vie	Références
Polychlorinated Biphenyls (PCBs)	10 à 50 ans	[101]
Dioxines	10 à 100 ans	[102]
Le DDT	30 ans	[103]
Pyréthroïdes	9 à 10 jours	[104]
Tartrazine	1 à 2 mois	[105]
Le benzopyrènes	Plus de 20 ans	[106]

II.2.1 Caractéristiques des POP

Les caractéristiques clés de ces substances sont notamment leur résistance à la dégradation, leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants et leur potentialité à se déplacer dans les écosystèmes [107–109].

- La persistance dans l'environnement : Ces substances polluantes possèdent une grande résistance à la dégradation, qu'elle soit biologique, chimique ou photolytique, leur permettant ainsi de demeurer dans l'environnement pendant des durées prolongées sans subir de décomposition.
- Potentiel de bioaccumulation : les POP s'accumulent dans les tissus adipeux des organismes car ces substances se dissolvent dans les graisses plutôt que dans l'eau. Lorsque les organismes consomment des aliments contaminés, ils stockent ces substances dans leurs tissus adipeux au lieu de les éliminer. Leur concentration peut augmenter progressivement dans les organismes situés au sommet de la chaîne alimentaire, un phénomène connu sous le nom de bioamplification, ce qui accroît les risques et les conséquences négatives pour la santé et l'environnement.
- Toxicité : De nombreux POP sont extrêmement nocifs et peuvent provoquer des effets délétères sur la santé, tels que l'apparition de cancers, des troubles neurologiques, des atteintes au système immunitaire et des anomalies congénitales.

- La dispersion à longue distance : Ces polluants peuvent migrer à travers l'air, l'eau et le sol, s'éloignant de leurs sources d'émission initiales, et contaminant ainsi des zones éloignées de leur production ou de leur application directe.

Il est donc essentiel d'analyser leurs propriétés pour évaluer leur impact et mettre en place des stratégies efficaces pour limiter leur propagation et atténuer les conséquences négatives qu'ils entraînent [110].

II.2.2 Sources des polluants organiques persistants

Les POPs ont de multiples sources (II.2), tant humaines que naturelles, et représentent une menace significative pour les écosystèmes ainsi que pour la santé humaine. Cela est dû à leurs caractéristiques chimiques particulières qui leur confèrent une persistance dans l'environnement, entraînant des maladies chroniques et divers problèmes de santé [111].

Les principales sources humaines de ces polluants incluent les pratiques agricoles et les secteurs chimiques, notamment l'application de pesticides tels que le DDT et l'utilisation de produits chimiques industriels comme les polychlorobiphényles (PCB) [112]. De plus, certains colorants industriels comme les colorants azoïques, qui contiennent des composés organiques persistants destinés à améliorer les caractéristiques de teinture et de durabilité, peuvent devenir des sources de polluants nocifs lorsqu'ils sont mal produits ou éliminés. Ces colorants peuvent engendrer des substances dangereuses, telles que des composés aminés aromatiques ou des dérivés chlorés [113].

L'incinération des déchets solides et dangereux, en particulier ceux d'origine industrielle et électronique, génère d'importantes quantités de polluants organiques, y compris des dioxines et des furanes, qui figurent parmi les substances les plus toxiques. Par ailleurs, les activités métallurgiques, telles que la fusion des métaux, la production de fer et d'aluminium, ainsi que la combustion de combustibles fossiles comme le charbon et le pétrole, participent également à l'émission de ces composés dans l'environnement [114–116].

Les sources naturelles incluent des événements tels que les éruptions volcaniques et les incendies de forêt, qui émettent certain POP en quantités relativement faibles. Cependant, le risque majeur réside dans la capacité de ces polluants à se déplacer sur de longues distances via les courants aériens et aquatiques, contaminant ainsi des régions éloignées de leur point d'origine [96, 117, 118].

TABLEAU II.2 – Principaux types et sources de polluants organiques persistants (POP). [96, 119, 120]

Type de polluant	Source de polluant
Pesticides	La fabrication et l'utilisation de pesticides tels que le DDT
Dioxines et furannes	Incinération de déchets solides et dangereux, incendies de forêts, industries métallurgiques
Polychlorobiphényles (PCB)	Utilisation dans les transformateurs électriques et les matériaux isolants
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Combustion de combustibles fossiles, feux de forêt
Colorants industriels	La fabrication de colorants et leur utilisation dans les textiles et l'imprimerie

II.2.3 Législation et conventions internationales sur les POP

En raison des risques pour l'environnement et la santé posés par les POP, de nombreuses législations et conventions internationales ont été adoptées pour réglementer leur production et leur utilisation et minimiser leurs impacts. La Convention de Stockholm (2001) est le cadre international le plus important, engageant les États membres à interdire ou à minimiser la production, le contrôle des émissions et l'élimination en toute sécurité des POP, en mettant l'accent sur les pesticides industriels et les produits chimiques toxiques tels que les biphényles polychlorés (PCB) et les dioxines [121]. Le protocole d'Aarhus-Genève (1998) encourage les efforts visant à réduire les émissions industrielles transfrontalières, tandis que la convention de Bâle (1989) réglemente le transport et l'élimination en toute sécurité des déchets dangereux [122].

Au niveau national, de nombreux pays disposent de lois environnementales conformes à ces conventions. En Inde, la loi sur la protection de l'environnement de 1986 (EPA) impose des restrictions strictes sur les rejets industriels de polluants organiques, tandis que la loi sur la gestion des déchets dangereux de 2016 réglemente la manipulation des substances toxiques et minimise leur impact sur l'environnement [123]. Au Japon, les substances dangereuses sont réglementées par la loi de 1973 sur la gestion des substances chimiques et la loi sur la pureté de l'air, qui visent à minimiser les émissions de polluants organiques dangereux provenant des industries [124]. Dans les pays arabes, la législation environnementale comprend la loi fédérale n° 24 de 1999 des Émirats arabes unis, qui fixe

des normes strictes pour limiter les polluants industriels, et la loi égyptienne n° 4 de 1994 sur la protection de l'environnement, qui régleme la gestion des déchets dangereux et la réduction des émissions industrielles [125, 126].

En Algérie, la loi n° 03-10 de 2003 sur la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable est l'une des lois environnementales les plus importantes. Elle établit des bases juridiques pour réduire la pollution industrielle et contrôler les déchets dangereux, y compris les POP, ainsi que des réglementations pour réduire la pollution provenant des activités industrielles et agricoles [123, 127].

II.3 Les colorants : des polluants organiques persistants

En raison de leur résistance à la biodégradation, certains colorants organiques peuvent se comporter comme des polluants persistants dans l'environnement, bien qu'ils ne soient pas tous officiellement classés parmi les POP au sens de la Convention de Stockholm [128]. Ils demeurent donc dans l'environnement pendant de longues périodes sans être facilement décomposés par les processus biologiques habituels. Souvent, ces colorants contiennent des composés aromatiques chlorés, ce qui leur confère une grande stabilité chimique et complique leur dégradation par les micro-organismes ou d'autres mécanismes biologiques. Par conséquent, les colorants persistent en tant que contaminants environnementaux sur de longues périodes [129, 130].

L'utilisation de ces colorants dans des secteurs tels que le textile, le papier, les produits pharmaceutiques et le plastique conduit à leur rejet en grandes quantités dans les cours d'eau, générant des effets négatifs sur l'environnement, notamment une diminution des niveaux d'oxygène dissous et l'accumulation de pigments dans le sol peut nuire à la croissance des plantes ce qui perturbe les écosystèmes [131–133].

II.4 Généralité

Les colorants sont des substances chimiques qui ont la propriété de donner une couleur à un matériau. Lorsqu'ils sont ajoutés à un milieu, ils interagissent avec celui-ci en se dissolvant ou en se dispersant, ce qui leur permet de teindre les matériaux. Pour prolonger la durée de vie des produits colorés, il est essentiel que les colorants synthétiques respectent certains critères, tels que la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs

et la résistance à l'oxydation chimique [134]. Certains colorants synthétiques, tels que le Bleu Brillant, le Rouge Congo et l'Orange G, présentent une grande stabilité chimique et une forte résistance à la biodégradation. Bien qu'ils ne soient pas officiellement classés parmi les polluants organiques persistants (POPs), leur persistance dans l'environnement et leur potentiel toxicologique soulèvent des préoccupations similaires à celles associées aux POPs [135, 136].

Ils demeurent donc dans l'environnement pendant de longues périodes sans être facilement décomposés par les processus biologiques habituels. L'utilisation de ces colorants dans des secteurs tels que le textile, le papier, les produits pharmaceutiques et le plastique conduit à leur rejet en grandes quantités dans les cours d'eau, générant des effets négatifs sur l'environnement, notamment une diminution des niveaux d'oxygène dissous et l'accumulation de pigments dans le sol peut nuire à la croissance des plantes ce qui perturbe les écosystèmes [114, 137, 138].

En général, les colorants se composent d'une combinaison de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques (Figure II.1).

Groupes fonctionnels chimiques des composés organiques colorés

Les colorants peuvent être regroupés en différentes catégories en fonction de critères tels que la composition chimique, la technique d'application et l'origine du colorants [141]. Le tableau II.3 montre une vue d'ensemble des principales classifications de colorants, mettant en avant leur structure chimique.

Parmi ces catégories, on trouve les colorants azoïques, connus pour leur éclat et leur capacité à se lier aux fibres, les colorants anthraquinoniques, qui présentent une grande stabilité face aux conditions environnementales, les colorants fluorescents, employés dans des contextes nécessitant une exposition à la lumière, ainsi que les colorants phtalocyaniques, célèbres pour leurs teintes vives de bleu et de vert [142].

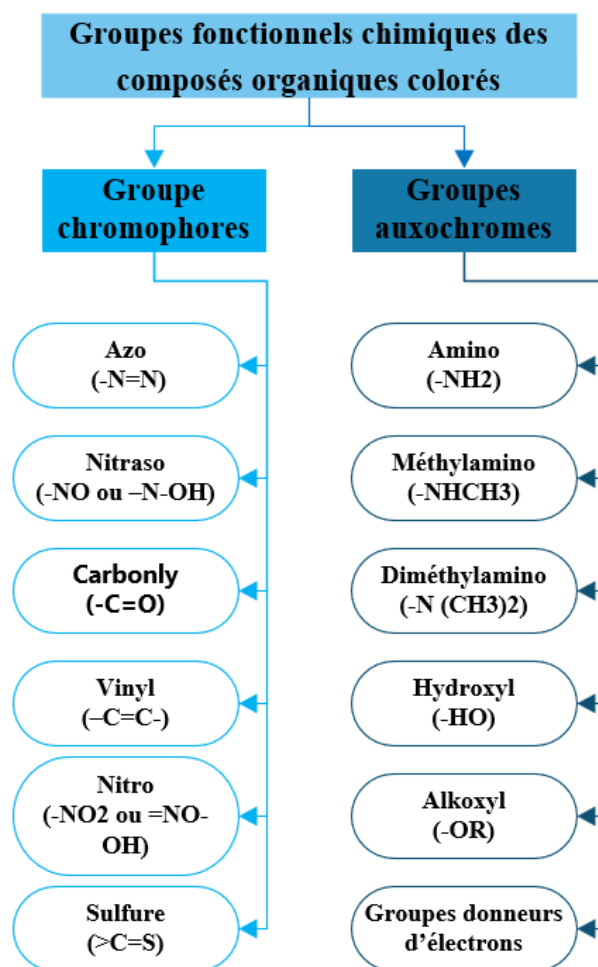


FIGURE II.1 – Principaux groupes chromophores et auxochromes
Les principaux groupes chromophores et auxochromes [139, 140]

II.5 Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés organiques caractérisés par la présence du groupe azoïque (-N=N-), jouent un rôle clé dans l'industrie des teintures et des textiles [143]. Cependant, ils sont classés parmi les POP en raison de leur stabilité chimique et de leur résistance à la dégradation dans l'environnement [144]. La dégradation de certains colorants azoïques dans l'environnement ou dans l'organisme humain peut engendrer la formation de composés connus pour leur toxicité et leur association avec le développement des cancers. Par conséquent, leur présence dans les eaux usées et dans le sol représente un danger potentiel pour la santé publique et l'écosystème [145].

L'élimination des colorants azoïques constitue un défi environnemental important, nécessitant l'application de technologies de pointe, comme l'oxydation avancée, pour atténuer les impacts négatifs sur l'environnement [146].

Chapitre II : Polluants organiques persistants

TABLEAU II.3 – Propriétés physiques et chimiques.

Classification	Caractéristiques et propriétés générales	Source	Utilisations	Exemples
Azoïques	Un groupe azoïque N=N, toxique et cancérigène, représente 50 % de la production mondiale de colorants.	Industriel	Teinture des tissus, du papier, des plastiques	Colorant de soude, colorant rouge Congo
Anthraquinoniques	Dérivés de l'anthracène, couvrant une large gamme de couleurs.	Industriel	Teinture des tissus, peinture, encre	Alizarine (rouge), Indanthrène (bleu)
Polyméthiniques	La présence de multiples chaînes de ligands, sensibles à la lumière.	Industriel	Fabrication de colorants photographiques, de colorants thermosensibles	Cyanine
Nitrés et nitrosés	Ayant un groupe nitro (NO), simple et peu coûteux.	Industriel	Teinture de fibres naturelles, fabrication d'explosifs (certains types)	Nitroso Vert B Orange Nitro
Indigoïdes	Dérivés de l'indigo, résistants au lavage.	Naturels	Teinture des jeans et des tissus en coton	Indigo
Phtalocyanines	Structure complexe contenant du cuivre, utilisée dans les peintures et les teintures.	Industriel	Peintures, encres, plastiques	Bleu de phtalocyanine
Thiazines	Il contient un anneau contenant du soufre et de l'azote.	Industriel	Teinture des tissus, industrie des colorants	Bleu de méthylène
Xanthènes	Fluorescents, utilisés comme marqueurs.	Industriel	Fabrication de colorants fluorescents, de traces de marquage	Fluorescéine

II.5.1 Caractéristiques des colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux groupes aryles ou alkyles. Cette structure confère une palette de teintes vives telles que le rouge, l'orange, le jaune ou le brun. Grâce à leur grande stabilité et leur résistance aux conditions environnementales, ils sont largement utilisés dans divers

Chapitre II : Polluants organiques persistants

secteurs industriels, notamment le textile, les encres et le papier. Leurs propriétés ont été largement documentées dans la littérature scientifique [147, 148] :

- a. **Caractéristiques physiques** Les colorants azoïques possèdent des propriétés physiques distinctives qui les rendent largement utilisables dans de nombreux domaines (tableau II.4) ces composés offrent des couleurs intenses très prisées dans les domaines précités. Ils présentent une bonne solubilité selon leur nature : les formes hydrosolubles sont utilisées dans les formulations liquides, tandis que les insolubles servent à fixer les pigments sur les supports. Leur excellente tenue à la chaleur constitue un atout majeur dans les procédés de teinture exigeant des températures élevées [149, 150].

TABLEAU II.4 – Caractéristiques physiques générales des colorants azoïques

Caractéristiques physique	Description
Couleur	Les couleurs vont du rouge à l'orange en passant par le jaune et le marron.
Solubilité	Les types hydrosolubles et types insolubles dans l'eau
L'absorption	Une absorption maximale dans le spectre UV-Vis, avec des longueurs d'onde allant de 380 à 550 nm.

- b. **Caractéristiques chimiques** Les colorants azoïques se distinguent par leur remarquable stabilité chimique, ce qui leur confère une résistance dans des conditions environnementales habituelles ainsi que face à des facteurs externes tels que la lumière [151]. Cette caractéristique permet de conserver les colorants azoïques sur de longues périodes sans altération de leurs propriétés ni dégradation [152]. Ainsi, ces colorants sont particulièrement adaptés aux applications où une durabilité prolongée est nécessaire, comme la teinture des textiles, la coloration des aliments et les produits cosmétiques.

Néanmoins, bien qu'ils soient généralement stables, ces colorants peuvent subir une dégradation dans certaines circonstances, notamment dans des milieux anaérobies ou à l'intérieur d'organismes vivants, où ils peuvent interagir avec des agents biologiques ou des enzymes présents, comme celles produites par des bactéries [153]. Cette dégradation peut engendrer la formation de substances toxiques, telles que

des composés nitrés et des amines aromatiques, souvent classés comme cancérigènes [154].

II.5.2 Impact des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont une catégorie de produits chimiques industriels qui servent à colorer les textiles, les produits en plastique et les peintures. Cependant, leur présence dans notre environnement et notre nourriture soulève des inquiétudes en raison de leurs éventuels impacts négatifs sur la santé et l'équilibre écologique, notamment les risques pour les espèces aquatiques et les effets toxiques qui pourraient affecter la santé humaine [145, 155, 156] :

- Les allergies peuvent entraîner des manifestations cutanées, notamment l'eczéma ou diverses éruptions cutanées.
- Les affections respiratoires se traduisent par une irritation des voies respiratoires, souvent provoquée par l'exposition à des poussières ou à des vapeurs.
- Certains colorants, notamment les colorants azoïques, présentent un potentiel cancérogène suite à leur dégradation dans l'organisme.
- La pollution des ressources hydriques par des colorants azoïques compromet la qualité de l'eau et a des répercussions néfastes sur les écosystèmes aquatiques.
- L'écosystème a été compromis par les colorants, qui exercent une influence négative sur les micro-organismes et les plantes, entraînant ainsi une diminution de la biodiversité.
- Accumulation de colorants azoïques dans le sol et l'eau en raison de leur lente dégradation dans l'environnement.

II.6 Choix d'étude

Le choix du colorant Jaune orangé S (E110) comme sujet d'étude repose sur son utilisation croissante dans plusieurs industries, ainsi que sur ses potentiels effets sur la santé et l'environnement humains. Ce colorant est couramment utilisé dans des secteurs tels que les textiles, les peintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que les revêtements. Cependant, sa biodégradabilité et sa toxicité potentielle

soulèvent des préoccupations concernant les impacts largement élargis qu'il pourrait avoir sur les écosystèmes et la santé humaine [157].

II.6.1 Colorant Jaune orangé S (E110)

L'E110 également connu sous le nom de Sunset Yellow FCF (figure II.2), est un composé chimique synthétisé pour donner une couleur jaune-orange à divers aliments, boissons, cosmétiques et produits pharmaceutiques [158]. Les propriétés chimiques de ce colorant, telles que sa solubilité élevée et sa stabilité remarquable dans les formulations, font de lui un composant populaire dans les produits de consommation. Cependant, l'utilisation extensive de ce colorant a soulevé des préoccupations concernant son impact potentiel sur la santé humaine et l'environnement, nécessitant une enquête approfondie de ses propriétés et de son sort dans l'environnement [159].

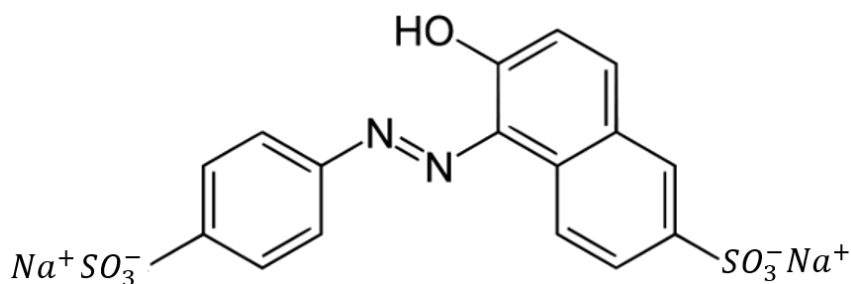


FIGURE II.2 – Structure chimique d' E 110

II.6.2 Propriétés physiques et chimiques d'E110

Les propriétés physiques et chimiques du composé organique E110, telles que sa grande solubilité dans l'eau et sa stabilité thermique, jouent un rôle crucial dans l'industrie. Le tableau II.5 présente les propriétés de base de ce type de composé, qui sont essentielles pour comprendre son comportement dans diverses formulations et applications [160, 161].

II.6.3 Synthèse d'E110

L'E110 est un produit chimique synthétisé à partir d'aniline et de produits dérivés du pétrole [162]. La synthèse de ce colorant implique un ensemble de réactions chimiques, notamment des processus d'oxydation et de réaction avec des composés sulfonés. Cette

Chapitre II : Polluants organiques persistants

TABLEAU II.5 – Propriétés physiques et chimiques.

Propriétés	Description
Nom scientifique	1-(3-chloro-4-(diéthylamino) phényle) de sodium -2-naphtalène carboxylate.
Nom de la marque	Jaune soleil, FD&C jaune 6
Le code	E110
Couleur et aspect	Poudre solide de couleur orange à jaune vif
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₇ S
Masse molaire	452,37 g/mol
Solubilité	200 g/l à température ambiante
Point de fusion	Entre 300 et 350 C°
Stabilité	Stable à des températures normales et à la lumière, mais instable en présence d'acides forts ou de fortes chaleurs.
Sécurité chimique	Irritant

configuration moléculaire permet au colorant de présenter une bonne solubilité dans l'eau tout en garantissant sa stabilité et sa résistance à la dégradation [163].

II.6.4 Application d'E110

L'E110 est un colorant largement utilisé dans l'industrie alimentaire et ajouté à divers produits, tels que les boissons gazeuses, les jus, les gelées et les biscuits [164]. Il est également utilisé dans les cosmétiques, tels que le rouge à lèvres, le vernis à ongles et les crèmes colorées, apportant une coloration séduisante. Dans le domaine pharmaceutique, il est intégré dans certains médicaments et compléments alimentaires pour leur donner une teinte caractéristique, facilitant ainsi leur reconnaissance. De plus, ce pigment est présent dans des produits non alimentaires, tels que les détergents et certains articles d'entretien ménager [165].

II.6.5 Impact d'E110

L'E110, est fréquemment utilisé dans divers produits alimentaires, boissons et cosmétiques pour sa capacité à offrir une couleur attrayante. Cependant, il est important de considérer certains de ses effets [166].

- Impact environnemental : ce colorant se caractérise par sa faible biodégradabilité (persistant) dans les milieux aquatiques et terrestres, ce qui peut entraîner une

accumulation progressive. Cette accumulation pose un danger pour les organismes vivants et compromet la qualité des sols et des eaux [167].

- Impact sur la santé : plusieurs recherches ont suggéré que la consommation régulière de ce colorant pourrait provoquer des réactions allergiques, surtout chez les individus sensibles aux colorants artificiels. De plus, il a été lié à des troubles du comportement chez les enfants, notamment l'hyperactivité [168].

II.7 Conclusion

Les polluants organiques, notamment les POP, sont considérés comme une menace pour l'environnement et la santé humaine. Les POP se caractérisent par leur capacité à rester dans l'environnement et à s'accumuler au fil du temps, ce qui en fait une menace particulière. Un exemple de ces composés est celui des colorants azoïques, largement utilisés dans les industries de textiles, de cosmétiques et de nourriture. L'étude du colorant jaune-orange nous permet d'approfondir notre compréhension de l'impact des polluants persistants et de choisir un moyen plus efficace de les éliminer et d'atténuer leurs effets nocifs sur l'environnement.

CHAPITRE III

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Contenu du chapitre

III.1 Introduction	33
III.2 Matériels et produits	33
III.2.1 Matériels utilisés	35
III.2.2 Dispositif expérimental	37
III.3 Méthodes expérimentales	38
III.4 Activation thermique d'ion persulfate	39
III.5 Appareillage	39
III.5.1 pH-mètres	39
III.5.2 Spectroscopies UV – Visible	39
III.5.3 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)	40
III.5.4 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	41
III.5.5 Manipulations	42

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes d'analyse, les produits chimiques et les outils mises en œuvre pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse. Dans un premier temps, nous avons répertorié les produits chimiques essentiels, notamment le colorant E110, représentant le polluant examiné, et le persulfate, utilisé comme principal agent oxydant, tout en décrivant les caractéristiques des autres matériaux pertinents intégrés dans ces expériences. Les divers dispositifs et équipements, tels que les régulateurs de température (y compris un bain-marie) et un DBO-mètre, ont été présentés de manière précise pour garantir la fiabilité des mesures.

Pour obtenir la réaction souhaitée, les concentrations initiales du colorant et de l'oxydant, la température optimale, la durée de la réaction ont été rigoureusement contrôlées, ces facteurs influençant l'efficacité du processus. Des techniques spectrophotométriques ont été mises en œuvre pour suivre l'évolution de la concentration d'E110 sur des intervalles de temps définis, fournissant ainsi des données précises sur l'efficacité de la réaction et son mécanisme.

III.2 Matériels et produits

Le matériel et les produits utilisés sont considérés comme des piliers fondamentaux dans la recherche. Le matériel comprennent les produits chimiques utilisés dans la recherche, tels que les composés chimiques, les solutions ou les échantillons, ainsi que les instruments de laboratoire comme la verrerie et les appareils d'analyse. Quant aux méthodes, elles font référence aux techniques et procédures suivies dans les expériences, telles que les méthodes d'analyse spectroscopique.

TABLEAU III.1 – Produits chimiques utilisées

N°	Substances Chimiques	Formule Chimique	La pureté	Fournisseur
01	E110	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	90%	Sigma -Aldrich
02	Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$	99%	Merck
03	Acide chlorhydrique	HCl	37%	Honeywell
04	Acide sulfurique	H_2SO_4	97%	Honeywell
05	Hydroxyde de sodium	$NaOH$	99%	Biochem Chemopharma
06	Sulfate de fer heptahydraté	$FeSO_4 - 7H_2O$	99%	Sigma Aldrich
07	Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	98%	Biochem Chemopharma
08	Nitrate d'argent	$AgNO_3$	99%	Biochem Chemopharma
09	Chlorure de sodium	$NaCl$	99.5%	Honeywell
10	chlorure de potassium	KCl	99%	Sigma–Aldrich
11	Sulfate de sodium	Na_2SO_4	99%	Sigma–Aldrich
12	Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	99.7%	Honeywell
13	Phosphate de sodium	Na_2HPO_4	98%	Panreac
14	Nitrite de sodium	Na_2NO_2	98%	Fluka
15	Nitrate de sodium	$NaNO_3$	99.5%	Biochem Chemopharma
16	Oxyde de fer (III)	Fe_2O_3	99%	Sigma Aldrich
17	Oxyde de cuivre (II)	CuO	98%	Biochem Chemopharma

18	Oxyde de magnésium	MgO	98%	Biochem Chemopharma
19	Oxyde de zinc	ZnO	98%	Sigma Aldrich
20	Oxyde de Titane (II)	TiO	99%	Biochem Chemopharma
21	Oxyde de Nickel (II)	NiO	99%	Sigma Aldrich
22	Oxyde de plomb (II)	PbO	99%	Biochem Chemopharma
23	Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	98%	Biochem Chemopharma

III.2.1 Matériels utilisés

TABLEAU III.2 – Matériel et verrerie de laboratoire

Type d'équipement	Nom D'équipement Modèle	Rôle dans l'expérience
Verre	Réfrigérant	La condensation des vapeurs pendant l'expérience chimique
Verre	Ballon à trois cols 500 ml	Faciliter le branchement du refroidisseur, le contrôle de la température de la solution et l'échantillonnage en plusieurs étapes
Verre	Thermomètre	Mesurer la température de la solution
Verre	Cristalliseur 1000 ml	Utiliser pour chauffer la solution au bain-marie

Verre	Seringue 10 ml	Utiliser pour Échantillonnage
Verre	Éprouvette 250 ml	Mesure du volume de la solution
Verre	Becher 1000 ml	Refroidir les échantillons avec des glaçons
Verre	Tubes à essai 20 ml	Refroidissement des échantillons
Électronique	Bain thermostatique LAUDA alpha	Refroidissement de l'eau pour le processus de condensation
Électronique	Thermocouple VELP scientifica	Fixation de la température
Électronique	Agitateur/plaque chauffante VELP scientifica	Mélanger et chauffages simultanés des échantillons
Électronique	Chronomètre	Suivi du temps de prélèvement des échantillons
Électronique	PH-mètre Metrohm Model 781 pH/Ion meter	Mesure du pH des échantillons
Électronique	Spectrophotomètre UV-visible Model 2401 Shimadzu, trajet optique = 1 cm	Détermination de l'absorbance du colorant
Électronique	BOD-meter Model 901 (Made in Europe)	Mesurer la demande biologique en oxygène (DBO5)

Électronique	Bloc chauffant WTW CR2200	Utiliser pour chauffer les échantillons dans la mesure du DCO
--------------	------------------------------	---

III.2.2 Dispositif expérimental

La représentation illustre une installation de laboratoire conçue pour réaliser une réaction chimique avec une précision. Ce dispositif (III.1) est constitué d'un ballon sphérique à triple col, équipé d'un réfrigérant qui condense les vapeurs montantes et les renvoie dans le système afin de minimiser la perte de substances volatiles. Le réfrigérant est connecté à un bain thermostatique, permettant le refroidissement de l'eau. Le ballon est placé à l'intérieur d'un cristalliseur rempli d'eau, servant de bain-marie pour garantir une distribution uniforme de la chaleur autour du ballon durant la réaction. Une plaque chauffante, dotée d'un mélangeur magnétique, assure un mouvement homogène du contenu du ballon.

Pour un contrôle optimal de la température, un thermocouple est intégré au bain-marie, tandis qu'un thermomètre numérique avec sonde mesure la température à l'intérieur de la fiole. De plus, le dispositif est équipé d'une seringue pour l'ajout de réactifs et le prélèvement précis d'échantillons via l'un des orifices de la fiole, ainsi qu'un petit récipient contenant des morceaux de glace pour le refroidissement des échantillons durant l'expérience. Un support métallique stabilise l'ensemble du système, accompagné d'un chronomètre pour le suivi du temps de réaction.



FIGURE III.1 – Appareillage expérimental destiné à l'étude de la dégradation des colorants

III.3 Méthodes expérimentales

Toutes les solutions utilisées dans cette expérience ont été préparées avec de l'eau distillée. Dans un premier temps, la quantité requise du composé persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) a été dissoute dans 5 ml d'eau distillée, formant ainsi le milieu réactionnel de base. Après que la dissolution ait été complète, ce mélange a été ajouté à un ballon en verre contenant 200 ml de solution Jaune orange S, qui avait été préalablement préparée et chauffée à la température souhaitée à l'aide d'un bain marie, afin d'assurer un équilibre thermique adéquat.

Au cours de la préparation et du traitement, le pH de la solution a été maintenu à 3, condition essentielle pour toutes les expériences. Un pH-mètre Metrohm Model 781 a été utilisé pour surveiller et ajuster le pH de manière continue tout au long de l'expérimentation. Pour évaluer l'efficacité de décoloration des solutions colorées, un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu. Model 2401a été employé. L'absorbance maximale du colorant a été mesurée à une longueur d'onde de 480 nm. Des échantillons de la solution étudiée ont été prélevés avec précision à différents moments durant la période de traitement, permettant ainsi de suivre les variations d'absorbance des échantillons à la longueur d'onde spécifique du colorant. Cela a permis d'évaluer l'efficacité des méthodes de traitement pour éliminer

la coloration des solutions [169].

III.4 Activation thermique d'ion persulfate

Dans notre étude, nous avons utilisé du persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme agent oxydant chimique et adopté la méthode d'activation thermique pour générer des radicaux et ainsi traiter l'eau contenant le polluant organique jaune-orange S(E110). Malgré le coût élevé associé à la méthode thermique, l'incorporation de solutions durables telles que l'utilisation de l'énergie thermique solaire ou la récupération de la chaleur résiduelle des processus industriels à l'aide de systèmes d'échange de chaleur peut considérablement améliorer l'efficacité de l'activation du persulfate. Cette approche durable permet de décomposer plus efficacement les polluants organiques, ce qui en fait une option environnementale et économique plus compétitive que les méthodes thermiques traditionnelles [42, 68, 170, 171].

III.5 Appareillage

III.5.1 pH-mètres

Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre (Metrohm Model 781) figure III.2 équipé d'une électrode intégrée. Pour assurer une mesure précise, l'appareil a été calibré avec des solutions standard ayant des valeurs de pH de 4,0, 7,0 et 10,0. Afin de modifier le pH de la solution colorante, les réactifs suivants ont été employés : une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à une concentration de 1 M ou une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 1 M.

III.5.2 Spectroscopies UV – Visible

Les analyses spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS de la marque Shimadzu, japon modèle 2401 figure III.3, afin d'évaluer l'absorbance des colorants dans le domaine UV-visible. La méthode spectrophotométrique repose sur la comparaison de l'intensité lumineuse qui traverse une solution contenant un colorant avec celle de la lumière incidente. Cette évaluation s'appuie sur la loi de Beer-Lambert, qui établit un lien entre l'absorbance et l'intensité lumineuse selon la relation suivante [172] :

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon.L.C \text{ où :}$$

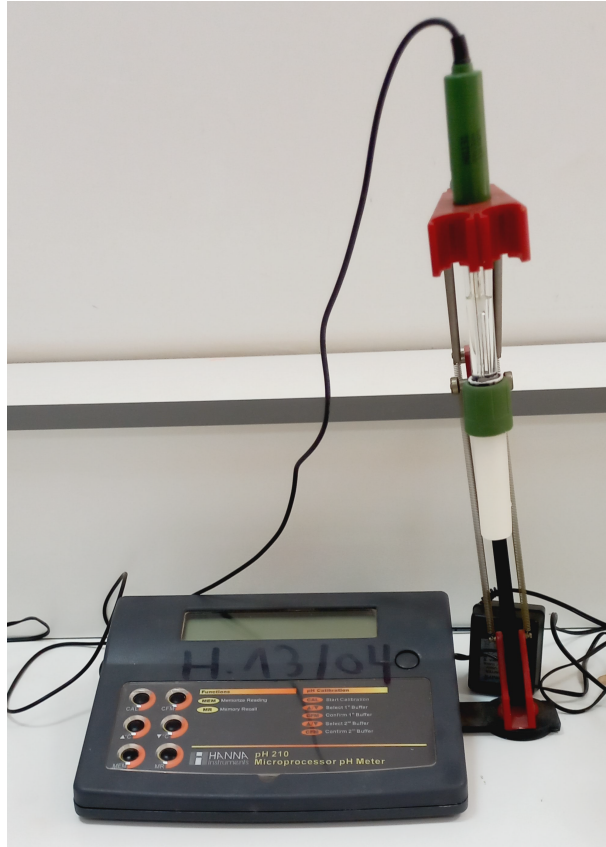


FIGURE III.2 – pH mètre

I_0 : L'intensité de la lumière incidente.

A : Absorbance, une mesure sans unité indiquant le degré d'absorption de la lumière par un matériau à une longueur d'onde spécifique.

I_0 : L'intensité de la lumière incidente.

I : L'intensité de la lumière ayant traversé l'échantillon.

ε : Le coefficient d'extinction molaire, caractéristique d'un matériau, qui quantifie la capacité de ses molécules à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée, exprimé en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

L : La longueur du chemin lumineux dans la cuve, représentant l'épaisseur de la solution traversée par la lumière, mesurée en cm .

C : La concentration du soluté dans la solution, exprimée en mol^{-1}

III.5.3 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)

La mesure de la DBO5 permet d'évaluer la quantité de matière organique biodégradable dans un échantillon, à l'aide d'un DBO-mètre901 (Mode en EUROPE) (figure



FIGURE III.3 – spectrophotomètre UV-VIS

III.4) et de procédures standardisées. Cette matière organique est quantifiée par l'oxygène utilisé par les micro-organismes, exprimé en milligrammes d'oxygène nécessaires sur une durée de cinq jours pour dégrader la matière organique d'un litre d'échantillon [173].
 $DBO_5 = (O_{initial} - O_{final}) \times \text{Facteur de dilution}$ [174].

Le facteur de dilution est utilisé lorsque l'échantillon est dilué avant l'analyse. Si l'échantillon n'est pas dilué, le facteur de dilution est égal à 1. L'évaluation de la biodégradabilité des effluents aqueux repose sur le rapport DBO₅/DCO. Un rapport inférieur à 0,4 indique que la solution n'est pas biodégradable, c'est à dire la difficulté de transformer la matière organique en matière minérale [175].



FIGURE III.4 – DBO-mètre

III.5.4 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La norme ISO 6060 indique que la définition acceptée de la DCO (demande chimique en oxygène) est la concentration massique d'oxygène équivalente à la quantité de bichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'un échantillon (d'eau ou de boue) est traité avec cet oxydant dans des conditions définies. La demande chi-

mique en oxygène (DCO) a été évaluée dans notre recherche conformément à la norme ISO 6060 [176].

III.5.5 Manipulations

Les résultats de cette étude ont été obtenus en appliquant un protocole standardisé pour la dégradation du colorant Jaune Orange S (E110) à l'aide de l'oxydant persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). Nous avons examiné l'influence de divers facteurs, notamment les concentrations initiales du E110 et de persulfate, qui variaient respectivement entre $[150 - 900] (mg/L)$ et $[0.18 - 7.4] (mM)$.

La température a été ajustée dans une plage de (40,50,60 et 70°), tandis que le pH a été modifié à l'aide de solutions appropriées ($NaOH$ et H_2SO_4), se situant entre (3,4,9 et 11). De plus, nous avons analysé l'impact d'autres éléments, tels que la présence des métaux (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} et Ag^+), les oxydes métalliques (NiO , ZnO , CuO , PbO , Fe_2O_3 , MgO , Al_2O_3 et TiO) matrice de l'eau (Cl^- , CO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, HCO_3^- , NO_2^- et NO_3^-) et de chlore ajouté sous forme de $NaCl$, KCl et HCl de même concentrations. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles spécifiques et soumis à une analyse par un spectrophotomètre UV-VIS. Toutes les autres variables ont été maintenues constantes lors de l'examen individuel de chaque facteur afin d'assurer la précision des résultats.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Contenu du chapitre

IV.1	Introduction	45
IV.2	Études préliminaires	45
IV.2.1	Étude de la dégradation de RhB par l'IPS	45
IV.2.1.1	Équations cinétiques	46
IV.2.1.2	Réaction directe entre RhB et IPS	48
IV.2.1.3	Constante de vitesse de la réaction entre la RhB et l'IPS	50
IV.2.1.4	Réactions compétitives dans la dégradation de RhB	52
IV.2.1.5	Comparaison des valeurs du k_5 avec les valeurs indiquées dans la littérature scientifique	54
IV.2.1.6	Analyse spectrophotométrique	54
IV.2.2	dégradation du BBT (Effet de la matrice d'eau)	56
IV.2.2.1	Effet des sels sur la dégradation du BBT	56
IV.2.2.2	Effet des métaux de transition	59
IV.3	Dégradation d'E110 à l'aide d'IPS activé thermiquement	60
IV.3.1	Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	61
IV.3.2	Élaboration de la courbe d'étalonnage	61
IV.3.3	Évaluation de la biodégradabilité d'E110	63
IV.3.4	Effets des divers facteurs sur la dégradation d'E110 en milieu acide	63
IV.3.4.1	Effet de concentration initial d'E110	63
IV.3.4.2	Effet de concentration initial d'IPS	65
IV.3.4.3	Effet de température	67
IV.3.4.4	Etude cinétique	69
IV.3.4.5	Effet de pH	71
IV.3.4.6	Effet des sels	72

IV.3.4.7	Effet de Chlorure	74
IV.3.4.8	Effets des métaux et de leurs oxydes	75
IV.3.5	Effet du milieu basique sur la dégradation d'E110	78
IV.3.5.1	Effet de concentration initial d' E110	79
IV.3.5.2	Effet de concentration initial d'IPS	80
IV.3.5.3	Effet de Température	81
IV.3.5.4	Comparaison entre la dégradation de l'E110 en milieu acide et basique	82
IV.3.6	Evolution spectrale	82
IV.3.7	Mécanisme de dégradation d'E110	84

IV.1 Introduction

Le quatrième chapitre de ce travail est consacré à l'étude de la dégradation du colorant jaune orangé S (E110) par la méthode ISCO, en se concentrant sur l'activation thermique d'ion persulfate (IPS). Cette étude était initialement basée sur l'évaluation de la dégradation de la rhodamine B par l'IPS activé thermiquement, ainsi que sur l'étude de l'effet de la matrice d'eau sur le comportement radicalaire du RS pendant la dégradation du BBT par le persulfate activé.

L'étude consistait également à analyser l'effet d'une série de facteurs, tels que la température, la concentration d'IPS, la concentration de colorant, le pH, les métaux de transition et la matrice de l'eau, afin d'évaluer l'efficacité de cette technologie pour le traitement des eaux usées industrielles contenant différents colorants.

IV.2 Études préliminaires

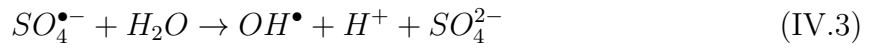
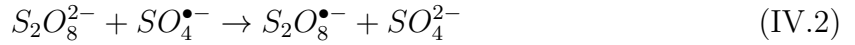
Des études préliminaires permettent de comprendre l'efficacité d'IPS dans la dégradation des colorants en solutions aqueuses, en examinant l'influence des différents composants du milieu sur le procédé. L'étude se concentre sur la réaction directe entre la RhB et l'IPS, et évalue également l'effet de la matrice d'eau sur le comportement des RS au cours du procédé de dégradation, ce qui permet d'identifier les éléments capables de ralentir ou d'accélérer la réaction.

IV.2.1 Étude de la dégradation de RhB par l'IPS

L'étude des réactions radicalaires et non radicalaires dans la dégradation de RhB à l'aide d'IPS est un sujet important dans les précédées d'oxydation avancées. La réaction radicalaire repose sur la formation de RS ou de RH, qui sont hautement oxydants et permettent d'éliminer les polluants organiques. En revanche, la réaction non radicalaire repose sur l'action directe des IPS sur les polluants organiques. Il est important de déterminer le mécanisme dominant de dégradation pour expliquer le comportement des polluants organiques dans différentes conditions opérationnelles, telles que la température et les concentrations initiales d'IPS et de RhB. Des inhibiteurs de radicaux libres, tels que l'éthanol, ainsi que des techniques spectroscopiques peuvent être utilisés pour évaluer la contribution relative de chaque voie.

IV.2.1.1 Équations cinétiques

Ce modèle permet de calculer la constante de vitesse de la réaction entre RS et RhB (Équation.IV.4), en tenant compte du réaction compétitive entre IPS et RhB (Équation.IV.6)) en fonction de la température. L'activation thermique entraîne la formation de deux RS (Équation.IV.1), qui interagissent avec les IPS (Équation.IV.2) , l'eau (Équation.IV.3) et RhB (Équation.IV.5), ainsi qu'une réaction mutuelle entre les radicaux (Équation.IV.4) [177]. la RhB peut également réagir simultanément avec l'IPS (Équation.IV.6) [178].



Dans des conditions acides, la vitesse de dégradation de RhB :

$$\frac{d[RhB]}{dt} = K_5 [SO_4^{\bullet-}] [RhB] + K_6 [S_2O_8^{2-}] [RhB] = K_{obs} [RhB] \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

$$K_{obs} = K_5 [SO_4^{\bullet-}] + K_6 [S_2O_8^{2-}] \quad (\text{IV.8})$$

Où K_5 et K_6 sont les constantes de vitesse de la deuxième ordre de RhB avec RS (Équation.IV.4) et l'IPS (Équation.IV.7), respectivement. La variation de la concentration

de RS s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{d [SO_4^{\bullet-}]}{dt} &= 2K_1 [S_2O_8^{2-}] - K_2 [SO_4^{\bullet-}] [S_2O_8^{2-}] \\ &\quad - K_3 [SO_4^{\bullet-}] [H_2O] - 2K_4 [SO_4^{\bullet-}] [SO_4^{\bullet-}] \\ &\quad - K_5 [SO_4^{\bullet-}] [RhB] \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Lorsque $[RhB] \ll [IPS]$, on peut appliquer l'approximation d'état quasi-stationnaire à RS et IPS dès le début de la réaction. Une équation du pseudo-premier ordre peut alors exprimer l'équation IV.7 :

$$[RhB]_t = [RhB]_0 e^{(-K_{obs}t)} \quad (IV.10)$$

Au début de réaction, on peut considérer que :

$$[RhB]_t = [RhB]_0 \quad (IV.11)$$

En insérant les équations IV.8 et IV.11 dans l'équation IV.9, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d [SO_4^{\bullet-}]}{dt} &= 2K_1 [S_2O_8^{2-}]_0 - K_2 [SO_4^{\bullet-}] [S_2O_8^{2-}]_0 \\ &\quad - K_3 [SO_4^{\bullet-}] [H_2O] - 2K_4 [SO_4^{\bullet-}] [SO_4^{\bullet-}] \\ &\quad - (K_{obs} - K_6 [S_2O_8^{2-}]_0) [RhB]_0 \end{aligned} \quad (IV.12)$$

Ainsi, en se basant sur l'hypothèse d'état quasi-stationnaire du RS, nous avons :

$$\frac{d [SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 0 \quad (IV.13)$$

L'équation IV.12 devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{d [SO_4^{\bullet-}]}{dt} &= -2K_4 [SO_4^{\bullet-}] [SO_4^{\bullet-}] - [SO_4^{\bullet-}] (K_2 [S_2O_8^{2-}]_0 + K_3 [H_2O]) \\ &\quad + (2K_1 [S_2O_8^{2-}]_0) - (K_{obs} - K_6 [S_2O_8^{2-}]_0) [RhB]_0 = 0 \end{aligned} \quad (IV.14)$$

L'équation IV.14 est de la forme $ax^2 + bx + c = 0$, avec la concentration RS comme solution. La valeur du discriminant ($\Delta = b^2 - 4ac$) d'équation IV.14 s'écrit comme suit :

$$\Delta = (K_2[S_2O_8^{2-}]_0 + K_3[H_2O]2 - 4K_4[S_2O_8^{2-}]_0 - (K_{obs} - K_6[S_2O_8^{2-}]_0[RhB]_0)) \quad (IV.15)$$

Δ étant positive, l'équation IV.14 admet deux solutions réelles (positive et négative), notées $x_1 = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a}$ et $x_2 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a}$ dont la dernière, positive, correspond à la concentration en RS. Enfin, cette concentration est utilisée dans l'équation IV.15 pour déterminer la valeur de K_5 dans différentes conditions expérimentales

$$K_5 = \frac{(K_{obs} - K_6[S_2O_8^{2-}]_0)}{[SO_4^{\bullet-}]} \quad (IV.16)$$

IV.2.1.2 Réaction directe entre RhB et IPS

Cette étude se concentre sur la réaction directe entre la RhB et d'IPS, en étudiant l'effet de la concentration initiale d'IPS sur l'oxydation, ainsi que l'effet d'éthanol sur le procédé d'oxydation d'IPS, afin de comprendre comment ces facteurs affectent l'efficacité de la dégradation.

(a) Effet du concentration initiale d' IPS sur l'oxydation directe de RhB :

Lorsque $5mg/L$ ($1,05 \times 10^{-5}M$) de RhB ont réagi avec différentes concentrations initiales d'IPS à $25^\circ C$ et pH 3 (Figure IV.1). Les mesures spectrophotométriques à 554 nm ont révélé deux phases distinctes dans la disparition de RhB : Une première phase rapide à moins de deux minutes, suivie d'une seconde phase plus lente. La première phase dépend directement des concentrations initiales d'IPS et de RhB, ce qui suggère la formation d'un complexe intermédiaire au début de la réaction.

La vitesse de dégradation de RhB augmente avec la concentration en IPS, ce qui entraîne une minéralisation plus rapide du composé. Par exemple, 90 % de la couleur a été éliminée en 300 minutes pour un rapport molaire IPS/RhB de 354, alors que 50% ont été éliminés à 101 et seulement 30 à 20 % au cours de la même période. Dans des études antérieures, la dégradation catalytique de RhB par l'IPS (voie non radicalaire) a confirmé qu'un rapport IPS/RhB de 80 permettait une minéralisation complète en 4 heures, alors qu'un rapport de 10 ne permettait qu'une élimination

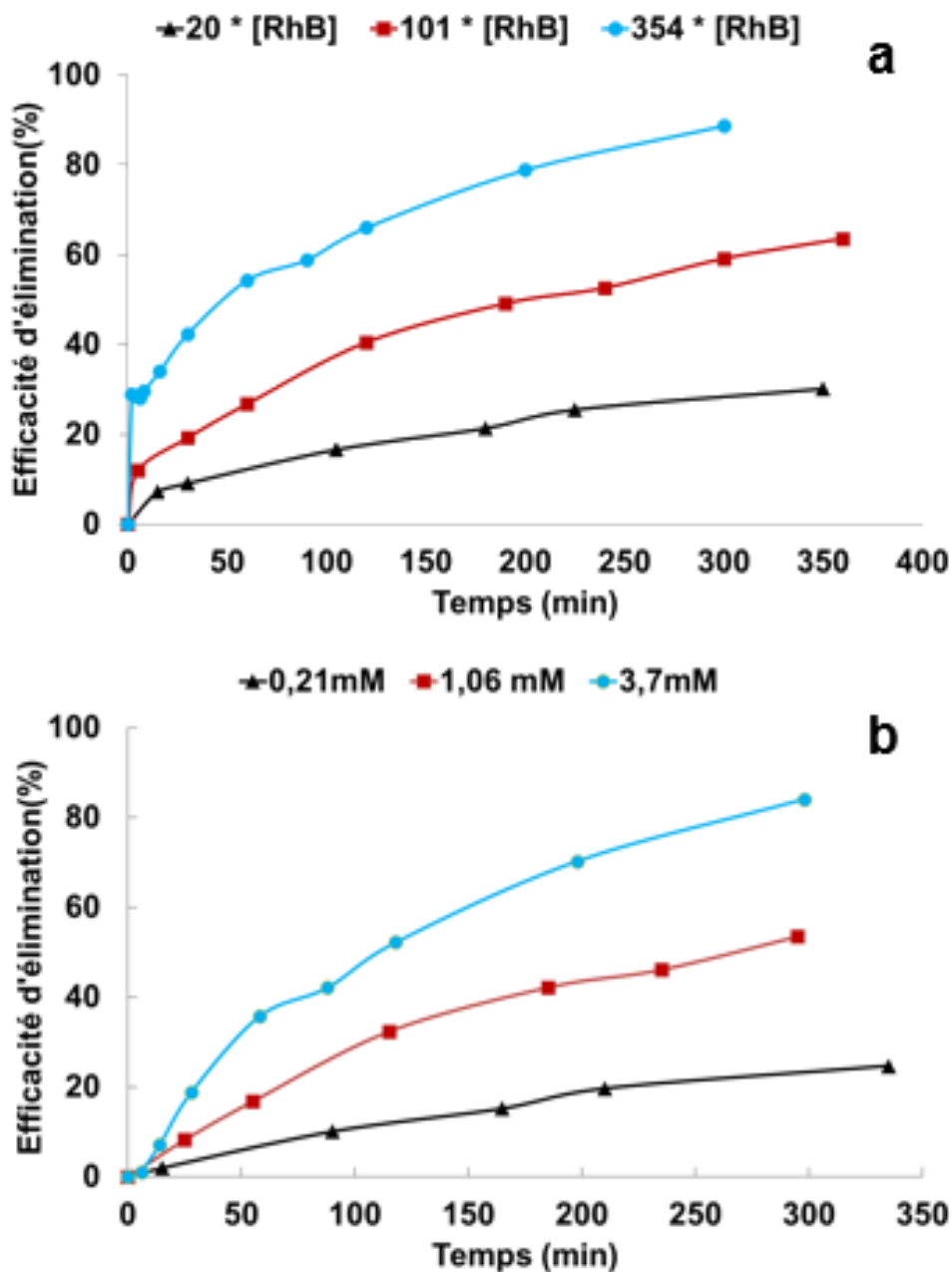


FIGURE IV.1 – a : effet de la concentration initiale d’IPS sur sa réaction directe avec la RhB. b : Courbe du pseudo-premier ordre pour la phase lente de la dégradation de RhB.

de 50 % du polypropylène au cours de la même période [179] . De même, une autre étude a rapporté l’élimination de 70 % de RhB en 33 minutes pour un rapport molaire IPS/RhB de 1000, reflétant l’effet d’une oxydation accrue sur l’efficacité de la dégradation [180].

La première étape rapide étant difficile à observer, les constantes de vitesse observées (K_{obs}) ont été déterminées sur la base de la phase lente de la réaction (Figure IV.1). Les K_{obs} se sont avérées être de $(1,0 \pm 0.15) \times 10^{-3}$, $(3,0 \pm 0.45) \times 10^{-3}$ et

$(6,0 \pm 0,9) \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ à des concentrations initiales de IPS de 0,2mM, 1mM, et, 3,7mM respectivement.

- (b) **Effet d'éthanol sur l'oxydation directe de RhB** : Dans le but d'étudier la principale voie d'oxydation de RhB à 25 °C, la réaction radicalaire a été inhibée en piégeant les RS par l'ajout d'éthanol, comme indiqué dans des études antérieures [181, 182]. La figure IV.2 montre l'effet d'éthanol sur l'efficacité de dégradation de RhB par l'IPS à 25 et 50 °C, dans les mêmes conditions initiales ($pH = 3$, $[IPS] = 3,7mM$, $[RhB] = 5mg/L$ et $[EtOH] = 1 \times 10^{-3}M$). Le piégeage des RS diminue l'efficacité d'élimination, avec une constante de vitesse de $k(EtOH + SO_4^{\bullet-}) = 5,8 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ et 25°C [183].

Les résultats obtenus montrent que les expériences réalisées à 25 °C sont similaire dans l'efficacité de dégradation, ce qui indique que l'effet des RS est faible ou nul à cette température. Ceci peut s'expliquer par le taux de dissociation d'IPS ($(1,02 \times 10^{-7}) s^{-1}$) plus faible à 25°C [184], qui limite la formation de radicaux libres [185]. À l'inverse, à 50°C, la présence d'éthanol a conduit à une diminution significative d'efficacité de dégradation, indiquant que la voie radicalaire était active et qu'elle était inhibée lors d'ajout d'éthanol. Ces résultats sont corroborés par plusieurs études, notamment le retard dans le changement de couleur de RhB lors d'ajout d'éthanol [186], ainsi qu'une autre étude qui a montré une diminution d'efficacité de dégradation de RhB par des IPS photoactivés en présence d'éthanol, confirmant ainsi le rôle des radicaux libres dans ce procédé [187]. Sur la base de ces résultats, on peut conclure que la dégradation à 25°C est principalement basée sur l'oxydation directe par l'IPS, tandis que la voie radicalaire devient plus importante à 50°C.

IV.2.1.3 Constante de vitesse de la réaction entre la RhB et l'IPS

La cinétique de dégradation de RhB a été évaluée à 9, 15, 18 et 25°C dans des conditions identiques. Les pentes mesurées pour les températures de 9, 15, 18 et 25°C sont respectivement de $1,23 \times 10^{-4}$, $1,61 \times 10^{-4}$, et $1,45 \times 10^{-4} s^{-1}$. Ces valeurs sont très proches les unes des autres, ce qui donne une moyenne de $0,00014 s^{-1}$. Cette cohérence suggère une vitesse de dégradation stable dans cette gamme de température et une variation minimale

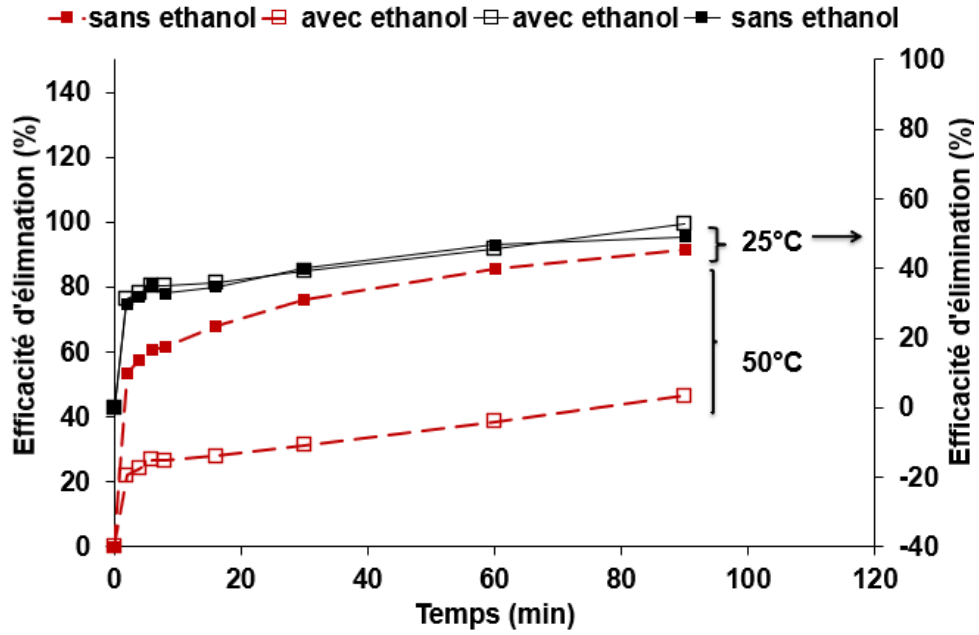


FIGURE IV.2 – Effet d'éthanol sur la dégradation de RhB

de la vitesse de réaction en fonction de la température.

La vitesse de réaction de dégradation de la RhB à des températures inférieures à 25°C peut être exprimée comme suit :

$$-\frac{d[RhB]}{dt} = K_6 [S_2O_8^{2-}] [RhB] \quad (IV.17)$$

Compte tenu des conditions de pseudo-premier ordre mises en œuvre, l'équation IV.18 peut donc être exprimée par une loi de taux de pseudo-premier ordre :

$$-\frac{d[RhB]}{dx} = K_{obs} [RhB] \quad (IV.18)$$

Avec

$$K_{obs} = K_6 [S_2O_8^{2-}] \quad (IV.19)$$

En utilisant l'équation IV.19, la constante de vitesse moyenne de la deuxième ordre k_6 pour la réaction directe entre IPS et RhB a été calculée comme étant de $0,037 M^{-1} s^{-1}$ pour des températures allant de 9 à 25°C. Cette constante de vitesse peut être utilisée pour calculer K_5 à l'aide des équations IV.16 et IV.17.

IV.2.1.4 Réactions compétitives dans la dégradation de RhB

Comme le montre la figure IV.3, la dégradation de RhB par IPS a été réalisée à différentes températures (25, 40, 50 et 60°C), à pH 3 et avec un rapport molaire IPS/RhB de 101. Le taux de pseudo-premier ordre est calculé à partir de la cinétique de décroissance lente de RhB, comme indiqué précédemment.

Les résultats montrent que le taux de dégradation de RhB augmente avec la température. Ainsi, 83 % de RhB est dégradée en 1 260 min à 25°C et 62 % en 205 min à 40°C. À 50°C, le taux de dégradation atteint 81 % en 240 min, tandis qu'à 60°C, il atteint 93 % en seulement 105 min. Ces observations suggèrent une corrélation directe entre la température et la constante de dissociation d'IPS, indiquant qu'une constante plus élevée favorise la production de RS, ce qui accélère la dégradation de RhB. Ces résultats corroborent des recherches antérieures [188].

L'analyse cinétique des données (Figure IV.3) a révélé la présence de deux phases cinétiques distinctes, à savoir une phase rapide et une phase lente, à une température de 25°C. Par ailleurs, une grande similitude a été notée entre les courbes à 40°C et à 25°C. Cette similitude peut être attribuée à l'augmentation de la contribution de la voie radicalaire avec la montée en température, qui commence à rivaliser avec l'oxydation directe de RhB. À mesure que la température s'élève jusqu'à 60°C, ce phénomène semble diminuer, et la courbe présente un comportement exponentiel.

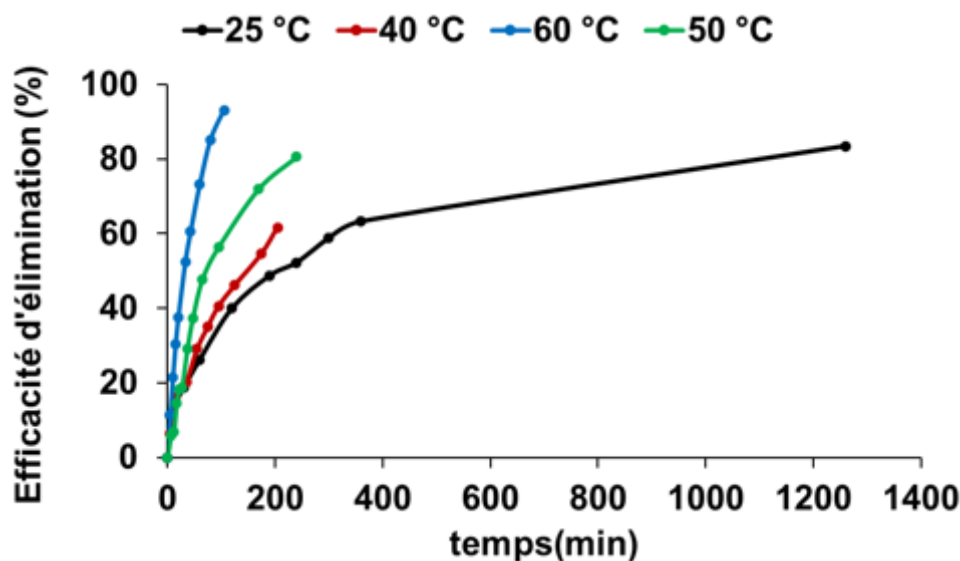


FIGURE IV.3 – Effet du température sur l'efficacité de l'élimination de RhB par l'IPS.

La constante de vitesse de la deuxième ordre K_5 a été déterminée à des températures de

Chapitre IV : Résultats et discussion

40, 50 et 60 °C sur la base de calculs théoriques (équations IV.16 et IV.17), en considérant les conditions expérimentales initiales ($[S_2O_8^{2-}]_0 \cdot [RhB]_0$) ainsi que les valeurs de pH et de température. Pour ces calculs, les constantes de vitesse de la littérature (Tableau IV.1) ont été intégrées. Les résultats obtenus indiquent que les constantes de vitesse de réaction K_5 à 40, 50 et 60°C sont respectivement de $1,7 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$, $3,5 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ et $7,81 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ (Tableau IV.1). Selon la partie concernant l'effet d'éthanol, à 25°C, la contribution de la voie radicalaire (Équation IV.4) est négligeable par rapport au procédé d'oxydation directe (Équation IV.6), ce qui ne permet pas de déterminer K_5 à cette température avec le modèle mathématique proposé. Néanmoins, après le calcul des valeurs de K_5 à 40, 50 et 60°C, La relation entre K_5 et la température est décrite par l'équation d'Arrhenius (Équation IV.20). Cette équation permet de déterminer la valeur de K_5 à 25°C.

$$\ln K_5 = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{IV.20})$$

A représente le facteur pré-exponentiel, Ea représente l'énergie d'activation (kJ mole⁻¹), R représente la constante des gaz parfaits ($Jmol^{-1}K^{-1}$), tandis que T représente la température absolue (K). L'analyse du diagramme d'Arrhenius a montré que l'énergie d'activation de la réaction de dégradation de RhB à différentes températures (40, 50 et 60°C) était de $64,4KJmol^{-1}$. Selon plusieurs études antérieures, la vitesse de réaction double lorsque la température est augmentée de 10°C, à condition que l'énergie d'activation soit au moins d'ordre de $50kJ.mol^{-1}$ [189]. Bien que nos résultats indiquent une énergie d'activation de $64,4kJ.mol^{-1}$, les constantes de vitesse de réaction K_5 mesurées à 40, 50 et 60°C sont respectivement de $1,7 \times 10^7$, $3,7 \times 10^7$ et $3,7 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$. Ces résultats indiquent que nos données sont toujours conformes à la règle générale. Sur cette base, la constante de vitesse entre RhB et RS peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$\ln K_5 = 41,4 - \frac{64,4}{RT} \quad (\text{IV.21})$$

Ceci permet de déduire la valeur du constante de vitesse K_5 à 25°C, qui est égale à $5,0 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$.

Chapitre IV : Résultats et discussion

TABLEAU IV.1 – Constantes de vitesse pour la dégradation de RhB

Réactions Chimiques	Constantes de vitesse				Unités	Références
	25°C	40°C	50°C	60°C		
Eq. (1)	0.25	3.36	19.4	59.4	10 [s ⁻¹]	[190]
Eq. (2)	6.1	6.1	6.1	6.1	10 ⁵ [M ⁻¹ s ⁻¹]	[191]
Eq. (3)	6.2	7.4	8.3	9.2	10 ² [s ⁻¹]	[192]
Eq. (4)	0.5	1.7	3.5	7.8	10 ⁸ [M ⁻¹ s ⁻¹]	Ce travail
Eq. (5)	4.8	4.8	4.8	4.8	10 ⁸ [M ⁻¹ s ⁻¹]	[193]
Eq. (6)	3.7	3.7	3.7	3.7	10 ⁻² [M ⁻¹ s ⁻¹]	Ce travail

IV.2.1.5 Comparaison des valeurs du k_5 avec les valeurs indiquées dans la littérature scientifique

La figure IV.4 montre la relation entre $\ln(K_5)$ et $1/T$ selon l'équation d'Arrhenius, illustrant l'effet de la température sur la constante de vitesse k . En comparant les présents résultats aux valeurs documentées dans la littérature, on observe une concordance à 25°C [194], où la valeur calculée ($8,39 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$) est cohérente avec les études précédentes. Dans une étude, la mesure de k était basée sur l'utilisation de peroxymonosulfate (PMS) activé par un métal, un oxydant qui présente un comportement similaire au IPS dans sa réaction avec les colorants cationiques. Les résultats ont également indiqué qu'un faible ratio RhB/IPS réduit la réactivité de RhB avec l'IPS [194], ce qui correspond aux évolutions observées dans cette étude.

À 40 °C, une étude a rapporté une valeur de $K_5 = 3,02 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ lors d'utilisation d'IPS activé thermiquement [195], ce qui est beaucoup plus élevé que les valeurs obtenues dans cette étude. Cette divergence est due aux conditions expérimentales différentes, car l'étude précédente a utilisé un rapport IPS/RhB de 294, alors que le rapport dans cette étude était de 101, cependant, leurs résultats ont indiqué seulement 4% de perte de RhB par rapport à 25% dans cette étude pour le même temps de réaction. Ces résultats diffèrent également de ceux obtenus par d'autres études, où des pertes variables de RhB ont été observées pour différents rapports IPS/RhB et temps de réaction [180, 196].

IV.2.1.6 Analyse spectrophotométrique

Les quatre spectres d'absorption de RhB (Figure IV.5) montrent comment l'absorbance du composé change à différentes températures (25°C, 40°C, 50°C, 60°C) et à une

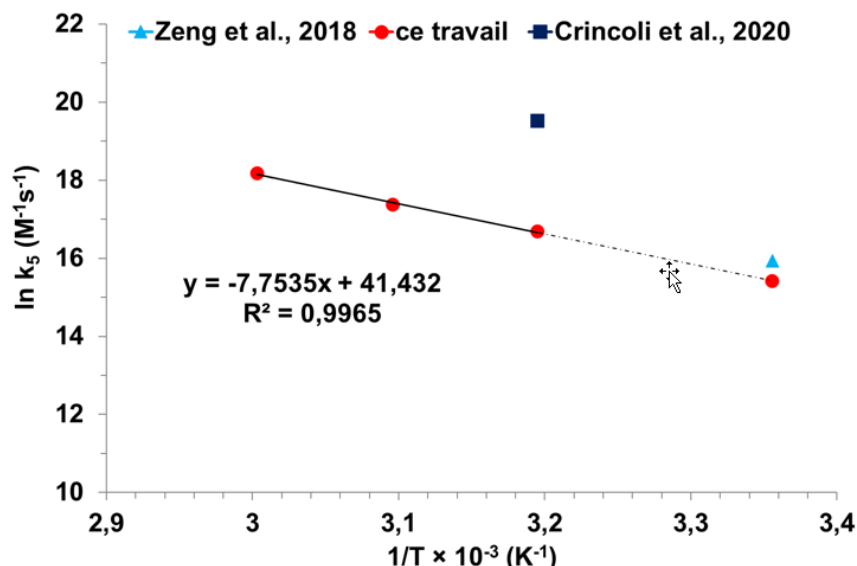


FIGURE IV.4 – Représentation graphique d'équation d'arrhenius pour la dégradation de RhB.

concentration constante de RhB et d'IPS avec des valeurs de $[RhB]_0 = 1,05 \times 10^{-5} M$ et $[IPS]_0 = 101 \times [RhB]_0$ respectivement en milieu acide ($pH = 3$). L'analyse des spectres d'absorption a montré que le pic d'absorption à 554 nm était constant à température ambiante ($60^\circ C$), comme indiqué sur la figure IV.5a. Cela signifie qu'il n'y a aucune dégradation du mélange réactionnel, ce qui concorde avec les résultats d'études antérieures qui ont indiqué que l'élimination des groupes éthyles nécessite des réactions d'oxydation plus actives [197]. En outre, une diminution progressive d'intensité du pic d'absorption à 554 nm a été observée lorsque la température a été augmentée à $40^\circ C$ (Figure IV.5b), puis à $50^\circ C$ et $60^\circ C$ (Figures IV.5c et IV.5d), accompagnée d'un déplacement spectral vers des longueurs d'onde plus courtes (zone bleue), ce qui montre une dégradation progressive de la structure du chromophore (l'élimination progressive des groupes éthyles) [198, 199].

Ce qui confirme le rôle actif des RS dans le procédé de dégradation [177, 187]. En outre, les pics d'absorption à 259 et 354 nm, qui expriment des transitions électroniques dans la structure conjuguée du composé [200, 201], sont restés constants à température ambiante, ce qui indique qu'ils sont stables et ne sont pas sujets à la dégradation. Cependant, lorsque la température a été élevée à $50 - 60^\circ C$ (Figures IV.5c et IV.5d). On observe une modification de ces pics, qui indique une dégradation progressive de la structure conjuguée et une perte des propriétés d'absorption de ce composé avec le temps [202].

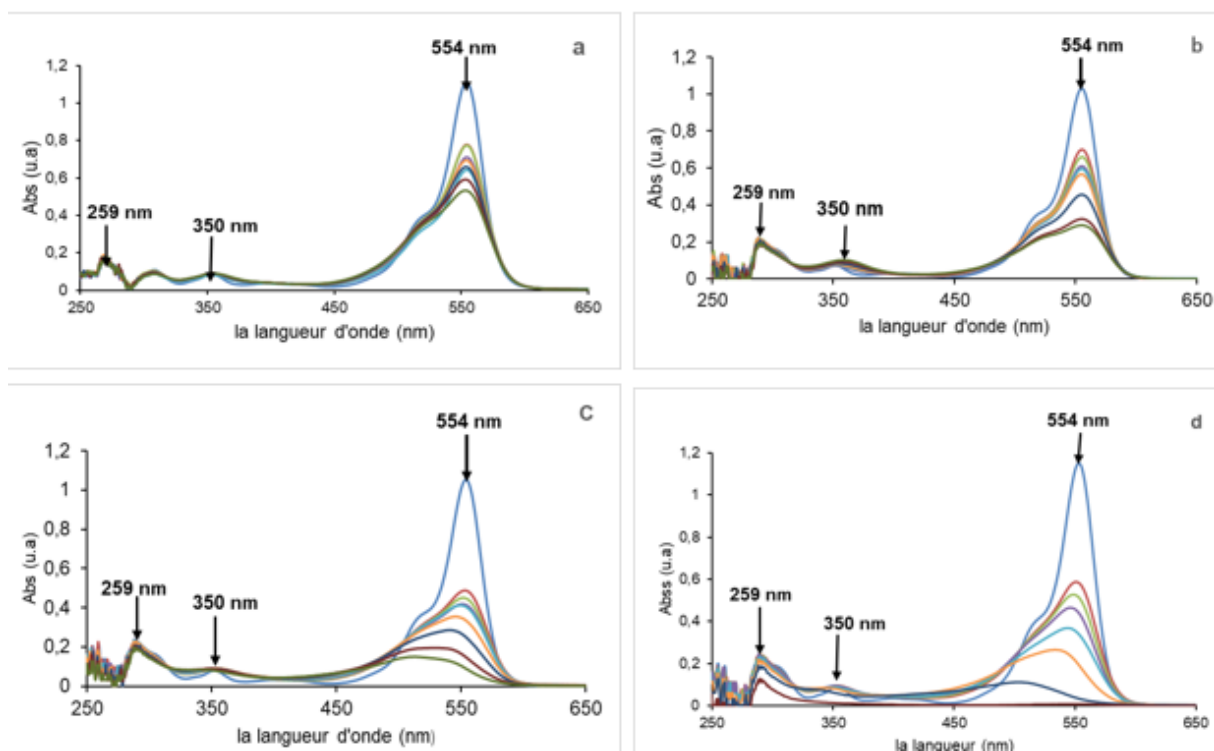


FIGURE IV.5 – Évolution du spectre UV-visible de RhB, a) 25°C , b) 40°C , c) 50°C , et d) 60°C .

IV.2.2 dégradation du BBT (Effet de la matrice d'eau)

Cette étude a évalué l'influence de la matrice d'eau sur le comportement des RS pendant la dégradation du BBT, en se concentrant sur les composés inorganiques, y compris les sels minéraux et les métaux de transition sous forme d'ions dissous. Certains sels minéraux, tels que le chlorure de sodium (NaCl), le carbonate de calcium (CaCO_3), le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le nitrite de sodium (NaNO_2), peuvent interagir avec les radicaux, ce qui peut soit améliorer, soit inhiber le procédé de dégradation [203]. Les métaux de transition tels que Fe^{2+} , Mn^{2+} et Cu^{2+} ont montré des effets différents, certains catalysant l'activation d'IPS et augmentant la production de radicaux actifs, tandis que d'autres entraînent la consommation de ces radicaux [204]. Ces observations suggèrent que la nature des ions inorganiques et leur concentration dans la matrice d'eau influencent directement sur la dynamique de dégradation.

IV.2.2.1 Effet des sels sur la dégradation du BBT

Pour étudier l'effet des sels sur la dégradation du BBT, des quantités constantes des ions de chlorure, de sulfate, de nitrite, de nitrate, de phosphate de sodium et de bicar-

Chapitre IV : Résultats et discussion

bonate de sodium ont été ajoutées tout en maintenant la concentration de BBT et d'IPS constant à 10mg/L et $3,7\text{mM}$, respectivement et 1mM pour les sels dans un milieu acide ($\text{pH} = 3$) à une température de 60°C . La figure IV.6 montre l'évolution de la dégradation au cours du temps, où l'on observe une diminution progressive, indiquant que le BBT est dégradé à des vitesses différentes en fonction d'ion ajouté.

Les résultats ont montré que l'ion chlorure (NaCl) était le plus efficace, avec une élimination de 100% de la couleur en 30 minutes, à cause de la présence d'ions chlorure, qui réagissent avec les RS pour former des radicaux chlorés ce qui augmente le taux de décoloration [205]. tandis que le nitrite (NaNO_2) a été le moins efficace, avec un taux d'élimination de 40 % seulement, en raison de sa réaction avec les RS pour produire du NO_2^- , ce qui a réduit l'efficacité de la dégradation [206]. les ions de sulfate, de bicarbonate et de nitrate se situent entre 80 et 90 %, ce qui indique leur rôle positif, mais à un rythme plus lent que le chlorure. En revanche, le phosphate de sodium a eu un effet plus faible avec un taux d'élimination de 75 %. Ces résultats montrent que certains ions favorisent l'oxydation, tandis que d'autres l'entravent, soulignant l'importance du contrôle de la composition d'eau lors d'application de techniques d'oxydation avancées pour traiter les polluants organiques.

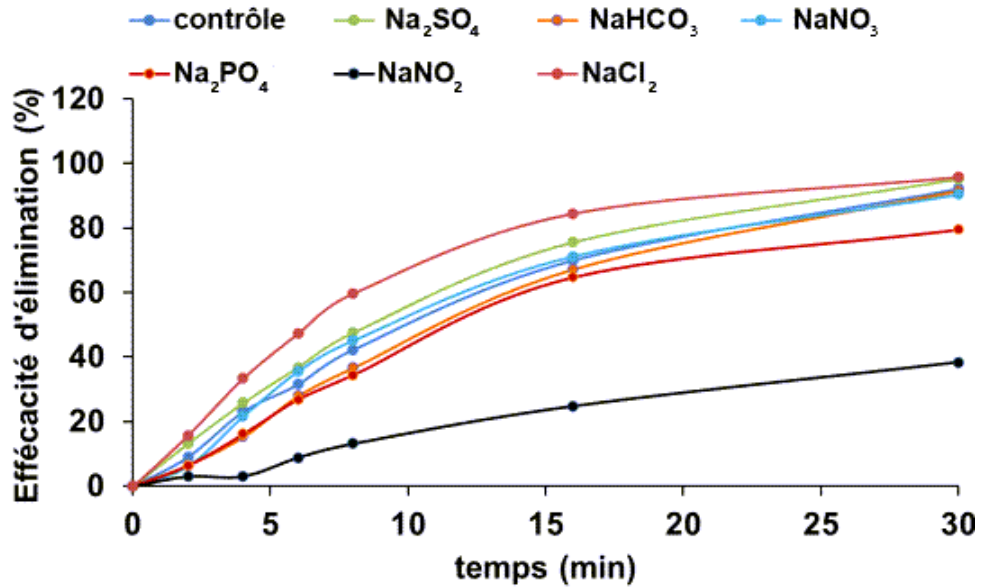


FIGURE IV.6 – Effets des sels sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans sels

La variation de la force ionique (Tableau IV.2) indique qu'il n'y a pas de relation directe entre la force ionique et l'efficacité d'élimination du colorant BBT (K_{obs}). De nombreuses études ont montré l'effet de la force ionique sur la dégradation des polluants organiques par les IPS [207]. Contrairement à cette étude, qui ne montre pas de relation entre la force ionique et l'efficacité d'élimination du colorant, en raison de la faible variation de la force ionique ($14 \pm 1,6mM$). Cependant, l'ajout de chlorure de potassium (KCl) et de chlorure de sodium ($NaCl$) en concentrations égales $1mM$ à la solution de BBT (Figure IV.7) a entraîné une cinétique de changement de couleur différente ($0,061$ et $0,109min^{-1}$, respectivement) malgré la même force ionique ($0,0136M$). Ce résultat montre l'effet des différents ions sur la vitesse de décoloration, qui a également été observé lors de la dégradation d' E110 par l'IPS. Cette différence peut être expliquée par la différence de taille des ions entre le sodium et le potassium, qui affecte leur comportement ionique en solution [208, 209].

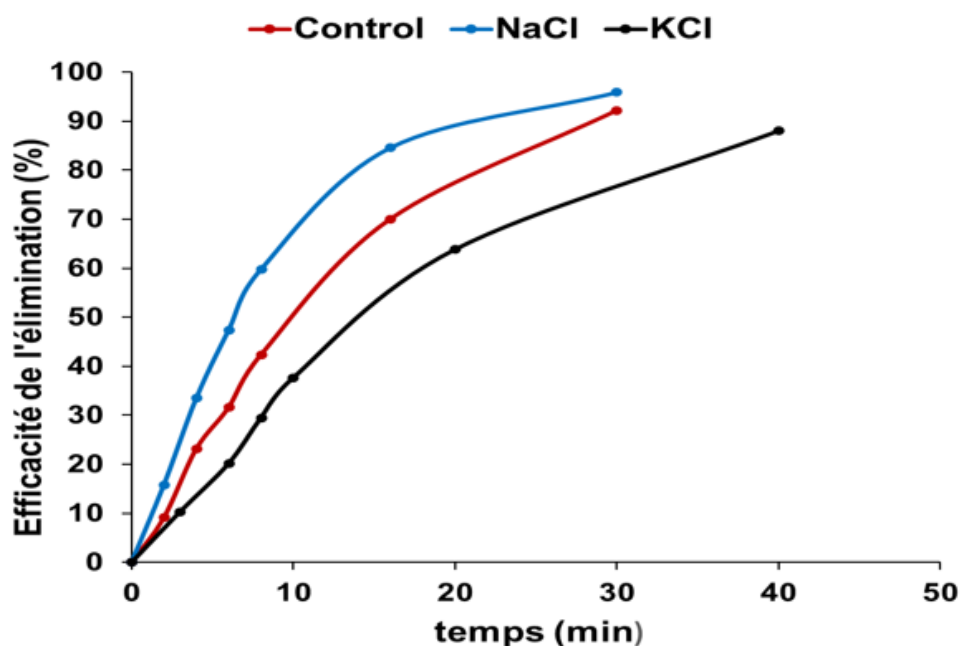


FIGURE IV.7 – Effet de taille des ions sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans chlorure

TABLEAU IV.2 – Variations de la force ionique dans la dégradation du BBT à différents types de sels

Solution	Forces ioniques mM	K_{obs} (min ⁻¹)
BBT/IPS/ H_2SO_4	12.6	0.0812
BBT/IPS/ $H_2SO_4/NaHCO_3$	13.6	0.0774
BBT/IPS/ $H_2SO_4/NaCl$	13.6	0.109
BBT/IPS/ H_2SO_4/KCl	13.6	0.061
BBT/IPS/ H_2SO_4/Na_2SO_4	15.6	0.0965
BBT/IPS/ H_2SO_4/Na_2HPO_4	15.6	0.0551
BBT/IPS/ $H_2SO_4/NaNO_2$	13.6	0.0165
BBT/IPS/ $H_2SO_4/NaNO_3$	13.6	0.0165

IV.2.2.2 Effet des métaux de transition

La figure IV.8 montre une comparaison des effets de différentes méthodes d'activation d'I PS utilisant des métaux de transition (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+) sur la dégradation du BBT. Les expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales de BBT, d'I PS et de métaux de transition, respectivement, de 10mg/L , $3,7\text{mM}$ et $0,8\text{mM}$, à un pH initial égale 3.

Les résultats ont montré que les ions d'argent étaient les plus efficaces, enregistrant un taux d'élimination de plus de 80 % en 30 min. Ce taux a été expliqué par la grande

capacité de ces ions à produire des RS libres. Ce phénomène a été confirmé par des études antérieures [210]. En revanche, l'ion de fer a montré une efficacité modérée, avec un taux d'élimination d'environ 76 % en 90 min, conformément à son rôle connu dans l'effet Fenton et à ses avantages environnementaux [211,212].

Les ions de nickel et de cuivre n'ont pas eu d'effet significatif sur le changement de couleur, ce qui confirme leur faible capacité catalytique à activer l'IPS, comme indiqué dans la littérature [213,214]. D'autre part, aucun changement significatif de la couleur du BBT n'a été observé en l'absence de métaux dans le mélange réactionnel, en raison de la génération limitée de radicaux libres de sulfate à température ambiante. Ce résultat est soutenu par des études antérieures indiquant un procédé d'oxydation lent dans ces conditions [215,216]. Ces résultats reflètent l'importance de sélectionner le bon catalyseur pour optimiser l'efficacité d'élimination des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancés.

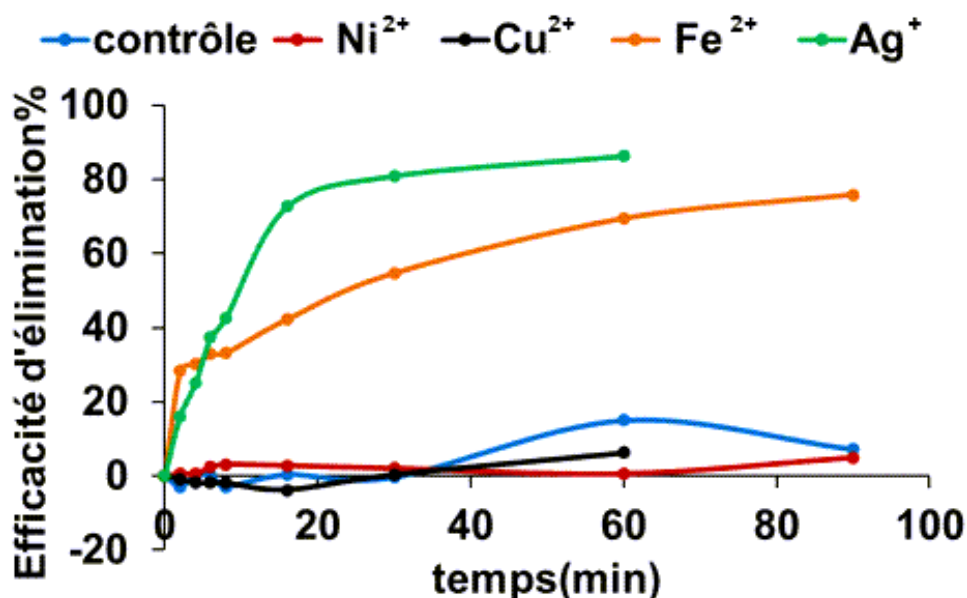
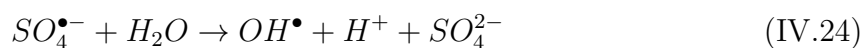
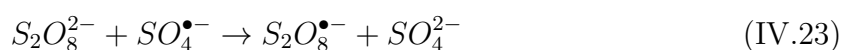


FIGURE IV.8 – Effets des métaux de transition sur la dégradation du BBT. contrôle : mélange réactionnel sans métaux

IV.3 Dégradation d'E110 à l'aide d'IPS activé thermiquement

L'activation thermique joue un rôle important dans la génération de radicaux libres qui oxydent et brisent les liaisons chimiques du colorant, ce qui entraîne son élimination,

comme le montrent les réactions 22 à 26, où d'IPS sont décomposés thermiquement pour former deux RS (Équation IV.22), qui réagissent avec l' IPS (Équation IV.23), l'eau (Équation IV.24, l'autoréaction (Équation. IV.25)) et les composés organiques (Équation ??) :



IV.3.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) pour les mesures, le spectre UV-vis d' E110 a été analysé (Figure. IV.9). Le spectre a montré une bande d'absorption proéminente à 480 nm, indiquant la présence d'un groupe azoïque ($-N=N-$) qui est responsable d'absorption de la lumière dans cette bande, ce qui donne au colorant sa couleur orange caractéristique. À une longueur d'onde de 480nm , le coefficient d'absorption massique avec une valeur de $\varepsilon = 4,6243\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cette valeur reflète l'efficacité du colorant à absorber la lumière à cette concentration et à cette longueur d'onde, fournissant une base de référence pour l'étude des propriétés d'absorption et d'élimination du colorant dans différentes conditions.

IV.3.2 Élaboration de la courbe d'étalonnage

En milieu aqueux, l'E110 présente une absorption dans le domaine visible à une longueur d'onde maximale de 480nm . Pour vérifier que l'absorbance est conforme à la loi de

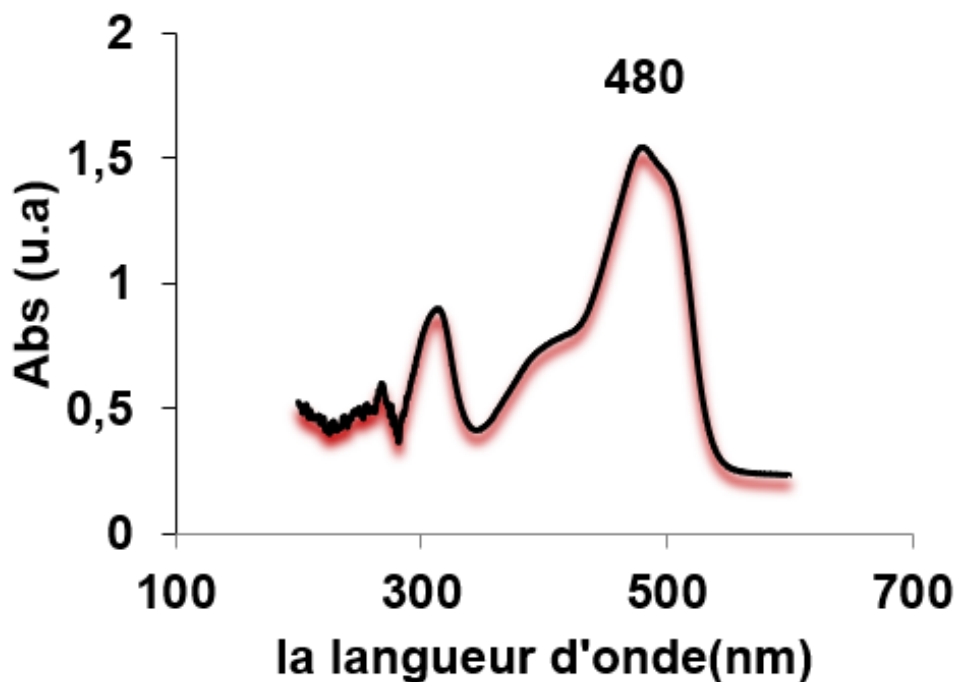


FIGURE IV.9 – Spectre UV-Visible du Jaune Orange S (E110).

Beer-Lambert, l'absorbance des solutions de colorant a été mesurée à différentes concentrations allant de 100 à 800 mg/L. Les résultats détaillés de ces mesures sont présentés dans la figure.IV.10. Ils permettent d'analyser la relation entre la concentration et l'intensité d'absorbance pour confirmer la validité de la loi.

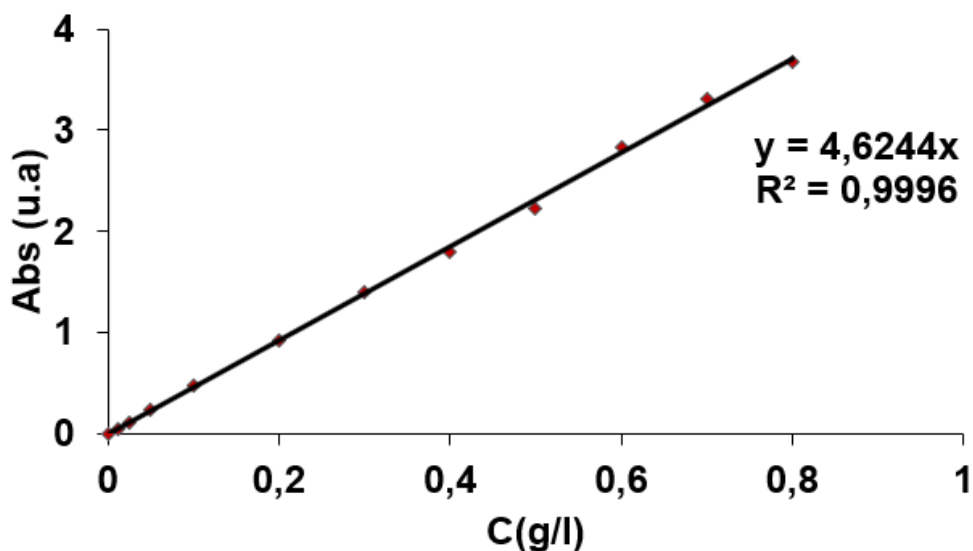


FIGURE IV.10 – Courbe d'étalonnage d'E110

En traçant la courbe $A = f(C)$, nous observons une droite qui passe par l'origine, avec une $R^2 = 0,99$. Cela nous conduit à affirmer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans cette plage de concentrations.

IV.3.3 Évaluation de la biodégradabilité d'E110

Pour évaluer la biodégradabilité du colorant, les mesures de la demande chimique en oxygène (*DCO*) et de la demande biochimique en oxygène sur cinq jours (*DBO_s*) ont été réalisées. Le rapport *DBO_s/DCO* sert d'indicateur pour apprécier la biodégradabilité d'un matériau ; des valeurs faibles suggèrent une biodégradabilité limitée ou inexistante. Les analyses ont été conduites sur une solution contenant 300mg/L d'E110, à un pH égal 3 et à une température de 20°C. Les résultats obtenus ont révélé des valeurs de *DBO_s* et de *DCO* de 2mg/L et 1800mg/L respectivement. Avec un rapport *DBO_s/DCO* de 0,001, il est évident que le colorant E110 ne présente pas de caractéristiques biodégradables. Il est important de souligner que les valeurs habituelles de *DCO* pour les polluants issus des secteurs alimentaires et des boissons se situent entre 700 et 3000mg/L. De nombreuses recherches antérieures ont démontré que les colorants azoïques, tel que le Rouge Congo, sont généralement considérés comme non biodégradables en raison de leur structure chimique complexe [217].

IV.3.4 Effets des divers facteurs sur la dégradation d'E110 en milieu acide

Cette recherche examine l'élimination d'E110 dans un milieu acide, en utilisant persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme agent oxydant. Le pH a été ajusté à 3 grâce à une solution acide appropriée. L'objectif de cette étude est d'analyser le comportement chimique de la dégradation d'E110 sous certaines conditions.

IV.3.4.1 Effet de concentration initial d'E110

L'effet de différentes concentrations initiales d'E110 (150, 300, 600 et 900mg/L) sur l'efficacité d'élimination a été analysé dans des conditions de fonctionnement spécifiques comprenant concentration d'IPS à une concentration constant de 3,7mM/L, une température de 60°C et à un pH 3. (Figure. IV.11). Les résultats démontrent que des concentrations éjectives modestes (150 et 300mg/L) peuvent facilement éliminer le colorant à un niveau de 83% en 16 minutes et de 99% en 90 minutes, respectivement, en raison d'accélération de la disponibilité des radicaux oxydants, qui constituent un élément clé de la réaction. Cependant, lorsque la concentration de polluant atteint 600mg/L, la per-

Chapitre IV : Résultats et discussion

formance d'élimination chute significativement, atteignant environ 78% après 90 minutes. Cette réduction est attribuable à la compétition accrue entre les molécules de colorant pour les radicaux oxydés, ce qui limite leur efficacité et réduit la vitesse de la réaction.

À une concentration plus élevée, 900g/L, l'efficacité d'élimination chute à environ 60% après 90 minutes, en raison de la saturation partielle des radicaux oxydants, ce qui réduit leur capacité à traiter une grande quantité de colorant. Ces observations montrent que les faibles concentrations sont propices à une élimination rapide et efficace, tandis que les fortes concentrations ralentissent la réaction. Diverses études indiquent que des concentrations élevées de colorants peuvent entraver l'efficacité de la dégradation [218, 219].

La cinétique de l'élimination chimique a été quantifiée par le pourcentage de disparition d'E110 ($R\%$), calculé selon l'équation suivante :

$$R\% = \frac{[E110]_0 - [E110]_t}{[E110]_0} \times 100 \quad (\text{IV.27})$$

$R\%$ est efficacité d'élimination.

$[E110]_0$ est la concentration à l'instant $t = 0$

$[E110]_t$ est la concentration à l'instant t

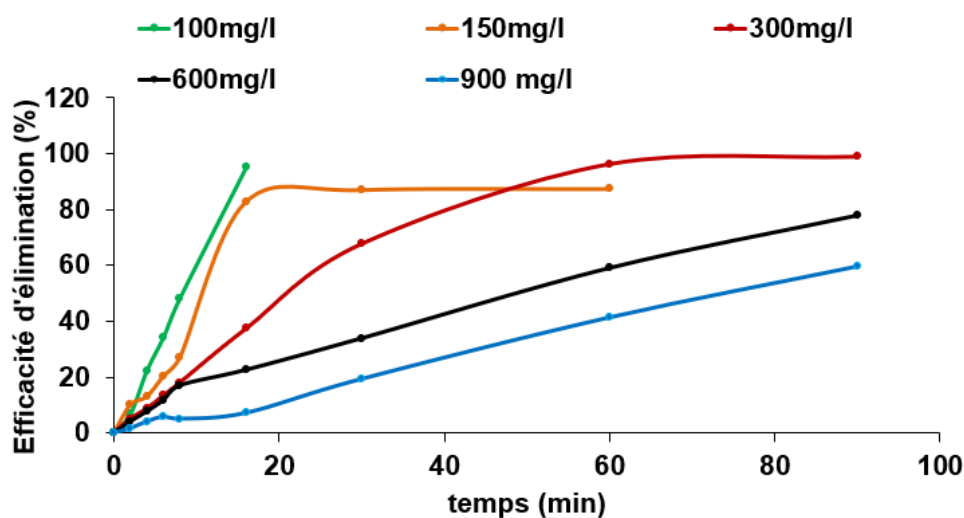


FIGURE IV.11 – Effet de la concentrations initiales d'E110 sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

IV.3.4.2 Effet de concentration initial d'IPS

L'effet de la concentration initiale d'IPS sur l'efficacité de l'élimination d'E110 a été étudié dans des conditions initiales comprenant une concentration d'E110 de 300mg/L , une température de 60°C et un pH de 3, comme présenter sur la figure (IV.12) Une dégradation de 96% a été observée en 30 minutes à de concentration plus élevée d'IPS $7,4\text{mM}$ puis les concentrations $3,7$ et $1,84\text{mM}$, avec une élimination de 99% et 95%, respectivement en 90 minutes, alors qu'il a fallu plus de 90 minutes à des concentrations plus faibles ($0,92$ et $0,18\text{mM}$), avec une élimination de 61% et 15%, respectivement.

Ces résultats suggèrent que l'utilisation de concentrations plus élevées d'IPS améliorent l'élimination d'E110 augmentant la génération des RS qui oxydent efficacement l'E110. Comme Diverses études indiquent que des concentrations élevées d'IPS peuvent accélérer l'oxydation [220,221]. Cependant, La relation entre l'augmentation de la concentration en l'IPS et l'élimination n'est pas linéaire, car le tracé des valeurs de demi-vie d'E110 ($t_{1/2}$) en fonction de la concentration initiale en IPS (Figure. IV.13) n'est pas linéaire : la diminution de la demi-vie commence à ralentir pour une valeur de $t_{1/2}$ et l'augmentation devient imperceptible à des concentrations supérieures à $3,7\text{mM}$.

Cela peut s'expliquer par un excès d'IPS dans la solution, qui ralentit l'élimination d'E110 [222]. Une concentration excessive d'IPS peut entraîner les procédé suivants qui ralentissent le mécanisme d'élimination : (a) recombinaison et annihilation des radicaux RS en excès, (b) consommation de RS avec l'IPS en excès (c) réaction de dégradation non productive d'IPS (sans génération de RS) [223–225].

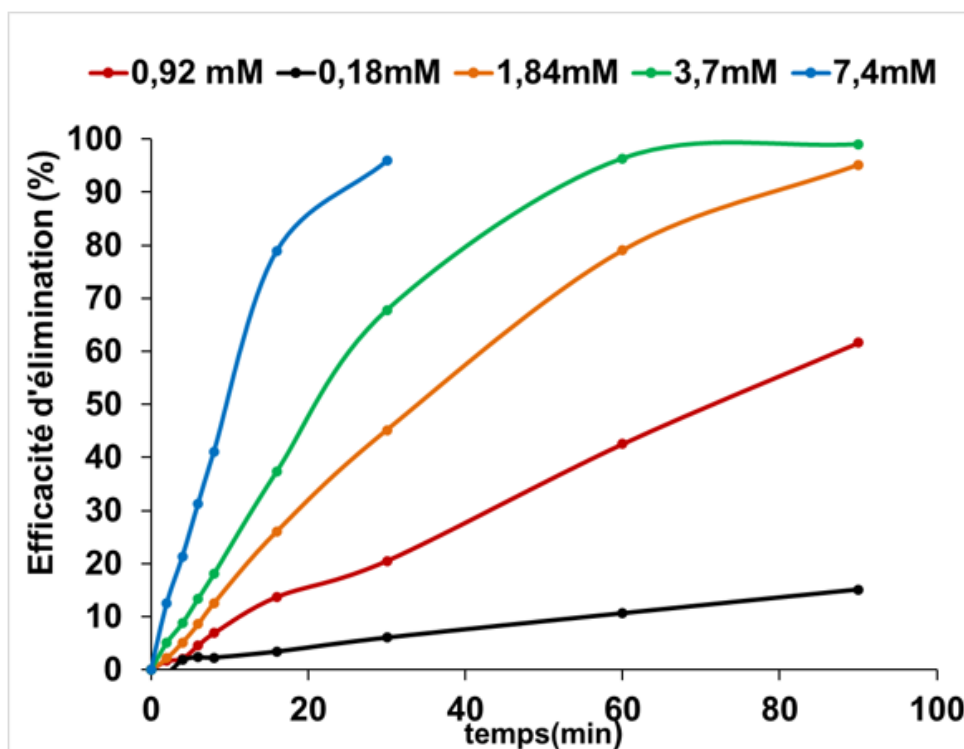


FIGURE IV.12 – Effet de la concentrations initiales d’IPS sur l’efficacité de la dégradation d’E110.

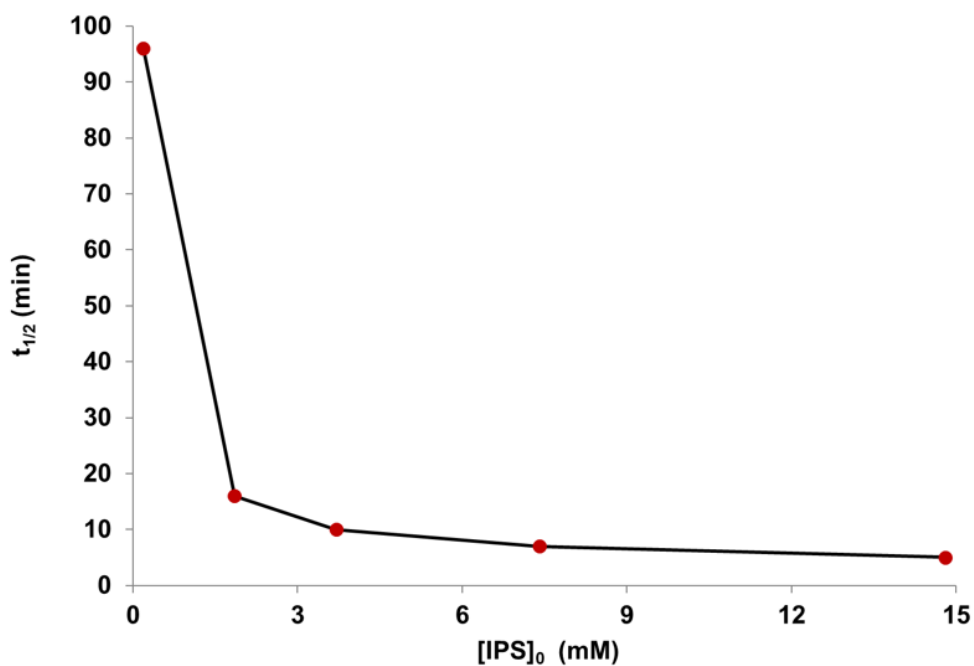


FIGURE IV.13 – Représentation graphique des valeurs de temps de demi-vie d’E110 $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale d’IPS.

IV.3.4.3 Effet de température

L'effet de la température sur l'élimination d'E110 a été évalué dans des conditions spécifiques, avec une concentration d'E110 de 300mg/L , un pH de 3 et une concentration d'IPS de $3,7\text{mM}$, ces paramètres restants constants (Figure. IV.14) Les résultats ont montré que l'augmentation de la température améliore de manière significative l'efficacité et la vitesse de dégradation. À la température la plus élevée (70°C), le taux d'élimination a atteint 100% en 15 min secondes, tandis qu'à la température intermédiaire (60°C), il a atteint environ 80% en 33 min. En revanche, à 50°C , le taux d'élimination n'était que de 40% après 50 min, tandis qu'à la température la plus basse (40°C), il n'était que de 20% après 83 min.

Ces résultats montrent l'importance de la température dans l'accélération des réactions chimiques et l'augmentation d'efficacité d'élimination du polluant. En effet, une température élevée permet d'activer l'IPS en brisant la double liaison entre les atomes d'oxygène dans la molécule d'IPS, ce qui produit des RS actifs ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) qui ont une capacité d'oxydation élevée et favorisent la dégradation du polluant. Plusieurs études ont montré que l'augmentation de la température joue un rôle important dans l'accélération d'oxydation d'un polluant organique [226–228].

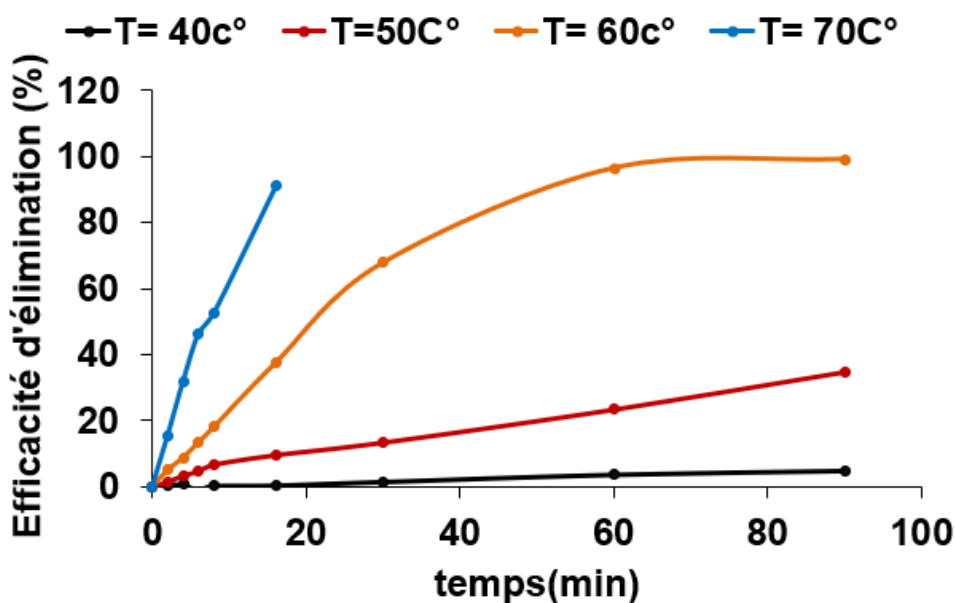


FIGURE IV.14 – Effet de la température sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les paramètres d'activation liés à la dégradation ont été calculés à partir des équations d'Arrhenius et d'Eyring (équations IV.28, IV.29 et IV.30) [229, 230]. L'équation d'Arrhenius est basée sur la relation entre la constante de vitesse apparente de réaction et la température. Où la relation graphique $\ln(k_{obs})$ est tracée en fonction de la réciproque de la température $1/T$ [231]. En outre l'équation d'Eyring a été appliquée afin d'obtenir une vue plus complète d'effet thermique sur la réaction. Cette équation a été représentée en traçant $\ln((k_{obs})/T)$ en fonction de $1/T$ [232]. La figure (IV.15) montre ces relations graphiques qui ont permis de déterminer les valeurs thermodynamiques fondamentales de la réaction, telles que l'énergie d'activation E_a , le changement d'enthalpie ΔH et le changement d'entropie ΔS° .

$$\ln(K_{obs}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.28})$$

- A : facteur de fréquence
- E_a : Énergie d'activation ($KJ.mol^{-1}$)
- R : Constante des gaz ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
- T : Température absolue K

$$\ln\left(\frac{K_{obs}}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{IV.29})$$

- (K_B) : constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$
- h : constante de Planck $6,626 \times 10^{-34} Js$
- ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger l'enthalpie et l'entropie d'activation respectivement.

L'énergie libre d'activation (ΔG_{298}^\ddagger) a été déterminée à partir d'équation IV.30 à une température T égale à 298,15K [233].

$$\Delta G_{298}^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{IV.30})$$

Le tableau IV.3 indique le valeur d'énergie d'activation, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre, où une énergie d'activation positive indique qu'une énergie externe est nécessaire pour favoriser la réaction [234]. En plus, une valeur d'enthalpie positive indique la réaction est endothermique, ce qui signifie que cette réaction doit absorber la chaleur d'environnement pour être activée [235]. De même, des valeurs positives d'entropie indiquent une

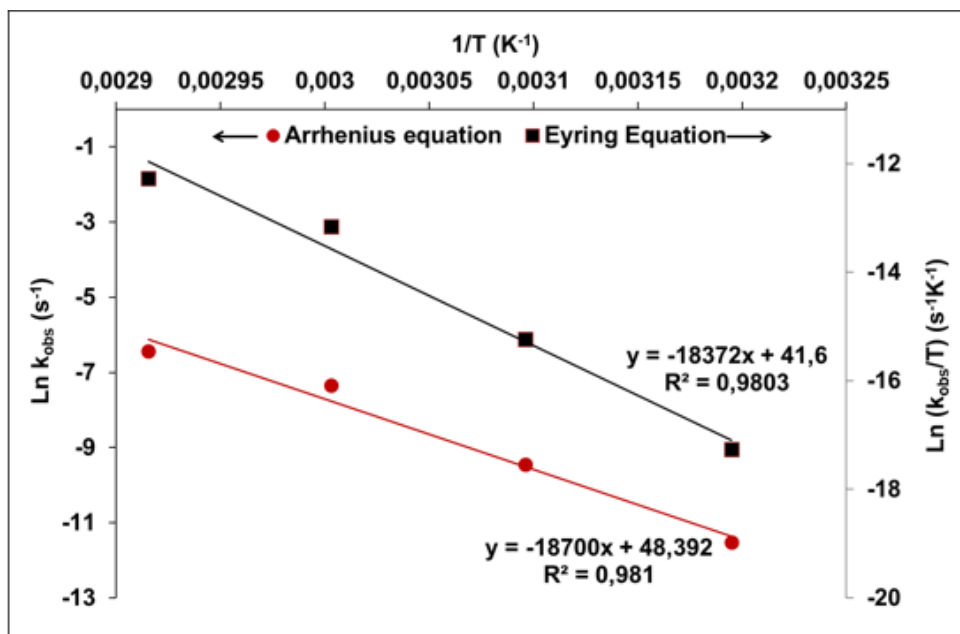


FIGURE IV.15 – Graphiques d'Arrhenius et de l'équation d'Eyring pour la dégradation de l'E110.

légère augmentation du désordre du système, reflétant une légère modification d'arrangement moléculaire au cours de la réaction, sans changements significatifs dans l'arrangement d'état de transition de la molécule [236]. Enfin, les valeurs positives d'énergie libre indiquent que le procédé n'est pas spontané dans les conditions étudiées, montrant que la réaction nécessite une énergie supplémentaire pour atteindre l'équilibre [237]. Sur cette base, on peut interpréter que le procédé d'oxydation étudié consomme de la chaleur et nécessite relativement peu d'énergie pour s'initier, avec des changements négligeables dans l'arrangement des molécules au cours de la réaction.

TABLEAU IV.3 – Paramètres thermodynamiques d'activation de la dégradation d'E110 par l'IPS

Ea (kJ. mol-1)	H (kJ. mol-1)	S (kJ. mol-1. K-1)	G298 (kJ. mol-1)
168,5	165,8	0,18	113,8

IV.3.4.4 Etude cinétique

D'après les représentations des cinétiques de premier et de second ordre en fonction du temps des points expérimentaux ($[IPS] / [E110] = 2,27$ et $11,2$) montrées dans les figures IV.16, il apparaît que la réaction suit une cinétique de pseudo-premier ordre, avec un coefficient de détermination $R^2 \geq 0,99$, contrairement à une cinétique de pseudo-second

ordre, qui se caractérise par un $R^2 < 0,99$.

Il est bien établi que les réactions de deuxième ordre peuvent se comporter comme des réactions de premier ordre dans un état quasi-stationnaire, lorsque l'un des réactifs est en excès. Cependant, même si les rapports $[PS]/[E110]$ sont faibles (0,27 et 11,2), les résultats expérimentaux montrent une cinétique de premier ordre. Cette observation peut être expliquée par la présence des RS, qui sont présents en concentration presque constante [238, 239], ce qui implique que la variation de la concentration en RS est nulle ($\Delta [SO_4^{\bullet-}] = 0$). De nombreuses études sur la dégradation de différents colorants, menées dans des conditions analogues à celles de notre recherche, ont rapporté des concentrations des RS d'ordre de $10^{-12}M$ [192, 240, 241], bien inférieures à la concentration d'E110. Par conséquent, il est légitime de considérer que la dégradation d'E110 suit une cinétique de premier ordre, comme le démontre l'équation (IV.31).

$$-\frac{d[E110]}{dt} = k_6 [SO_4^{\bullet-}] [E110] = k_{obs} [E110] \quad (IV.31)$$

Où K_5 représente la constante de vitesse de la deuxième ordre de la réaction d'E110 avec le radical sulfate (Équation ??), K_{obs} représente la constante de vitesse observée pour la dégradation d'E110.

Nous avons utilisé un modèle de simulation numérique développé dans nos travaux antérieurs [242, 243] pour étudier la réaction entre E110 et le radical sulfate dominant (Équation ??) à pH 3. À l'exception de k_6 (Tableau 1), toutes les constantes de vitesse étaient connues; par conséquent, cette dernière a été ajustée pour s'assurer que le modèle correspondait aux données expérimentales (figure IV.17). La valeur de k_6 utilisée dans l'équation ($5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$) est beaucoup plus élevée que les valeurs rapportées pour d'autres colorants dans des études antérieures (moins de $1 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$) [244]. Cela montre que l'E110 est dégradé non seulement par les RS, mais aussi par d'autres mécanismes. Une raison possible est la réaction directe entre l'E110 et l'IPS, ce qui a également été observé avec de nombreux autres colorants anioniques ou cationiques, tels que l'orange II et la rhodamine B [180, 195]. Cependant, en contrôlant l'absorption d'E110 dans un mélange contenant d'IPS à $25^\circ C$ pendant 90 minutes, il a été constaté qu'il n'y avait pas de réaction directe entre l'E110 et l'IPS (comme le montre la figure IV.17).

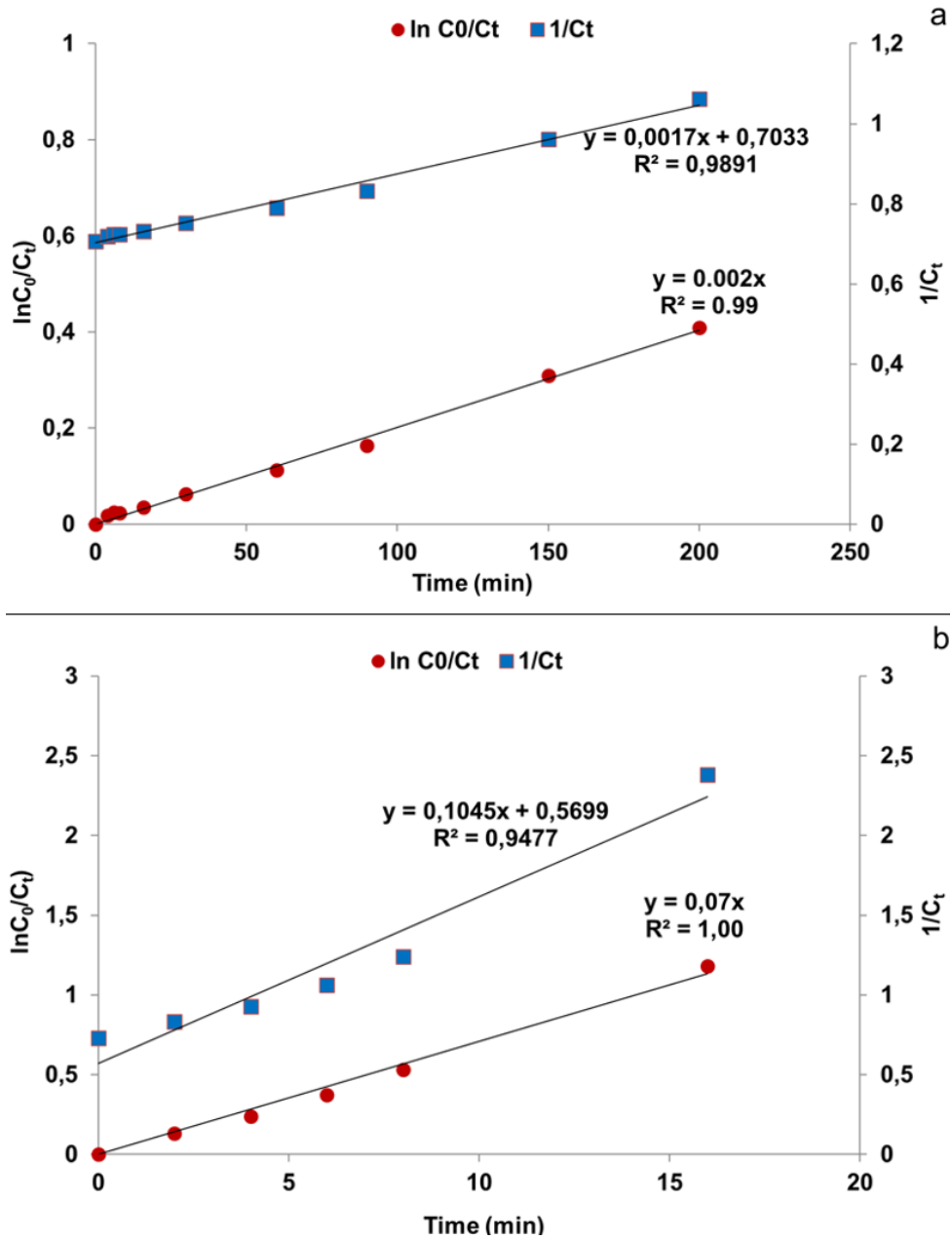
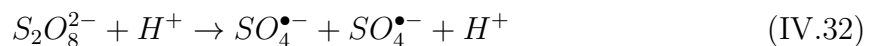


FIGURE IV.16 – Courbes de dégradation E110 de premier et de deuxième ordre pour des rapports $[PS]/[E110]$ de a) 0,27 et b) 11,2

IV.3.4.5 Effet de pH

Pour étudier la dégradation d'E110 sous l'influence de différentes valeurs de pH (2, 3, 4, 9, 11 et 12), une concentration constante d'E110 et d'IPS de 300mg/L et $0,18\text{mM}$, respectivement, a été utilisée à une température de (60°C) (Figure. IV.18). Afin de minimiser la diminution du pH causée par l'ajout d'IPS et la formation d'ions H^+ (Eq IV.32)



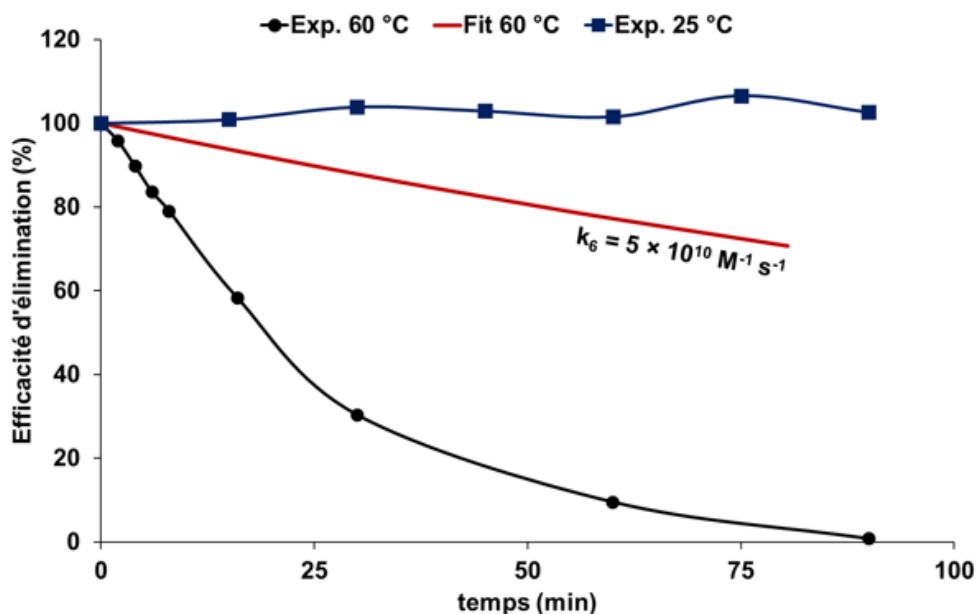
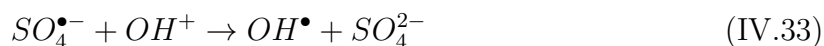


FIGURE IV.17 – Évolution de l'efficacité de dégradation d'E110 en fonction du temps

la concentration initiale d'IPS a été réduite par rapport aux expériences précédentes, pour assurer la stabilité des conditions expérimentales [195]. Les résultats montrent que les taux d'élimination les plus élevés ont été atteints à des pH de 3 et 4, avec des valeurs de 34% et 33% respectivement après 180 minutes. Cela indique que des conditions légèrement acides favorisent la production et la stabilisation des RS. En revanche, à un pH de 2, l'efficacité a diminué pour atteindre environ 28%, malgré une acidité élevée. Cela pourrait s'expliquer par la formation potentielle de réactions concurrentes et par la stabilité du colorant azoïque, qui empêche une dégradation efficace [218]. Dans un milieu basique, on observe une diminution significative d'efficacité d'élimination, qui n'atteint que 24% à un pH de 12. Pour les pH de 11 et 9, le taux d'élimination est resté constant à 19% après la même durée. Cette diminution est due à la réaction entre le RS et les ions hydroxyle, qui conduit à la formation de radicaux hydroxyle (Équation IV.33).



IV.3.4.6 Effet des sels

Afin d'évaluer l'effet des sels, différents ions (Cl^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) ont été ajoutés à une concentration constante de 10^{-3} M pour étudier l'effet de ces ions sur l'efficacité de dégradation d'E110. L'expérience a été réalisée dans des conditions spéci-

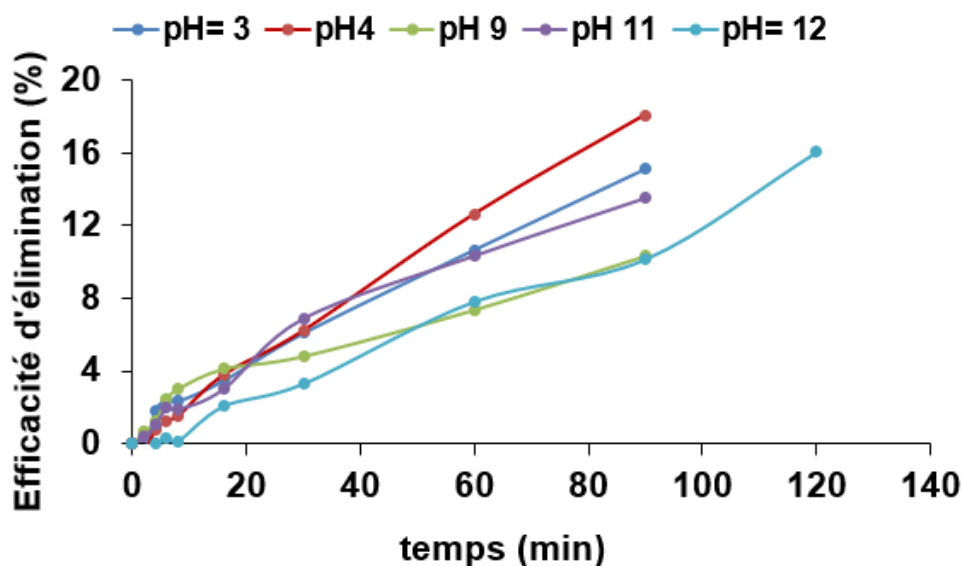


FIGURE IV.18 – Effet de pH sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

figues, avec une concentration d' E110 de 300mg/L , un pH de 3 et une concentration d'IPS de $3,7\text{mM}$. La figure (IV.19) montre l'évolution d'efficacité d'élimination en fonction du temps. Elle indique que L'ion sulfate a montré la plus grande efficacité d'amélioration de la réaction, atteignant 99% d'élimination en 60 minutes, ce qui reflète son effet positif sur l'activité des radicaux libres en favorisant la dégradation d'IPS par l'amélioration de sa capacité d'oxydation et l'accélération du transfert d'électron [207].

En revanche, l'ion nitrite (NO_2^-) a été le plus inhibiteur de la réaction, avec la plus faible efficacité d'élimination de 67,59 % à 90 minutes, en raison de la formation de radicaux de dioxyde d'azote (NO_2^-) qui contribuent à la formation de sous-produits nitrométriques [206] Parmi les ions étudiés, l'ion phosphate d'hydrogène (HPO_4^{2-}) a enregistré une efficacité d'élimination élevée de 98 % après 80 minutes, ce qui indique son effet stimulant sur la réaction indiquant son effet stimulant sur la réaction en accélérant la génération de RS par la rupture de la liaison $\text{O}-\text{O}$ dans l'IPS [245].

L'ion nitrate (NO_3^-) a montré une efficacité similaire à celle d'échantillon témoin, soit 99 % en 60 minutes. Les ions carbonate (CO_3^{2-}) et bicarbonate (HCO_3^-) ont montré un effet d'inhibition modéré, avec respectivement 92,96 % et 94,54 % d'élimination en 90 minutes, en raison de leur réaction avec les radicaux libres et de la formation de radicaux moins actifs [246].

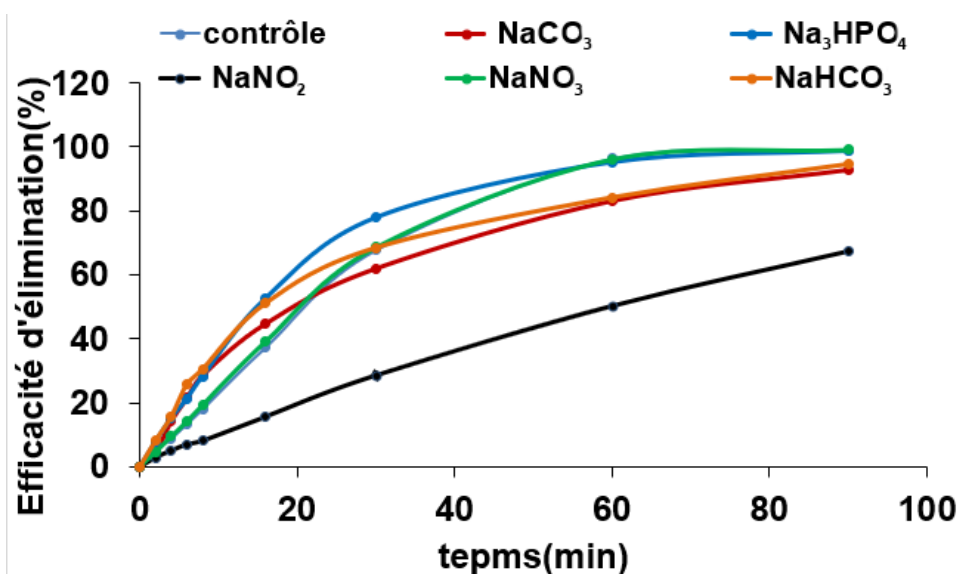


FIGURE IV.19 – Effet des sels sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans sels

IV.3.4.7 Effet de Chlorure

La figure. IV.20 illustre l'effet du Chlorure sur l'élimination d' E110 en présence de 300mg/L de colorant, $10^{-3}M$ de KCl , $NaCl$ et HCl , ainsi que 3,7mM d'IPS , le tout à une température de ($60^{\circ}C$). Les résultats ont montré que le Chlorure (Cl^{-}) soit un anion commun à tous les cations monovalents étudiés (K^{+} , Na^{+} , H^{+}), son effet sur l'efficacité d'élimination n'était pas le même que dans l'échantillon de contrôle. L'élimination a atteint 78% pendant les 30 premières minutes du réaction en présence de chlorure de potassium, ce qui peut s'expliquer par la réaction des ions chlorure avec les radicaux libres, ce qui conduit à la formation d'autres espèces actives telles que Cl_2^{\bullet} .

Dans le cas du $NaCl$, le taux d'élimination a atteint 69% dans le même laps de temps, tandis que l'effet du HCl était relativement plus faible, avec 62% d'élimination au cours des 30 premières minutes. Cependant, à 90 minutes, toutes les courbes convergent, avec une élimination de 98% pour le Chlorure de potassium (KCl) et le Chlorure de sodium ($NaCl$), et de 97% en présence de chlorure d'hydrogène (HCl). La présence d'ion Chlorure (Cl^{-}) dans tous les cas suggère qu'il n'était pas le seul facteur influençant l'efficacité d'élimination, mais que différents cations jouaient un rôle important. Cet effet est dû à la différence de taille atomique et de densité de charge entre les trois cations ($H^{+} > Na^{+} > K^{+}$), ce qui affecte leur nature ionique dans le milieu réactif [247].

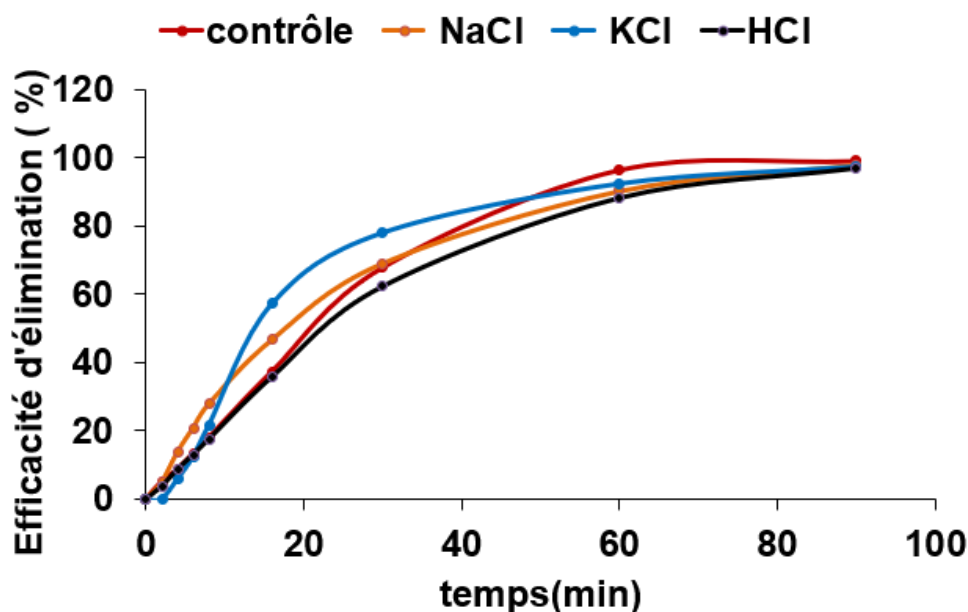


FIGURE IV.20 – Effet des différentes sources de chlorure sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans chlorure

IV.3.4.8 Effets des métaux et de leurs oxydes

L'objectif de cette thèse, est la dégradation d'E110 par l'activation thermique du persulfate. Cependant, la présence de la matrice d'eau peut catalyser l'IPS à température ambiante, citant l'activation métallique par des métaux de transition tels que Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^+ et d'oxydes métalliques tels que CuO , NiO et ZnO . Ces méthodes d'activation peuvent se produire en même temps que l'activation thermique. Cela crée une activation hybride.

- Effets des métaux de transition** Pour étudier l'effet des métaux de transition sur l'activation d'IPS, cinq cations (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^+) ont été choisis pour évaluer leur efficacité sur la décoloration d'E110 à température ambiante (Figure. IV.21). Les résultats obtenus ont démontré que le fer ferreux (Fe^{2+}) était le plus efficace pour activer l'IPS, atteignant un taux de décoloration de 90 % en 90 minutes. Cette performance illustre son efficacité dans la dégradation, car il génère des radicaux libres actifs (RS et RH) nécessaires à la dégradation des composés organiques [248].

À côté de cela, l'ion argent (Ag^+) a montré une performance modeste [249], avec un taux d'élimination atteignant 22 % en 90 minutes, ce qui indique une efficacité limitée pour l'élimination de l'E110. Les ions cuivre (Cu^{2+}), nickel (Ni^{2+}) et cobalt

(Co^{2+}) ont présenté des taux d'élimination très faibles, ce qui suggère que leur effet d'activation d'IPS était trop faible dans les conditions expérimentales [214,250].

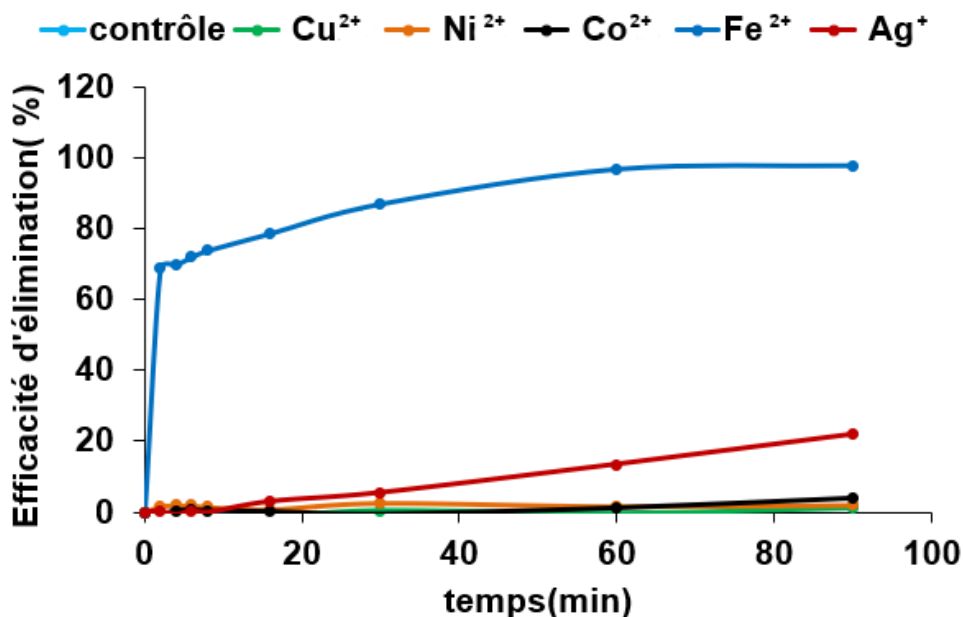


FIGURE IV.21 – Effet des métaux de transition sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans métaux

Pour évaluer l'effet des métaux de transition sur la dégradation d'E110 par IPS, nous avons refait les expériences précédentes à $60^{\circ}C$ (Figure.IV.22). Les résultats ont été comparés à ceux de l'expérience de référence (sans catalyseur). L'argent (Ag^+) s'est démontré le plus efficace, avec un taux d'élimination de 95% en 16 minutes, ce qui indique une activité catalytique élevée ayant favorisé la production de radicaux libres actifs. Le cuivre (Cu^{2+}) a également présenté des résultats remarquables, atteignant un taux d'élimination de 96 % en 30 minutes, puis de 100 % en 90 minutes. Le cobalt (Co^{2+}) a quant à lui montré un taux d'élimination de 96 % en 30 minutes, puis de 99 % en 90 minutes.

En revanche, le fer (Fe^{2+}) et le nickel (Ni^{2+}) ont affiché des performances similaires, avec des taux d'élimination de 70% et 72 %, respectivement, après 30 minutes, puis ont continué à s'améliorer pour atteindre 99 % au bout de 90 minutes. L'analyse des résultats indique que l'activation thermique des catalyseurs métalliques renforce l'efficacité d'élimination, chaque catalyseur ayant un effet distinct sur la vitesse de réaction et l'efficacité [251].

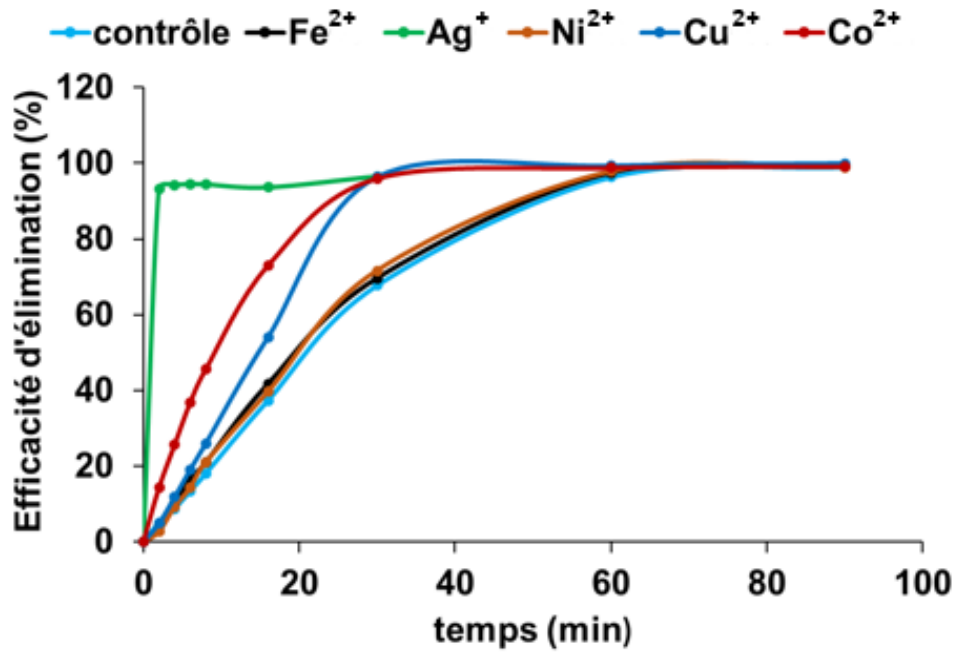


FIGURE IV.22 – Effet des métaux de transition sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans sels métaux)

b. oxydes métalliques

Pour évaluer l'efficacité des oxydes métalliques sur l'activation d'IPS et la dégradation d'E110, nous avons étudié l'effet d'une variété d'oxydes métalliques à température ambiante (NiO , ZnO , MgO , Fe_2O_3 , CuO et TiO) (Figure IV.23).

Les résultats ont montré que l'oxyde de nickel (NiO), est le seul oxyde qui a conduit à l'élimination du colorant, avec une efficacité d'élimination de 85 %. Cette performance élevée est attribuée à sa capacité catalytique efficace à activer l'IPS et la production de radicaux libres dans le milieu acide [252, 253].

L' ZnO , quant à lui, a montré une certaine efficacité dans la dégradation d'E110, mais son efficacité n'a pas été suffisante pour réaliser une dégradation complète. D'autres oxydes tels que Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , CuO , MgO et TiO ont montré de faibles taux de dégradation en raison de l'effet du milieu acide sur leur activité catalytique limitée [254].

Nous avons ensuite, évalué l'efficacité des oxydes métalliques sur l'activation d'IPS et la dégradation d'E110 à 60°C (Figure.IV.24). Parmi tous les oxydes testés, le NiO se démarque nettement par ses performances, atteignant une élimination complète (100 %) en seulement 60 minutes, avec une cinétique très rapide dès les premières minutes. Le Fe_2O_3 et le ZnO présentent également de bonnes efficacités, avoisinant

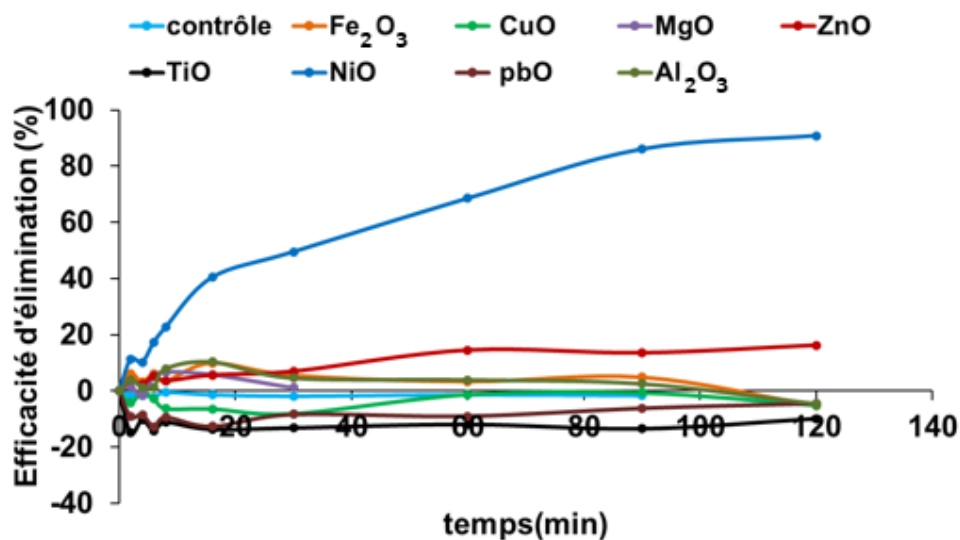


FIGURE IV.23 – Effet des oxydes métalliques sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans oxydes)

les 95 % au bout d'une heure, tandis que le *CuO* affiche une performance similaire mais légèrement inférieure. L'*Al₂O₃* présente une efficacité modérée avec une montée plus lente, atteignant environ 90 % à la fin de l'expérience. Le *MgO*, bien qu'ayant un démarrage plus lent, finit par rejoindre les autres oxydes aux alentours de 90 minutes. En revanche, le *TiO* se révèle être le moins efficace de tous les oxydes testés, avec une cinétique lente et une élimination relativement faible tout au long de l'expérience. Globalement, l'ajout de ces oxydes améliore l'efficacité du processus d'élimination par rapport au témoin, à l'exception du *TiO*, dont l'effet catalytique semble limité.

IV.3.5 Effet du milieu basique sur la dégradation d'E110

Pour analyser l'influence du milieu réactif sur l'efficacité de l'élimination d'E110, une étude comparative a été réalisée, dans laquelle les influences des facteurs étudiés, tels que les concentrations initiales, la température et le type de sels, ont été analysés dans des milieux acides et basiques. L'objectif de cette étude était de comparer le comportement d'E110 dans les mêmes conditions expérimentales dans les deux milieux différents et d'identifier les différences dans les mécanismes de dégradation et leur réponse aux différents facteurs.

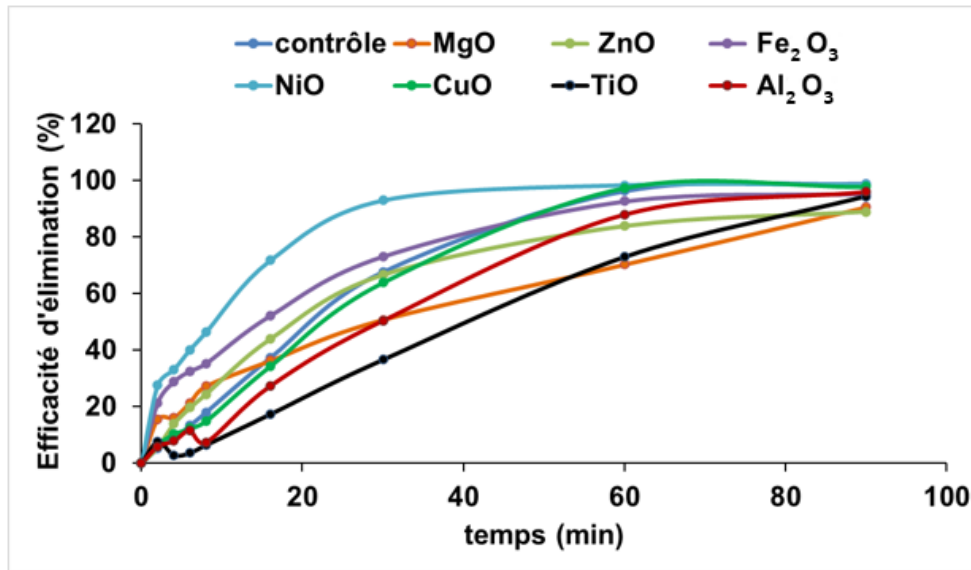


FIGURE IV.24 – Effet des oxydes métalliques sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS. contrôle : mélange réactionnel sans oxydes

IV.3.5.1 Effet de concentration initial d' E110

Pour étudier l'effet de la concentration d'E110 dans le milieu basique ($pH9$) sur l'efficacité de dégradation, nous avons utilisé différentes concentrations d'E110 (150, 300, 600 et 900mg/L), une concentration constante d'IPS et une température de ($60^{\circ}C$) (Figure. IV.25). Les résultats d'étude obtenus montrent que l'efficacité d'élimination du colorant E110 atteignait 91% en 16 minutes à une concentration de 150 mg/litre, marquant ainsi le début du stabilité du procédé d'élimination. Cela indique que le polluant a été consommé dans un court délai.

D'autre part, l'efficacité d'élimination a atteint 100% à 300mg/L et 96% à 600mg/L en 120minutes, tandis qu'à 900mg/L, elle a atteint 92% en 120minutes de réaction. Ces résultats indiquent que des concentrations plus faibles de colorant facilitent le procédé de dégradation, car la quantité d'oxydant est suffisante par rapport à la quantité de colorant. À des concentrations plus élevées, le procédé d'élimination est plus lent en raison du compétition entre les molécules de colorant pour les radicaux libres actifs, ce qui conduit à leur saturation et à une efficacité réduite dans les réactions d'oxydation [255,256] .

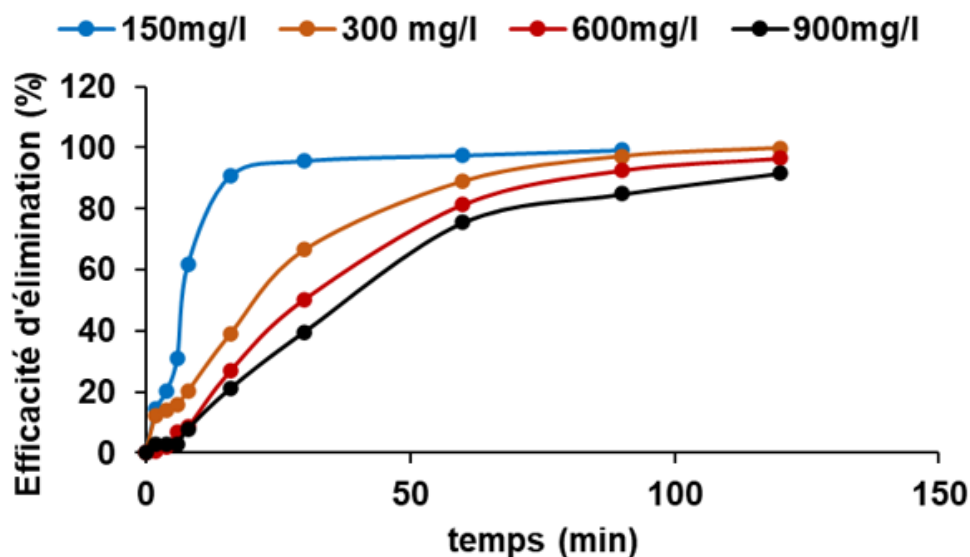


FIGURE IV.25 – Effet de la concentration initiale d'E110 sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

IV.3.5.2 Effet de concentration initial d'IPS

Dans le mélange réactionnel, nous avons varié la concentration d'IPS de 0,92 à 7,4mM, tout en maintenant constante la concentration d'E110 à 300mg/L et la température à 60°C. (Figure.IV.26). Les résultats montrent que l'efficacité d'élimination du colorant E110 dépendait de manière significative de la concentration de l'oxydant, avec une amélioration significative du taux d'élimination observée lorsque la concentration d'IPS a été augmentée. À la concentration la plus élevée (7,4mM), le taux d'élimination a atteint environ 94% en 30minutes, tandis que l'efficacité d'élimination a atteint 100% en 120minutes à 3,7mM. D'autre part, l'efficacité d'élimination a diminué pour atteindre 74% et 65% respectivement à des concentrations de 1,84 et 0,92mM, au cours du même période. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la concentration d'oxydant favorise la production de radicaux actifs, accélérant ainsi la dégradation du colorant et stabilisant l'efficacité d'élimination dans un court délai [257].

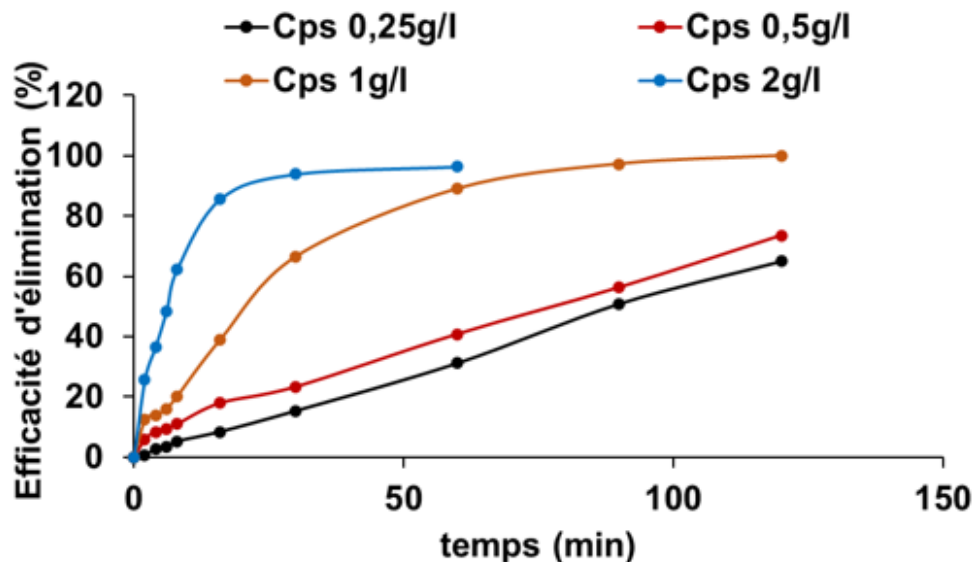


FIGURE IV.26 – Effet de la concentration initiale d'IPS sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

IV.3.5.3 Effet de Température

Dans le mélange réactionnel, la température a été variée de 40 à 70°C, tandis que les concentrations d'E110 (300mg/L) et d'IPS (3,7mM) ont été maintenues constantes (Figure. IV.27) . Les résultats de l'étude montrent que le taux d'élimination est significativement élevé à 70°C, avec une efficacité de 99% observée en moins de 60 minutes. Cependant, à 60°C, une efficacité proche de 100 % a été observée, bien que le processus ait nécessité environ 120 minutes. En plus, à 50°C, l'élimination n'était que de 38 % après 90 minutes. Enfin, à 40°C, l'efficacité d'élimination est restée très faible, ne dépassant pas 15 % tout au long de l'expérience (120 minutes), ce qui indique que cette température n'est pas efficace pour éliminer l'E110. En fonction de ces résultats, il est conclu que l'augmentation de la température est un facteur important pour accélérer et améliorer l'efficacité de l'élimination grâce à la génération de radicaux libres actifs responsables de cette élimination [258].

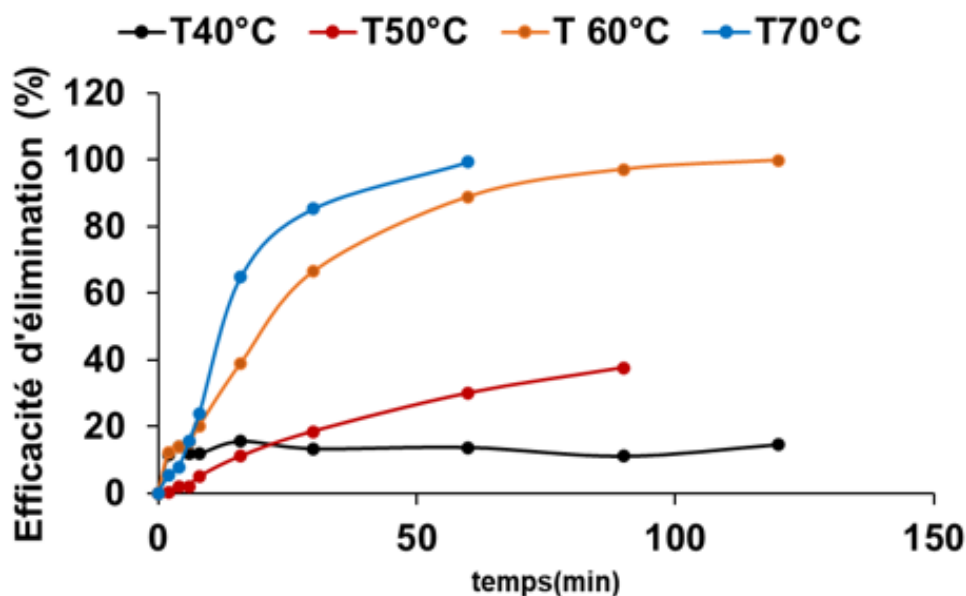


FIGURE IV.27 – Effet de la température sur l'efficacité de la dégradation d'E110 par l'IPS.

IV.3.5.4 Comparaison entre la dégradation de l'E110 en milieu acide et basique

Nous avons comparé l'évolution cinétique de l'E110 dans des milieux basiques et acides. On remarque, comme nous l'avons évoqué dans la partie relative à l'effet du pH, la dégradation d'E110 à $pH = 3$ et $pH = 9$ ne montre pas de différence significative dans les constantes de vitesse apparentes (Tableau IV.3) indiquant un comportement similaire de la molécule dans les deux milieux. Cela montre que l'E110 est stable chimiquement dans les milieux acides et basiques, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle sa structure moléculaire n'est pas affectée par le changement de pH [259].

IV.3.6 Evolution spectrale

Les spectres UV-visible a et b de la figure. IV.28 illustrent l'élimination d'E110 par l'IPS chauffé à $60^{\circ}C$ et à $pH3$ et 9 , dont l'évolution des deux spectres est similaire. Le pic d'absorption caractéristique à 480 nm est associé au groupe azo [$N = N$] d'E110, qui lui donne sa couleur orange [195]. En revanche, les pics à 269 nm et 310 nm dans la région UV sont attribués aux groupes phényle ($-C_6H_5$) et naphthyle ($-C_{10}H_7$), respectivement [260]. L'analyse spectres UV-visible sont structurée en deux phases principales :

- **Décoloration** : Cette étape se caractérise par décoloration d'E110, qui se produit

Chapitre IV : Résultats et discussion

TABLEAU IV.4 – Constante de vitesse apparente (K_{obs}) dans le milieu acide et basique

Conditions initiales : $[IPS]_0 = 3,7mM, T = 60^\circ C$		
$[E110] (mg/L)$	$K_{obs} (pH = 3)$	$K_{obs} (pH = 9)$
150	7,73E-02	1,53E-01
300	3,78E-02	3,67E-01
600	1,60E-02	2,95E-01
900	9,83E-02	2,21E-01
Conditions initiales : $[E110]_0 = 300mg/L, T = 60^\circ C$		
$[IPS] (mM)$	$K_{obs} (pH = 3)$	$K_{obs} (pH = 9)$
0,92	1,03E-02	8,49E-03
1,84	2,59E-02	1,02E-02
3,7	3,78E-02	3,67E-02
7,4	9,87E-02	1,21E-01
Conditions initiales : $[E110]_0 = 300mg/L, [IPS]_0 = 3,7mM$		
$T (^\circ C)$	$K_{obs} (pH = 3)$	$K_{obs} (pH = 9)$
40	5,77E-04	9,79E-05
50	4,64E-03	5,49E-03
60	3,78E-02	3,67E-02
70	9,51E-02	6,64E-02

principalement par la dissociation du groupe azoïque ($-N = N-$), entraînant la perte de sa couleur orange sans dégradation complète de la molécule . [261].

- **Dégradation :** Cette étape se caractérise par la dégradation d'E110, qui se produit principalement par la dégradation de leurs structures moléculaires complexes, y compris les cycles aromatiques [262].

L'étude spectrale en UV-visible montre qu'au début de la réaction, l'absorbance était maximale à $\lambda(\max) = 480nm$, atteignant environ 1,5. Progressivement, au cours des 90 premières minutes, une décoloration a été observée, réduisant l'absorbance à 0,11, ce qui indique une décoloration significative due à la dissociation du groupe chromophore ($-N = N-$) [263].

En prolongeant la réaction jusqu'à 120 et 240 minutes, une nouvelle diminution de l'absorbance a été observée, atteignant 0,2 et 0,4, respectivement. Par ailleurs, une diminution de l'absorbance a été observée, surtout à 310 nm, ce qui suggère le début de la dégradation de la structure aromatique [264]. À 360 minutes, l'absorbance était presque nulle sur l'ensemble du spectre, ce qui indique d'une dégradation complète du colorant. Par conséquent, il est évident que la réaction a non seulement éliminé la couleur, mais qu'elle a également entraîné la dégradation complète du composé.

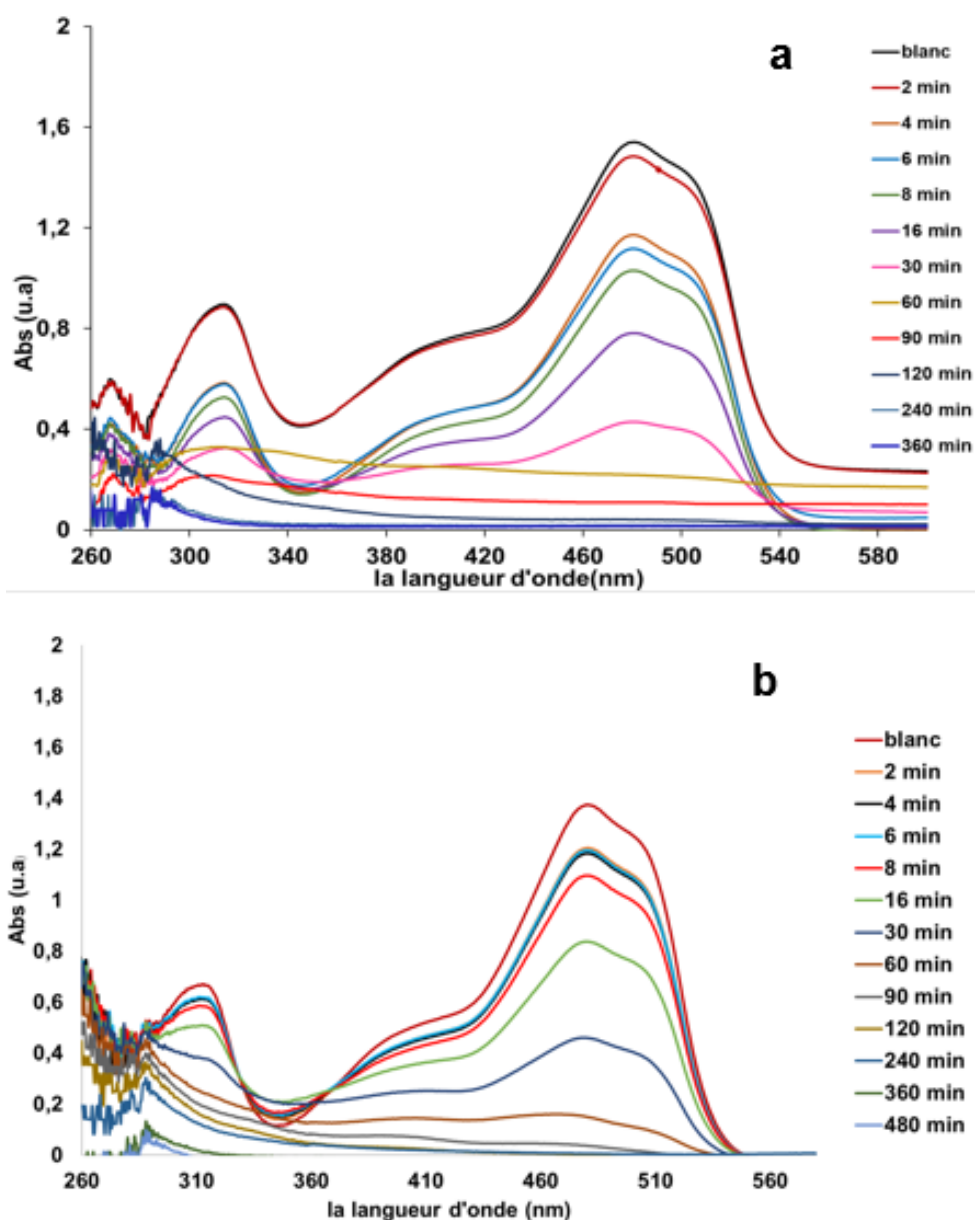


FIGURE IV.28 – Spectres UV-Visible de la solution E110 pendant l'élimination par le PS. a) pH=3 et b) pH=9

IV.3.7 Mécanisme de dégradation d'E110

Les radicaux sulfates jouent un rôle majeur dans l'oxydation des composés organiques, car ils peuvent interagir avec l'eau pour former des RH. Ces derniers réagissent ensuite avec les structures aromatiques, entraînant la formation de composés hydroxyles [265].

De plus, les RS peuvent attaquer directement les anneaux aromatiques, produisant également des composés hydroxyles [266, 267]. Ces deux mécanismes peuvent également se produire simultanément [268]. Concernant l'E110, l'oxydation s'effectue principalement

Chapitre IV : Résultats et discussion

par deux voies (Figure. IV.29) : le clivage symétrique et le clivage asymétrique de la liaison azoïque, ce qui conduit à la dissociation du colorant en divers produits intermédiaires, tels que les dérivés sulfonates aromatiques et les amines aromatiques [269, 270].

Ces produits subissent ensuite une décomposition supplémentaire sous l'action d'agents oxydants, jusqu'à atteindre un stade de minéralisation complète, où les composés organiques se transforment en substances simples et moins nocives. On obtient alors des composés tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O), le monoxyde de carbone (CO), l'azote moléculaire (N_2), le sulfate de sodium (Na_2SO_3) et le dioxyde de soufre (SO_2). Ce processus illustre l'efficacité d'IPS dans la dégradation d'E110 en composés inorganiques plus stables et moins nuisibles pour l'environnement [271, 272].

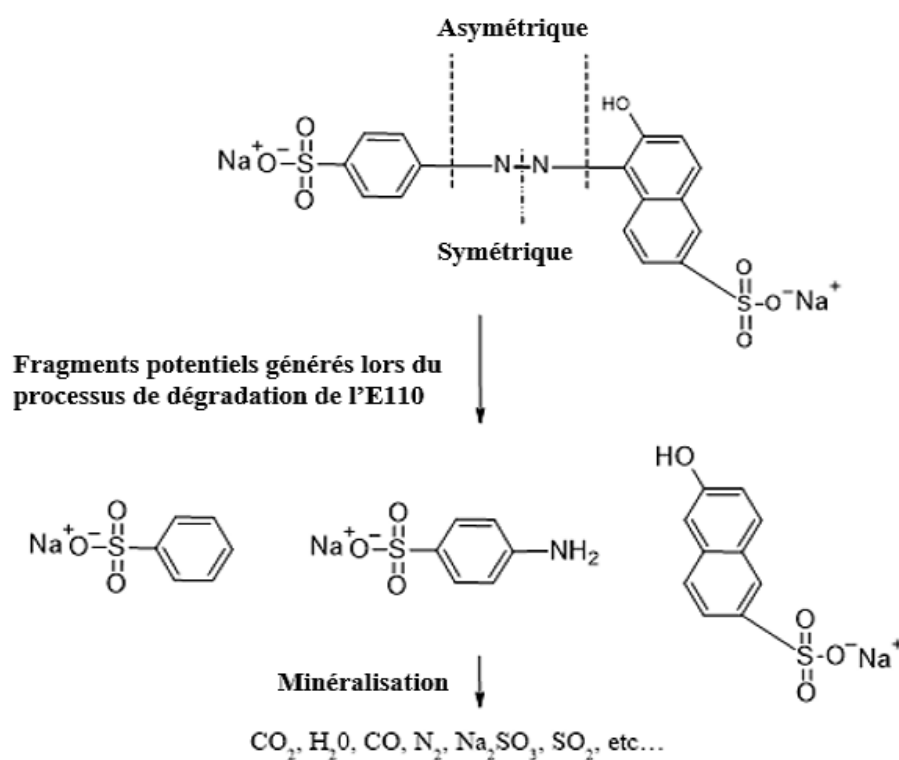


FIGURE IV.29 – Voies possibles vers les fragments du colorant E110

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse de doctorat est d'étudier l'efficacité de l'ion persulfate dans la dégradation des polluants organiques persistants. À ce jour, les mécanismes de dégradation de cette méthode d'oxydation restent peu clairs. Donc, outre, de comprendre ses mécanismes et cinétiques, nous étudions la dégradation d'un polluant organique persistant (POP). Le choix du POP étudié doit prendre en considération les techniques d'analyse disponibles au sein du laboratoire ainsi que ses caractéristiques physicochimiques durant la dégradation. Le jaune orangé ou E110 est un colorant alimentaire azoïque peu étudié, en particulier, avec cette méthode d'oxydation. Afin d'étudier ce colorant et de comprendre ses cinétiques de dégradation, il a été nécessaire de réaliser des études préliminaires sur d'autres colorants.

La plupart des travaux étudiant la dégradation des polluants par persulfate prennent en considération la voie radicalaire (Cette voie utilise les radicaux libres produits par activation de l'ion persulfate dans la dégradation des polluants organiques), en négligeant l'oxydation directe par persulfate. Des études récentes ont montré que l'IPS peut réagir, sans activation, avec d'autres colorants tels que la rhodamine B (RhB). Ces études n'ont pas évoquées le mécanisme réactionnel n'est d'autres données cinétiques.

- Pour cette première partie, une investigation cinétique et mécanistique de cette voie a été réalisée en étudiant les effets de la concentration initiale de IPS, de l'ajout d'éthanol et de la température. La réaction directe entre l'IPS et la RhB a présenté une constante de vitesse d'ordre 2 de $0.037 M^{-1} S^{-1}$ à des températures variant de 9 à $25^{\circ}C$. À des températures élevées, les radicaux sulfate (RS) produits par la dissociation d' IPS réagissent avec la RhB et entrent en compétition avec l'oxydation directe. La réaction entre les RS et la RhB a présenté des constantes de vitesse d'ordre 2 de $5,0 \times 10^6$, $1,7 \times 10^7$, $3,5 \times 10^7$ et $7,81 \times 10^7 M^{-1} S^{-1}$ à 25, 40, 50 et $60^{\circ}C$, respectivement. Une étude comparative a été réalisée pour évaluer ces constantes de vitesse par rapport à celles rapportées dans la littérature.

Conclusion générale

- Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dégradation du bleu de bromothymol (BBT) par voie radicalaire en utilisant le persulfate. L'une des principales contraintes à l'utilisation du persulfate activé (IPS), un précurseur du RS, est le manque de compréhension de ses voies de réaction. Les RS peuvent dégrader le colorant cible, le BBT, en fonction de plusieurs paramètres, y compris les concentrations initiales de PS et de BBT, le temps, les sels dans l'eau (Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- et NO_3^-), les cations (Na^+ et K^+), la force ionique, les ions catalytiques (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ et Ag^+) et la température.
- Des expériences et des simulations numériques utilisant le modèle cinétique établi ont permis d'obtenir des constantes de vitesse d'ordre 2 pour la réaction du BTB avec le SR dominant à pH 3 de $(1, 1 \pm 0, 55) \times 10^8$, $(1, 5 \pm 0, 77) \times 10^8$, $(1, 9 \pm 0, 95) \times 10^8$ et $(2, 2 \pm 1, 1) \times 10^8 M^{-1} S^{-1}$ à 40, 50, 60 et 60°C, respectivement. Ces constantes de vitesse ont été utilisées pour calculer les paramètres d'activation cinétique (E_a , ΔH , $\Delta S \neq$, $\Delta G \neq$) selon les équations d'Arrhenius et d'Eyring. Les résultats obtenus sont les suivants : $19, 8 K J mol^{-1}$, $16, 36 K J mol^{-1}$, $-0, 038 K J mol^{-1} K^{-1}$, $27, 78 K J mol^{-1}$. Enfin, un mécanisme possible pour la décoloration du BBT par les RS est proposé, dans lequel la destruction des structures de noyau aromatique se produit parallèlement à la décoloration du BBT.
- En fin, la dégradation d'E110 a été réalisée en présence de persulfate. L'étude réalisée a montré que l'efficacité de la décoloration augmentait avec la température et la concentration de persulfate, tandis que l'augmentation de la concentration initiale de E110, à concentration d'oxydant constante, conduisait à une diminution de l'efficacité d'élimination. Des effets différentiels ont été observés lorsque des ions sodium (Na_2SO_4), carbonate (CO_3^{2-}), phosphate ($H_2PO_4^-$), bicarbonate (HCO_3^-) et nitrite (NO_2^-) ont été ajoutés à la solution de colorant, l'ion sulfate étant le plus efficace, tandis que l'ion nitrite a montré l'effet le plus faible.
- L'étude a également montré que l'effet du chlorure (Cl^-) sur l'élimination n'était pas le même pour tous les cations monovalents étudiés (K^+ , Na^+ , H^+). Le chlorure de calcium a enregistré l'efficacité la plus élevée tandis que le chlorure d'hydrogène a été le moins efficace, ce qui indique l'effet des différentes tailles atomiques et densités de charge des cations ($K^+ > Na^+ > H^+$) sur la réaction d'oxydation.
- En ce qui concerne l'effet du milieu réactionnel, il a été constaté que le milieu acide à

Conclusion générale

une concentration de 300 mg/L d'E110, 0,67 mM de persulfate et à une température de 60 °C était le plus efficace. Différents éléments de transition ont également été testés pour activer le persulfate (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Ag^+), et seuls l'argent et le fer ont montré une décoloration efficace. Pour les oxydes métalliques, l'oxyde de nickel et l'oxyde de zinc ont enregistré une décoloration en l'absence d'activation thermique, ce qui indique leur potentiel à initier le processus d'activation du persulfate.

Enfin, sur la base des vitesses de réaction observées à différentes températures, les paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH , $\Delta S \neq$, $\Delta G \neq$) du changement de couleur ont été calculés, ce qui a permis d'approfondir la compréhension du mécanisme de dégradation.

Perspectives

Afin d'approfondir la compréhension du processus étudié, plusieurs pistes peuvent être envisagées pour la suite de ce travail. Tout d'abord, l'étude cinétique et mécanistique pourrait être considérablement améliorée en ayant recours à d'autres techniques d'analyse avancées, telles que la spectroscopie d'absorption transitoire, l'EPR (résonance paramagnétique électronique) ou encore la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse. Ces outils permettraient d'obtenir des informations plus détaillées sur les espèces réactionnelles intermédiaires.

Par ailleurs, la mesure directe de la concentration des radicaux libres générés au cours de la réaction constituerait un atout majeur pour affiner l'interprétation cinétique et mieux élucider le mécanisme réactionnel impliqué.

Enfin, une généralisation de cette approche à d'autres colorants organiques azoïques permettrait de valider l'efficacité et la robustesse du procédé, tout en élargissant son champ d'application à un éventail plus large de polluants organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Ji, J. Xu, and L. Zhu, “Redox potential model for guiding moderate oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 471, p. 134443, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134443>
- [2] C. Han, X. Zhu, G. Xiong, J. Gao, J. Wu, D. Wang, and J. Wu, “Quantitative study of in situ chemical oxidation remediation with coupled thermal desorption,” *Water Research*, vol. 239, p. 120035, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120035>
- [3] N. R. Thomson, *In Situ Chemical Oxidation of Petroleum Hydrocarbons*. Cham : Springer International Publishing, 2024, pp. 503–547. [Online]. Available : https://doi.org/10.1007/978-3-031-34447-3_15
- [4] P. Mahbub and M. Duke, “Scalability of advanced oxidation processes (aops) in industrial applications : A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 345, p. 118861, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118861>
- [5] R. L. Siegrist, M. Crimi, and R. A. Brown, *In situ chemical oxidation : Technology description and status*. Springer, 2011, pp. 1–32. [Online]. Available : https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7826-4_1
- [6] I. T. Osgerby, *ISCO Technology Overview : Do You Really Understand the Chemistry?* Springer-Verlag, 2006, pp. 287–308. [Online]. Available : https://doi.org/10.1007/0-387-28324-2_19
- [7] W. S. Clayton, B. G. Petri, and S. G. Huling, “Fundamentals of isco using ozone,” M. Siegrist, Robert L. and Crimi and T. J. Simpkin, Eds.
- [8] R. Baciocchi, “Principles, developments and design criteria of in situ chemical oxidation,” *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 224, pp. 1–11, 2013. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1717-8>
- [9] U. Kim, J. C. Parker, and R. C. Borden, “Stochastic cost-optimization and risk assessment of in situ chemical oxidation for dense non-aqueous

BIBLIOGRAPHY

- phase liquid (dnapl) source remediation,” *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, vol. 33, pp. 73–89, 2019. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1007/s00477-018-1633-y>
- [10] R. Watts, A. Teel, R. Brown, and T. Pac, “Field demonstration, optimization, and rigorous validation of peroxygen-based isco for the remediation of contaminated groundwater-chp stabilization protocol,” Tech. Rep., 2014.
- [11] R. Baciocchi, L. D’Aprile, I. Innocenti, F. Massetti, and I. Verginelli, “Development of technical guidelines for the application of in-situ chemical oxidation to groundwater remediation,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 77, pp. 47–55, 2014, emerging industrial processes for water management. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.016>
- [12] T.-K. Kim, D. Lee, G. Walsh, C. Lee, and D. L. Sedlak, “Unwanted loss of volatile organic compounds (vocs) during in situ chemical oxidation sample preservation : Mechanisms and solutions,” *Journal of Hazardous Materials Letters*, vol. 5, p. 100102, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2024.100102>
- [13] R. M. Kurakalva, “In situ chemical oxidation (isco) remediation : A focus on activated persulfate oxidation of pesticide-contaminated soil and groundwater,” in *Cost Effective Technologies for Solid Waste and Wastewater Treatment*, ser. Advances in Environmental Pollution Research, S. Kathi, S. Devipriya, and K. Thamaraiselvi, Eds. Elsevier, 2022, pp. 75–86. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822933-0.00011-5>
- [14] J. D. Bryant and J. T. Wilson, “In-situ chemical oxidation-reduction and precipitation of heavy metals in soils and groundwater,” Sep. 23 2003, uS Patent 6,623,646.
- [15] Y. Ma, Z. Liu, Y. Xu, S. Zhou, Y. Wu, J. Wang, Z. Huang, and Y. Shi, “Remediating potentially toxic metal and organic co-contamination of soil by combining in situ solidification/stabilization and chemical oxidation : Efficacy, mechanism, and evaluation,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 15, no. 11, 2018. [Online]. Available : <https://doi.org/10.3390/ijerph15112595>
- [16] P. Devi, U. Das, and A. K. Dalai, “In-situ chemical oxidation : Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems,” *Science of The Total Environment*, vol. 571, pp. 643–657, 2016. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>
- [17] D. Luo, H. Lin, X. Li, Y. Wang, L. Ye, Y. Mai, P. Wu, Z. Ni, Q. Lin, and R. Qiu, “The dual role of natural organic matter in the degradation of organic pollutants by persulfate-based advanced oxidation processes : A mini-review,” *Toxics*, vol. 12, no. 11, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.3390/toxics12110770>

BIBLIOGRAPHY

- [18] X. Hu and M. Zhu, “Were persulfate-based advanced oxidation processes really understood? basic concepts, cognitive biases, and experimental details,” *Environmental Science & Technology*, vol. 58, no. 24, pp. 10 415–10 444, 2024.
- [19] D. Kiejza, U. Kotowska, W. Polińska, and J. Karpińska, “Peracids-new oxidants in advanced oxidation processes : The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern— a review,” *Science of the Total Environment*, vol. 790, p. 148195, 2021.
- [20] F. Li, Y. Xie, Y. Wang, X. Fan, Y. Cai, and Y. M. and, “Improvement of dyes degradation using hydrofluoric acid modified biochar as persulfate activator,” *Environmental Pollutants and Bioavailability*, vol. 31, no. 1, pp. 32–37, 2019. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1080/26395940.2019.1578185>
- [21] P. Zawadzki, “Visible light–driven advanced oxidation processes to remove emerging contaminants from water and wastewater : a review,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 233, no. 9, p. 374, 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05831-2>
- [22] Y. Shi, Y. Xing, C. Ma, Y. Sun, and G. Ding, “Degradation of aqueous organic pollutants by dual oxidant advanced oxidation processes : a comprehensive review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 114174, 2024.
- [23] Y. Wang, “Degradation of synthetic organic compounds by sulfate-and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes,” Ph.D. dissertation, 2012.
- [24] A. Senthilkumar, M. Ganeshbabu, J. Karuppiah Lazarus, S. Sevugarathinam, J. John, S. K. Ponnusamy, P. Velayudhaperumal Chellam, and M. Sillanpää, “Thermal and radiation based catalytic activation of persulfate systems in the removal of micropollutants : A review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 62, no. 11, pp. 4554–4572, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02419>
- [25] J. Xie, C. Yang, X. Li, S. Wu, and Y. Lin, “Generation and engineering applications of sulfate radicals in environmental remediation,” *Chemosphere*, p. 139659, 2023.
- [26] H. Dong, S. Duan, L. Li, and Z. Qiang, “Sulfate radical-based advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment,” in *Integrated and Hybrid Process Technology for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2021, pp. 431–462.
- [27] C. Liang and J. Lei, “Identification of active radical species in alkaline persulfate oxidation,” *Water Environment Research*, vol. 87, no. 7, pp. 656–659, 2015.
- [28] J. Saien and F. Jafari, “Methods of persulfate activation for the degradation of pollutants : Fundamentals and influencing parameters,” in *2022 ebook collection*, 2022.

BIBLIOGRAPHY

- [29] K. C. F. Araújo, E. V. dos Santos, P. V. Nidheesh, and C. A. Martínez-Huitle, “Fundamentals and advances on the mechanisms of electrochemical generation of persulfate and sulfate radicals in aqueous medium,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 38, p. 100870, 2022.
- [30] J. Saien and F. Jafari, “Methods of persulfate activation for the degradation of pollutants : Fundamentals and influencing parameters,” in *Persulfate-based Oxidation Processes in Environmental Remediation*. The Royal Society of Chemistry, 03 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1039/9781839166334-00001>
- [31] S. Y. Yang, X. Yang, P. Wang, L. Shan, and W. Zhang, “Advances in persulfate oxidation activation methods of persulfate oxidation,” *Modern Chemical Industry*, vol. 29, no. 4, pp. 13–19, 2009.
- [32] H. Herrmann, “On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of o⁻/oh, so x⁻ and cl in aqueous solution,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 30, pp. 3935–3964, 2007. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1039/B618565G>
- [33] J. Yang, M. Zhu, and D. D. Dionysiou, “What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment?” *Water Research*, vol. 189, p. 116627, 2021. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>
- [34] T. Song, Y. Gao, X. Yu, R. Su, Q. Deng, and Z. Wang, “Advances in photo-mediated advanced oxidation of periodate toward organics degradation,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 61, p. 105261, 2024.
- [35] R. Shaik, B. Ghosh, H. C. Barman, A. Rout, and P. K. Padhy, “Green nanotech : A review of carbon-based nanomaterials for tackling environmental pollution challenges,” *Natural Environment and Pollution Technology*, vol. 23, no. 3, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.46488/NEPT.2024.v23i03.051>
- [36] N. A. Fathy, “Carbon-based nanomaterials for wastewater treatment,” in *Aquana-notechnology*. Elsevier, 2021, pp. 367–384.
- [37] A. Singh *et al.*, “Tailored carbon materials (tcm) for enhancing photocatalytic degradation of polyaromatic hydrocarbons,” *Progress in Materials Science*, p. 101289, 2024.
- [38] C. Zhao *et al.*, “Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants : A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 416, p. 128829, 2021.
- [39] T. Ma, J. Duan, Z. Han, and H. Ren, “Boosting the activation of peroxydisulfate and the degradation of ofloxacin over polyaniline-derived n/b co-doped carbon through electron transfer dominated oxidation processes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 332, p. 125822, 2024.

BIBLIOGRAPHY

- [40] W. Lai, Z. Wang, Y. Li, X. Wang, Y. Liu, and X. Liu, "Radical mechanism for the reduction of graphene derivatives initiated by electron-transfer reactions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 15, pp. 8473–8479, 2018.
- [41] H. Tian, C. Li, Z. Wang, S. Zhao, Y. Xu, and S. Wang, "Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation mechanisms in methods using activated persulfate : Radical and non-radical pathways," *Chemical Engineering Journal*, vol. 473, p. 145319, 2023.
- [42] F. Chen *et al.*, "Advancements in heterogeneous activation of persulfates : Exploring mechanisms, challenges in organic wastewater treatment, and innovative solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 481, p. 148789, 2024.
- [43] P. Tan *et al.*, "Synthesis of integrated material with activation and oxidation functions by mechanical milling of activated carbon and persulfate for enhanced tetracycline degradation over non-radical mechanism," *Processes*, vol. 12, no. 4, p. 672, 2024.
- [44] H. Ge, M. Cheng, D. Huang, M. Yan, Z. Wei, G. Zhang, L. Du, G. Wang, H. Liu, S. Liu, and Y. Chen, "Insights into metal/carbon materials activation of persulfate from a structure–property perspective : Performances, tunable reaction pathways and toxicity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 478, p. 147369, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147369>
- [45] C. R. Castro Lpez and L. M. Castillo Rodriguez, "Contaminantes orgnicos persistentes : Impactos y medidas de control," *Manglar*, vol. 21, no. 1, pp. 135–148, 2024.
- [46] M. Trojanowicz, "Removal of persistent organic pollutants (pops) from waters and wastewaters by the use of ionizing radiation," *Science of the Total Environment*, vol. 718, p. 134425, 2020.
- [47] A. Long, Y. Lei, and H. Zhang, "In situ chemical oxidation of organic contaminated soil and groundwater using activated persulfate process," *Progress in Chemistry*, vol. 26, no. 05, p. 898, 2014.
- [48] C. Lee, H. H. Kim, and N. B. Park, "Chemistry of persulfates for the oxidation of organic contaminants in water," *Membrane Water Treatment*, vol. 9, no. 6, pp. 405–419, 2018.
- [49] X. Zhou, S. Shen, P. Wang, X. Wei, R. Zhang, H. Tang, H. Wang, W. Lu, and J. Wang, "Research progress on catalytic activation of peroxymonosulfate based on manganese oxides," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 6, p. 108937, 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108937>
- [50] Y. Jiang *et al.*, "Enhanced peroxymonosulfate (pms) activation process mediated by vanadium modified coo catalyst for rapid degradation of organic pollutants : Insights into the role of v," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 2, p. 111941, 2024.

- [51] Q. Ma *et al.*, “Transition metal catalysts for atmospheric heavy metal removal : A review of current innovations and advances,” *Molecules*, vol. 28, no. 22, p. 7620, 2023.
- [52] X. Qian, Y. Wen, Y. Zhao, and Z. Bian, “Heterogeneous activation of persulfate using metal and metal oxides,” 2022.
- [53] W. Sang, Z. Li, M. Huang, X. Wu, D. Li, L. Mei, and J. Cui, “Enhanced transition metal oxide based peroxymonosulfate activation by hydroxylamine for the degradation of sulfamethoxazole,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, p. 123057, 2020. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123057>
- [54] Z. Zaheer, A. M. AL-Balawi, and S. A. Kosa, “Ag⁰, re⁰, and ag@re heterogeneous persulfate activators for reactive radical based oxidation of water contaminant,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1319, p. 139321, 2025. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139321>
- [55] B. Liu *et al.*, “Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination : a review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 3, p. 109586, 2023.
- [56] Z. Pang *et al.*, “Application of so₄²⁻/fe₂o₃-cuo solid superacid materials in cyclic compounds from wastewater : Performance and mechanism,” *Separation and Purification Technology*, vol. 342, p. 126913, 2024.
- [57] Q. Wang *et al.*, “Methods and prospects for enhancing heterogeneous fenton catalytic activity,” *ChemistrySelect*, vol. 10, no. 1, p. e202404183, 2025.
- [58] J. Wang and S. Wang, “Activation of persulfate (ps) and peroxymonosulfate (pms) and application for the degradation of emerging contaminants,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 1502–1517, 2018.
- [59] H. Li, X. Qin, K. Wang, T. Ma, and Y. Shang, “Insight into metal-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate activation : A critical review,” *Separation and Purification Technology*, vol. 333, p. 125900, 2024.
- [60] N. Zou, P. Tan, and H. Ou, “Catalyst activation of peroxymonosulfate for reactive species generation and organic pollutant degradation : A mini review,” *Current Analytical Chemistry*. [Online]. Available : <https://doi.org/10.2174/0115734110339425241029052047>
- [61] R. Belouad and L. Kheffache, “Traitement des eaux contaminées en antibiotiques par les procédés d’oxydation avancée,” Ph.D. dissertation, UMMTO, 2023.
- [62] N. Li *et al.*, “Thermal activation of persulfates for organic wastewater purification : Heating modes, mechanism and influencing factors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 137976, 2022.

- [63] S. Sonawane, M. P. Rayaroth, V. K. Landge, K. Fedorov, and G. Boczkaj, “Thermally activated persulfate-based advanced oxidation processes — recent progress and challenges in mineralization of persistent organic chemicals : a review,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 37, p. 100839, 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100839>
- [64] I. A. Ike, J. D. Orbell, and M. Duke, “Feasibility, mechanisms, and optimisation of organic pollutant degradation by thermally activated persulphate,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 136, pp. 304–314, 2018.
- [65] H. Sun and S. Wang, “Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals,” in *Catalysis : Volume 27*. The Royal Society of Chemistry, 02 2015. [Online]. Available : [10.1039/9781782622697-00209](https://doi.org/10.1039/9781782622697-00209)
- [66] M. Zhang *et al.*, “Selective oxidation of organic pollutants based on reactive oxygen species and the molecular structure : Degradation behavior and mechanism analysis,” *Water Research*, vol. 246, p. 120697, 2023.
- [67] E. Brillas, “Activation of persulfate and peroxymonosulfate for the removal of herbicides from synthetic and real waters and wastewaters,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 110380, 2023.
- [68] W.-D. Oh, Z. Dong, and T.-T. Lim, “Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal : current development, challenges and prospects,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 194, pp. 169–201, 2016. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- [69] H. Dong, S. Duan, L. Li, and Z. Qiang, “Sulfate radical-based advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment,” in *Integrated and Hybrid Process Technology for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2021, pp. 431–462.
- [70] O. S. Furman, A. L. Teel, M. Ahmad, M. C. Merker, and R. J. Watts, “Effect of basicity on persulfate reactivity,” *Journal of Environmental Engineering*, vol. 137, no. 4, pp. 241–247, 2011.
- [71] M. Klinska, L. M. Smith, G. Gryn’ova, M. G. Banwell, and M. L. Coote, “Experimental demonstration of ph-dependent electrostatic catalysis of radical reactions,” *Chemical Science*, vol. 6, no. 10, pp. 5623–5627, 2015.
- [72] L. Zhang *et al.*, “Persulfate activation for efficient remediation of perfluorooctanoic acid (pfoa) and perfluorooctane sulfonic acid (pfos) in water : Mechanisms, removal efficiency, and future prospects,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 1, p. 111422, 2024.
- [73] Y. Liu, Y.-W. Guo, J.-L. Qiao, and Y.-K. Sun, “Investigation of the performance of organic contaminant degradation by fe²⁺/pds under environmentally relevant ph conditions,” *Huan Jing Ke Xue*, vol. 43, no. 8, pp. 4146–4153, 2022.

BIBLIOGRAPHY

- [74] N. Chen, D. Lee, H. Kang, D. Cha, J. Lee, and C. Lee, "Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants : A critical review on mechanisms and controversies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 3, p. 107654, 2022.
- [75] J. Herrera-Ordonez, "The role of sulfate radicals and ph in the decomposition of persulfate in aqueous medium : A step towards prediction," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 11, p. 100331, 2022.
- [76] "Persulfate-based advanced oxidation processes in environmental remediation : Theoretical chemistry study," 2022.
- [77] Q. Tian *et al.*, "Iron coupled with hydroxylamine turns on the 'switch' for free radical degradation of organic pollutants under high ph conditions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 669, pp. 1006–1014, 2024.
- [78] N. Vatistas and C. Comninellis, "The persulfate process for the mediated oxidation of organic pollutants," in *Advances in Environmental Chemistry*, 2010.
- [79] P. Zhang *et al.*, "ph-modulated oxidation of organic pollutants for water decontamination : A deep insight into reactivity and oxidation pathway," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 471, p. 134393, 2024.
- [80] O. S. Furman, A. L. Teel, M. Ahmad, M. C. Merker, and R. J. Watts, "Effect of basicity on persulfate reactivity," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 137, no. 4, pp. 241–247, 2011. [Online]. Available : <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000323>
- [81] A. Krpina, "Monitoring of aop degradation of selected pharmaceutical," Ph.D. dissertation, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2023.
- [82] S. Li, T. Zhang, H. Zheng, X. Dong, Y. K. Leong, and J.-S. Chang, "Advances and challenges in the removal of organic pollutants via sulfate radical-based advanced oxidation processes by fe-based metal-organic frameworks : A review," *Science of the Total Environment*, p. 171885, 2024.
- [83] A. H. Sallehuddin and S. Karim, "Sulfate-radicals advanced oxidation processes by biochar-based catalysts and applications in the degradation of endocrine disrupting chemicals in wastewater : A review," *Malaysian Journal of Medical and Health Sciences*, vol. 19, 2023.
- [84] D. Van Tri, D. Barcelo, and T. Le Luu, "The performances of persulfate activators to degrade the persistent organic pollutants in industrial wastewater," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 8, p. 100539, 2023.
- [85] B. A. Koiki, C. Muzenda, K. D. Jayeola, M. Zhou, F. Marken, and O. A. Arotiba, "Sulfate radical in (photo) electrochemical advanced oxidation processes for wa-

BIBLIOGRAPHY

- ter treatment : A versatile approach,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 14, no. 39, pp. 8880–8889, 2023.
- [86] I. Berruti, M. I. Polo-López, I. Oller, J. Flores, M. L. Marin, and F. Bosca, “Sulfate radical anion : Laser flash photolysis study and application in water disinfection and decontamination,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 315, p. 121519, 2022.
- [87] H. Sun and S. Wang, “Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals,” 2015.
- [88] S. Li *et al.*, “Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate,” *Chemosphere*, vol. 297, p. 134214, 2022.
- [89] J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, “A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by eu guidelines,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344, pp. 146–162, 2018.
- [90] N. L. Devi, “Persistent organic pollutants (pops) : environmental risks, toxicological effects, and bioremediation for environmental safety and challenges for future research,” in *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, 2020, pp. 53–76.
- [91] M. S. El-Shahawi, A. Hamza, A. S. Bashammakh, and W. T. Al-Saggaf, “An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 1587–1597, 2010.
- [92] K. C. Jones, “Persistent organic pollutants (pops) and related chemicals in the global environment : some personal reflections,” *Environmental Science & Technology*, vol. 55, no. 14, pp. 9400–9412, 2021.
- [93] F. E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. A. Akbour, and M. Hamdani, “Removal of persistent organic pollutants (pops) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process,” *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 13, p. 100575, 2021.
- [94] J. O. Ighalo *et al.*, “Adsorption of persistent organic pollutants (pops) from the aqueous environment by nano-adsorbents : A review,” *Environmental Research*, vol. 212, p. 113123, 2022.
- [95] O. A. Ayodeji, A. A. Thompson, and I. I. Ololade, “A critical review of the transport and health effects of persistent organic pollutants,” *Scholars International Journal of Chemistry and Material Sciences*, pp. 2617–6556, 2020.
- [96] L. Najam and T. Alam, *Occurrence, distribution, and fate of emerging persistent organic pollutants (POPs) in the environment*. Springer, 2023, pp. 135–161.

BIBLIOGRAPHY

- [97] M. Vasanthi, V. Sivasankar, and T. G. Sunitha, *Organic pollutants*. Springer, 2022.
- [98] A. S. Kolawole and A. O. Iyiola, *Environmental pollution : threats, impact on biodiversity, and protection strategies*. Springer, 2023, pp. 377–409.
- [99] R. Boethling *et al.*, “Environmental persistence of organic pollutants : Guidance for development and review of pop risk profiles,” *Integrated Environmental Assessment and Management*, vol. 5, no. 4, pp. 539–556, 2009.
- [100] S. Harrad, *Persistent organic pollutants*. John Wiley & Sons, 2009.
- [101] R. Shah, “Development of novel polymeric materials for their application in monitoring and remediation of environmental pollutants,” Ph.D. dissertation, 2021.
- [102] J. Tuomisto, “Dioxins and dioxin-like compounds : toxicity in humans and animals, sources, and behaviour in the environment,” *WikiJournal of Medicine*, vol. 6, no. 1, pp. 1–26, 2019.
- [103] A. Mansouri, M. Cregut, C. Abbes, M.-J. Durand, A. Landoulsi, and G. Thouand, “The environmental issues of ddt pollution and bioremediation : a multidisciplinary review,” *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 181, pp. 309–339, 2017.
- [104] S. Qin, R. Budd, S. Bondarenko, W. Liu, and J. Gan, “Enantioselective degradation and chiral stability of pyrethroids in soil and sediment,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 14, pp. 5040–5045, 2006.
- [105] R. J. Burns and P. J. Savarie, “Persistence of tartrazine in marking sheep wool,” 1989.
- [106] Y. Ambe and H. Mukai, “Long term stability of benzo [a] pyrene in stored atmospheric particulate matter samples,” *Chemosphere*, vol. 34, no. 9–10, pp. 2023–2028, 1997.
- [107] M. C. Peixoto-Rodrigues *et al.*, “Early-life exposure to pcbs and pfas exerts negative effects on the developing central nervous system,” *Journal of Hazardous Materials*, p. 136832, 2024.
- [108] “Organization and outcomes of four rounds of interlaboratory assessments on persistent organic pollutants,” 2023.
- [109] M. S. Syailatussuraya, “Dampak dari persistent organic pollutants (pops) terhadap lingkungan dan kesehatan masyarakat,” *Dalton Journal of Pendidikan Kimia dan Ilmu Kimia*, vol. 6, no. 2, pp. 105–110, 2023.
- [110] A. B. T. Akhtar, S. Naseem, A. Yasar, and Z. Naseem, “Persistent organic pollutants (pops) : sources, types, impacts, and their remediation,” in *Environmental Pollution and Remediation*, 2021, pp. 213–246.
- [111] N. Rani, A. Duhan, P. Kumar, and R. K. Beniwal, “Persistent organic pollutants-a silent threat to the agro-ecosystem and surrounding environment,” *International Journal of Plant and Soil Science*, vol. 34, no. 24, pp. 726–742, 2022.

BIBLIOGRAPHY

- [112] S. K. Bharti, A. K. Yadav, and N. Kumar, “Environmental implications of persistent organic pollutants (pops),” in *Environmental Studies and Climate Change*, 2022, pp. 15–34.
- [113] S. H. Hashemi and M. Kaykhaii, *Azo dyes : sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods*. Elsevier, 2022, pp. 267–287.
- [114] C. R. Castro López and L. M. Castillo Rodríguez, “Contaminantes orgánicos persistentes : Impactos y medidas de control,” *Manglar*, vol. 21, no. 1, pp. 135–148, 2024.
- [115] Y. Ying *et al.*, “Assessment of pcdd/fs emission during industrial-organic-solid-waste incineration process in a fluidized-bed incinerator,” *Processes*, vol. 11, no. 1, p. 251, 2023.
- [116] J. Szajner, M. Czarny-Dzialak, M. Dziechciaz, N. Pawlas, and A. Walosik, “Dioxin-like compounds (dlcs) in the environment and their impact on human health,” *Journal of Elementology*, vol. 26, no. 2, 2021.
- [117] K. Šindelářová *et al.*, “Natural emissions on global scale,” in *Advances in Environmental Chemistry*, 2023, pp. 53–93.
- [118] A. T. Nguyen and L. Le Tran, “A review about the occurrence and effectiveness of conventional and advanced treatment technologies of persistent organic pollutants in surface water,” *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 262, no. 1, p. 11, 2024.
- [119] M.-C. Herghelegiu and V.-A. Pănescu, “Occurrence, and sources of persistent organic pollutants in upper urban soil of cluj-napoca, romania,” *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ambient*, 2022.
- [120] “Environmental implications of persistent organic pollutants (pops),” 2022.
- [121] H. Fiedler, R. Kallenborn, J. De Boer, and L. K. Sydnes, “The stockholm convention : a tool for the global regulation of persistent organic pollutants,” *Chemistry International*, vol. 41, no. 2, pp. 4–11, 2019.
- [122] J. A. Long, “Protocol on liability and compensation for damage resulting from the transboundary movements of hazardous wastes and their disposal,” *Colorado Journal of International Environmental Law and Policy*, vol. 11, p. 253, 2000.
- [123] J. Blewitt, *Understanding sustainable development*. Routledge, 2012.
- [124] L. P. Sant’ana, “Hazardous waste management in japan a report,” *Unisanta Bioscience*, vol. 4, no. 4, p. IV, 2016.
- [125] V. Prasad, “Air pollution and control,” 2022.
- [126] N. Bhattarai, R. R. Urs, T. Mezher, and A. Mayyas, “Modeling pathways to the emission trading system : Policy recommendations for the uae,” in *2024 Winter Simulation Conference (WSC)*, 2024, pp. 834–845.

BIBLIOGRAPHY

- [127] A. Vilks, “Legal framework for environmental protection in the context of sustainable development,” *European Journal of Sustainable Development*, vol. 11, no. 4, p. 169, 2022.
- [128] B. Rajoria and A. Roy, “Bacterial and fungal degradation of dyes,” in *Advances in Environmental Chemistry*, 2022.
- [129] M. Litynska, “Persistent organic pollutants : sources, migration in ecosystems, removal methods in wastewater treatment and remediation of soils and natural water,” Ph.D. dissertation, 2023.
- [130] J. C. W. Chien and J. J. Ganesan, “Advancing sustainable approaches for the removal and recycling of toxic dyes from the aquatic environment,” in *Advances in Environmental Chemistry*, 2024.
- [131] D. Patel, A. Singh, S. R. Ambati, R. S. Singh, and R. K. Sonwani, “An overview of recent advances in treatment of complex dye-containing wastewater and its techno-economic assessment,” *Journal of Environmental Management*, vol. 370, p. 122804, 2024.
- [132] P. M. Kapanga, G. W. A. Nyakairu, C. I. Nkanga, S. N. Lusamba, R. M. Tshimanga, and Z. Shehu, “A review of dye effluents polluting african surface water : sources, impacts, physicochemical properties, and treatment methods,” *Discover Water*, vol. 4, no. 1, p. 85, 2024.
- [133] X. Zheng and L. Xu, “Research progress of printing and dyeing wastewater treatment,” *Journal of Sustainable Civil Engineering and Technology*, vol. 3, no. 2, pp. 141–157, 2024.
- [134] A. Marzec, “The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites,” Ph.D. dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I ; Uniwersytet łódzki, 2014.
- [135] D. Khandelwal, I. Rana, V. Mishra, K. R. Ranjan, and P. Singh, “Unveiling the impact of dyes on aquatic ecosystems through zebrafish—a comprehensive review,” *Environmental Research*, p. 119684, 2024.
- [136] B. Rajoria and A. Roy, “Bacterial and fungal degradation of dyes,” in *Advances in Environmental Chemistry*, 2022.
- [137] S. Nosaka, “Ecotoxicity of synthetic dyes,” in *Advances in Environmental Chemistry*, 2023, pp. 45–67.
- [138] G. Devendrapandi *et al.*, “Innovative remediation strategies for persistent organic pollutants in soil and water : a comprehensive review,” *Environmental Research*, vol. 249, p. 118404, 2024.
- [139] K. Ahmouda, M. Boudiaf, and B. Benhaoua, “A novel study on the preferential attachment of chromophore and auxochrome groups in azo dye adsorption on different greenly synthesized magnetite nanoparticles : investigation of the influence

BIBLIOGRAPHY

- of the mediating plant extract's acidity," *Nanoscale Advances*, vol. 4, no. 15, pp. 3250–3271, 2022.
- [140] R. L. M. Allen, "The chemistry of azo dyes," in *Colour chemistry*. Springer, 1971, pp. 21–36.
- [141] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement," *Revue des Sciences de l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.
- [142] K. Hunger, *Industrial dyes : chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [143] R. L. M. Allen, "The chemistry of azo dyes," in *Colour chemistry*. Springer, 1971, pp. 21–36.
- [144] A. Bafana, S. S. Devi, and T. Chakrabarti, "Azo dyes : past, present and the future," *Environmental Reviews*, vol. 19, no. NA, pp. 350–371, 2011.
- [145] H. Alzain, V. Kalimugogo, K. Hussein, and M. Karkadan, "A review of environmental impact of azo dyes," *International Journal of Research and Reviews*, vol. 10, pp. 64–689, 2023.
- [146] L. D. Paquini, L. T. Marconsini, L. P. R. Profeti, O. S. Campos, D. Profeti, and J. Ribeiro, "An overview of electrochemical advanced oxidation processes applied for the removal of azo-dyes," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 40, no. 3, pp. 623–653, 2023.
- [147] S. S. Kumar, T. Muruganandham, and M. S. M. Jaabir, "Decolourization of azo dyes in a two-stage process using novel isolate and advanced oxidation with hydrogen peroxide/hrp system," 2014.
- [148] V. G. Vidya and V. Sadasivan, "Synthesis, characterization and applications of some azo dyes derived from various aromatic amines," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 9, pp. 2049–2053, 2018.
- [149] R. J. Chudgar and J. Oakes, "Dyes, azo," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [150] L. R. S. Pinheiro, D. G. Gradíssimo, L. P. Xavier, and A. V. Santos, "Degradation of azo dyes : bacterial potential for bioremediation," *Sustainability*, vol. 14, no. 3, p. 1510, 2022.
- [151] T. Li, X. Li, W. He, W. Gu, and Y. Li, "Environment-friendly and high-performance azo dye substitutes for enhanced optical characteristics and color fastness : Design and screening, risk assessment and mechanism analysis," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 110726, 2023.

BIBLIOGRAPHY

- [152] R. Bhide, A. G. Jadhav, and N. Sekar, "Light fast monoazo dyes with an inbuilt photostabilizing unit : Synthesis and computational studies," *Fibers and Polymers*, vol. 17, pp. 349–357, 2016.
- [153] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020.
- [154] P. C. Tomar and P. Dahiya, *Microbial Degradation of Azo Dyes Present in Textile Industry Wastewater*. CRC Press, 2022, pp. 89–103.
- [155] D. Goswami, J. Mukherjee, C. Mondal, and B. Bhunia, "Bioremediation of azo dye : A review on strategies, toxicity assessment, mechanisms, bottlenecks and prospects," *Science of the Total Environment*, p. 176426, 2024.
- [156] A. E. Ali *et al.*, "Removal of azo dyes from aqueous effluent using bio-based activated carbons : toxicity aspects and environmental impact," *Separations*, vol. 10, no. 9, p. 506, 2023.
- [157] J. Manzoor and M. Sharma, "Impact of textile dyes on human health and environment," in *Impact of textile dyes on public health and the environment*. IGI Global Scientific Publishing, 2020, pp. 162–169.
- [158] V. Joshi and K. Pancharatna, "Food colorant sunset yellow (e110) intervenes developmental profile of zebrafish (danio rerio)," *Journal of Applied Toxicology*, vol. 39, no. 4, pp. 571–581, 2019.
- [159] K. Rovina, P. P. Prabakaran, S. Siddiquee, and S. M. Shaarani, "Methods for the analysis of sunset yellow fcf (e110) in food and beverage products-a review," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 85, pp. 47–56, 2016.
- [160] A. C. Sezgin, S. Ayyıldız, and A. C. Sezgin, "Food additives : colorants," in *Science within Food : Up-to-Date Advances in Research and Educational Ideas*, 2017, pp. 87–94.
- [161] A. T. Biggin, Z. Nalvuran, and O. Gezici, "Simultaneous preconcentration and spectrophotometric determination of two colorants (e110 and e133) in some foodstuffs using a new mussel-inspired adsorbent," *Journal of AOAC International*, vol. 104, no. 1, pp. 137–147, 2021.
- [162] P. Barciela, A. Perez-Vazquez, and M. A. Prieto, "Azo dyes in the food industry : Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 178, p. 113935, 2023.
- [163] M. Leulescu *et al.*, "Sunset yellow : physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic orange azo-dye material," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 148, no. 4, pp. 1265–1287, 2023.
- [164] E. Y. Hashem, M. S. Saleh, N. O. Al-Salahi, and A. K. Youssef, "Advanced spectrophotometric analysis of sunset yellow dye e110 in commercial food

BIBLIOGRAPHY

- samples,” *Food Analytical Methods*, vol. 10, pp. 865–875, 2017. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0630-3>
- [165] E. Y. Hashem, M. S. Saleh, N. O. A. Al-Salahi, and A. K. Youssef, “Advanced spectrophotometric analysis of sunset yellow dye e110 in commercial food samples,” *Food Analytical Methods*, vol. 10, pp. 865–875, 2017.
- [166] M. Tavakoli, F. Shemirani, and M. Hajimahmoodi, “Magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction of three food colorants from real samples,” *Food Analytical Methods*, vol. 7, pp. 100–108, 2014.
- [167] K. G. Pavithra and V. Jaikumar, “Removal of colorants from wastewater : A review on sources and treatment strategies,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 75, pp. 1–19, 2019.
- [168] A. A. Renita *et al.*, “Progress and prospective of the industrial development and applications of eco-friendly colorants : an insight into environmental impact and sustainability issues,” *Foods*, vol. 12, no. 7, p. 1521, 2023.
- [169] N. Lahmar, M. Djehiche, and M. Bachiri, “Removal of e110 from aqueous solution using heat-activated persulfate,” *EURASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, vol. 29, no. 4 (116), pp. 22–34, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.31489/2959-0663/4-24-6>
- [170] D. Nishad, R. Maurya, A. Srivastava, S. Prakash, and A. K. Singh, “A concise review on the advancement in solar thermal technology : Harnessing sustainable energy for a greener future,” in *2024 IEEE Region 10 Symposium (TENSYMP)*. IEEE, 2024, pp. 1–6.
- [171] J. Saien and F. Jafari, “Methods of persulfate activation for the degradation of pollutants : fundamentals and influencing parameters,” 2022.
- [172] J. H. Hardesty and B. Attili, “Spectrophotometry and the beer-lambert law : An important analytical technique in chemistry,” *Collin College, Department of Chemistry*, pp. 1–6, 2010.
- [173] W. Testing, *Catalogue Général*, 2015.
- [174] G. D. Zupančič and M. Roš, “Determination of chemical oxygen demand in substrates from anaerobic treatment of solid organic waste,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 3, pp. 89–98, 2012.
- [175] M. Ma, L. Xu, X. Jin, and P.-K. Jin, “Degradation of dye rhodamine b by solar thermally activated persulfate,” *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue*, vol. 42, no. 3, pp. 1451–1460, 2021.
- [176] X. Zhang, X. Gan, S. Cao, J. Shang, and X. Cheng, “Efficient removal of rhodamine b in wastewater via activation of persulfate by mno₂ with different morphologies,” *Water*, vol. 15, no. 4, p. 735, 2023.

BIBLIOGRAPHY

- [177] M. Ma, L. Xu, X. Jin, and P.-K. Jin, “[degradation of dye rhodamine b by solar thermally activated persulfate],” *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, vol. 42, no. 3, p. 1451–1460, March 2021. [Online]. Available : <https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202007187>
- [178] X. Zhang, X. Gan, S. Cao, J. Shang, and X. Cheng, “Efficient removal of rhodamine b in wastewater via activation of persulfate by mno₂ with different morphologies,” *Water*, vol. 15, no. 4, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.3390/w15040735>
- [179] J. Wu, X. Yang, D. Xu, S. L. Ong, and J. Hu, “Peroxydisulfate-based non-radical oxidation of rhodamine b by fe-mn doped granular activated carbon : Kinetics and mechanism study,” *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 19, no. 15, p. e202400482, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1002/asia.202400482>
- [180] A. Mcheik and M. El Jamal, “Kinetic study of the discoloration of rhodamine b with persulfate, iron activation.” *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, vol. 48, no. 4, 2013.
- [181] A. E. Akpotu, S. I. Ghasi, D. N. Ajibo, A. O. Ike, A. J. Akhator, J. I. Enya, and I. Onyeleonu, “Free radical scavenging activity and phytochemical investigation of ethanol leaf extract of dryopteris dilatata.”
- [182] C. W. D. G. and N. H. Chukwuemeka, “Comparative studies on in vitro free radical scavenging activity of aqueous, ethanol, ethylacetate and n-hexane extracts of leaves of datura stramonium and ocimum gratissimum,” *Science Research*, vol. 3, no. 1, pp. 7–12, 2015. [Online]. Available : <https://doi.org/10.11648/j.sr.20150301.12>
- [183] C. L. Clifton and R. E. Huie, “Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, so₄⁻. alcohols,” *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 21, no. 8, pp. 677–687, 1989. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1002/kin.550210807>
- [184] Z. Wei, F. A. Villamena, and L. K. Weavers, “Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate : An in situ epr spin trapping study,” *Environmental Science & Technology*, vol. 51, no. 6, pp. 3410–3417, 2017, pMID : 28225600. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05392>
- [185] J. Herrera-Ordóñez, “New insights on the kinetics of persulfate-initiated itaconic acid free-radical polymerization,” *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 17, no. 5, p. 2300022, 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1002/mren.202300022>
- [186] B. Stevens, R. R. Sharpe, and W. S. W. Bingham, “ph-dependence of rhodamine b semiquinone dismutation rate in aqueous alcoholic solution,” *Photochemistry and Photobiology*, vol. 6, no. 1, pp. 83–89, 1967. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1967.tb08792.x>

BIBLIOGRAPHY

- [187] B. Su, X. Song, and R. Li, “Modified industrial steel slag activated persulfate for degradation of rhodamine b : Optimization and mechanism,” *Available at SSRN 4805074*.
- [188] —, “Modified industrial steel slag activated persulfate for degradation of rhodamine b : Optimization and mechanism,” *Available at SSRN 4805074*.
- [189] P. Atkins, J. de Paula, and D. Smith, *The Temperature Dependence of Reaction Rates*, 15 Dec 2016, no Title provided in source.
- [190] R. L. Johnson, P. G. Tratnyek, and R. O. Johnson, “Persulfate persistence under thermal activation conditions,” *Environmental Science & Technology*, vol. 42, no. 24, pp. 9350–9356, 2008, pMID : 19174915. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/es8019462>
- [191] X.-Y. Yu, Z.-C. Bao, and J. R. Barker, “Free radical reactions involving $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$, and $\text{SO}_4\cdot$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing SO_2 and Cl^- ,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 2, pp. 295–308, 2004. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/jp036211i>
- [192] V. C. Mora, J. A. Rosso, G. Carrillo Le Roux, D. O. Mártire, and M. C. Gonzalez, “Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives : A clean method for the degradation of pollutants,” *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1405–1409, 2009. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.038>
- [193] E. Hayon and J. J. McGarvey, “Flash photolysis in the vacuum ultraviolet region of sulfate, carbonate, and hydroxyl ions in aqueous solutions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 71, no. 5, pp. 1472–1477, 1967. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/j100864a044>
- [194] H. Zeng, W. Zhang, L. Deng, J. Luo, S. Zhou, X. Liu, Y. Pei, Z. Shi, and J. Crittenden, “Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary coffee-layered double hydroxide : Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 515, pp. 92–100, 2018. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.016>
- [195] K. R. Crincoli, C. Green, and S. G. Huling, “Sulfate radical scavenging by mineral surfaces in persulfate-driven oxidation systems : Reaction rate constants and implications,” *Environmental Science & Technology*, vol. 54, no. 3, pp. 1955–1962, 2020, pMID : 31967801. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06442>
- [196] B. Yang, Q. Luo, Q. Li, Y. Meng, L. Lingli, and Y. Liu, “Selective oxidation and direct decolorization of cationic dyes by persulfate without activation,” *Water Sci. Technol.*, vol. 83, no. 11, pp. 2744–2752, 2021.

BIBLIOGRAPHY

- [197] S. Liu, K. Yin, W. Ren, B. Cheng, and J. Yu, "Tandem photocatalytic oxidation of rhodamine b over surface fluorinated bismuth vanadate crystals," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, pp. 17 759–17 767, 2012.
- [198] T. Rasheed *et al.*, "TiO₂/uv-assisted rhodamine b degradation : putative pathway and identification of intermediates by uplc/ms," *Environ. Technol.*, vol. 39, no. 12, pp. 1533–1543, 2018.
- [199] K. Shen, M. A. Gondal, Z. Li, L. Li, Q. Xu, and Z. H. Yamani, "450 nm visible light-induced photosensitized degradation of rhodamine b molecules over biobr in aqueous solution," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 109, pp. 247–258, 2013.
- [200] D. Catone *et al.*, "A combined theoretical and experimental study of the ultrafast photophysics of rhodamine b," *Mol. Phys.*, vol. 116, no. 17, pp. 2162–2171, 2018.
- [201] K. Kemnitz, N. Nakashima, and K. Yoshihara, "Electron transfer by isolated rhodamine b molecules adsorbed on organic single crystals : a solvent-free model system," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 13, pp. 3915–3925, 1988.
- [202] X. Hu, R. Li, and Y. Xing, "Photo-assisted degradation of rhodamine b by a heterogeneous fenton-like process : performance and kinetics," *Environ. Technol.*, vol. 44, no. 24, pp. 3751–3762, 2023.
- [203] "The impact of inorganic salts on the ultrasonic degradation of contaminants : A review," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 111, p. 107076, 2024. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107076>
- [204] G. P. Anipsitakis and D. D. Dionysiou, "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants," *Environmental science & technology*, vol. 38, no. 13, pp. 3705–3712, 2004.
- [205] H. Akrouf and L. Bousselmi, "Chloride ions as an agent promoting the oxidation of synthetic dyestuff on bdd electrode," *Desalin. Water Treat.*, vol. 46, no. 1–3, pp. 171–181, 2012.
- [206] P. Yang, G. V. Korshin, J. Dong, Y. Ji, and J. Lu, "Differentiation of pathways of nitrated byproduct formation from ammonium and nitrite during sulfate radical oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 12, pp. 7935–7944, 2022.
- [207] Z. Xu, J. Wang, J. Qiu, H. Cao, and Y. Xie, "Unexpectedly enhanced organics removal in persulfate oxidation with high concentration of sulfate : The origin and the selectivity," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 38, pp. 14 442–14 451, 2023.
- [208] S. Roy and B. Pal, "Comparison of structure making/breaking properties of alkali metal ions na⁺, k⁺ and cs⁺ in water," *arXiv Prepr. arXiv1909.10262*, 2019.
- [209] P. S. Crozier, R. L. Rowley, and D. Henderson, "Molecular-dynamics simulations of ion size effects on the fluid structure of aqueous electrolyte systems between charged model electrodes," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 17, pp. 7513–7517, 2001.

BIBLIOGRAPHY

- [210] Y.-M. Lei, R.-X. Wen, J. Zhou, Y.-Q. Chai, R. Yuan, and Y. Zhuo, "Silver ions as novel coreaction accelerator for remarkably enhanced electrochemiluminescence in a ptca-s2o82-system and its application in an ultrasensitive assay for mercury ions," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 11, pp. 6851–6858, 2018.
- [211] Y. Zhang *et al.*, "Iron boride boosted fenton oxidation : Boron species induced sustainable feiii/feii redox couple," *J. Hazard. Mater.*, vol. 443, p. 130386, 2023.
- [212] C. Feng *et al.*, "Enhancing zerovalent iron-based fenton-like chemistry by copper sulfide : insight into the active sites for sustainable fe (ii) supply," *J. Hazard. Mater.*, vol. 452, p. 131355, 2023.
- [213] H. Li, X. Qin, K. Wang, T. Ma, and Y. Shang, "Insight into metal-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate activation : A critical review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 333, p. 125900, 2024.
- [214] H. Li *et al.*, "Enhancement of peroxymonosulfate activation with nickel foam-supported cuco2o4 for tetracycline degradation : Performance and mechanism insights," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 678, pp. 227–241, 2025.
- [215] X. Duan, S. Yang, S. Waclawek, G. Fang, R. Xiao, and D. D. Dionysiou, "Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 103849, 2020.
- [216] Z. H. Zhang, S. L. Zhao, P. Li, and Y. Han, "Spontaneous combustion process of hydrogen sulfide corrosion products formed at room temperature," *Acta Pet. Sin.(Pet. Process. Sect.)*, vol. 1, pp. 122–126, 2012.
- [217] G. E. Quintanilla-Villanueva, A. Sicardi-Segade, D. Luna-Moreno, R. E. Núñez-Salas, J. F. Villarreal-Chiu, and M. M. Rodríguez-Delgado, "Recent advances in congo red degradation by tio2-based photocatalysts under visible light," *Catalysts*, vol. 15, no. 1, 2025. [Online]. Available : [10.3390/catal15010084](https://doi.org/10.3390/catal15010084)
- [218] E. Brillas and R. Oliver, "Development of persulfate-based advanced oxidation processes to remove synthetic azo dyes from aqueous matrices," *Chemosphere*, p. 141766, 2024.
- [219] C. Tang, Z. Long, Y. Wang, D. Ma, and X. Zhu, "Sulfate decelerated ferrous ion-activated persulfate oxidation of azo dye reactive brilliant red : influence factors, mechanisms, and control methods," *Catalysts*, vol. 12, no. 10, p. 1207, 2022.
- [220] F. Li *et al.*, "From the accelerated production of • oh radicals to the crosslinking of polyvinyl alcohol : The role of free radicals initiated by persulfates," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 285, p. 119763, 2021.
- [221] C. Lee, H. H. Kim, and N. B. Park, "Chemistry of persulfates for the oxidation of organic contaminants in water," *Membr. Water Treat.*, vol. 9, no. 6, pp. 405–419, 2018.

BIBLIOGRAPHY

- [222] A. Ghauch, A. M. Tuqan, N. Kibbi, and S. Geryes, "Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 259–271, 2012.
- [223] X. Hu and M. Zhu, "Were persulfate-based advanced oxidation processes really understood? basic concepts, cognitive biases, and experimental details," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 24, pp. 10 415–10 444, 2024.
- [224] J. Sun *et al.*, "Electrochemically assisted persulfate oxidation of organic pollutants in aqueous solution : Influences, mechanisms and feasibility," *Catalysts*, vol. 13, no. 1, p. 135, 2023.
- [225] J. Saien and F. Jafari, "Methods of persulfate activation for the degradation of pollutants : Fundamentals and influencing parameters," in *Persulfate-based Oxidation Processes in Environmental Remediation*. The Royal Society of Chemistry, 03 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1039/9781839166334-00001>
- [226] K. Lee, H. J. Jahnes, and D. C. Macauley, "Thermal oxidation kinetics of selected organic compounds," *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 29, no. 7, pp. 749–751, 1979.
- [227] B. P. DiMento *et al.*, "Temperature and hydroxyl radical abundance limit the photochemical degradation kinetics and photoproducts of fluridone in high-latitude aquatic systems," *ACS EST Water*, vol. 5, no. 2, pp. 816–824, 2025.
- [228] V. Burke, J. Greskowiak, N. Grünenbaum, and G. Massmann, "Redox and temperature dependent attenuation of twenty organic micropollutants—a systematic column study," *Water Environ. Res.*, vol. 89, no. 2, pp. 155–167, 2017.
- [229] L.-H. Hung, Y. Kimura, and S. Adachi, "Discoloration kinetics of l-ascorbyl 6-palmitate powders with various water contents," *Food Sci. Technol. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 7–12, 2007.
- [230] J. C. M. Kistemaker, A. S. Lubbe, E. A. Bloemsma, and B. L. Feringa, "On the role of viscosity in the Eyring equation," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 12, pp. 1819–1822, 2016. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1002/cphc.201501177>
- [231] M. Peleg, M. D. Normand, and M. G. C. and, "The Arrhenius equation revisited," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 52, no. 9, pp. 830–851, 2012. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.667460>
- [232] S. Nakamura, "Fundamentals of chemical reaction kinetics," in *Solar to Chemical Energy Conversion : Theory and Application*. Springer, 2016, pp. 57–65. [Online]. Available : https://doi.org/10.1007/978-3-319-25400-5_4
- [233] A. L. Petrou, "The free energy of activation as the critical factor in geochemical processes," *Chem. Geol.*, vol. 308, pp. 50–59, 2012.
- [234] R. D. Levine and R. B. Bernstein, "Energy disposal and energy requirements for elementary chemical reactions," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 55, pp. 100–112, 1973.

BIBLIOGRAPHY

- [235] J. Cances, F. Camy-Peyret, and B. Labégorre, “Process and apparatus for endothermic reactions,” Patent, 2017.
- [236] M. H. Peters, “Tracing the classical molecular nature of entropy generation,” *AIP Adv.*, vol. 14, no. 4, 2024.
- [237] R. A. Edwards, “The free energies of metabolic reactions (Δg) are not positive,” *Biochem. Mol. Biol. Educ.*, vol. 29, no. 3, pp. 101–103, 2001.
- [238] M. Suresh, K. C. Rajanna, Y. H. Sriram, and Y. R. Rao, “Kinetics and mechanism of peroxysulfate/nano₂ mediated nitration of phenols in aqueous bisulfate medium,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, pp. 1–13, 2019.
- [239] N. T. Hoang, F. M. Mwazighe, and P.-C. Le, “Kinetic study on the degradation of organic pollutants in uv/persulfate and in other advanced oxidation processes : Role of radicals and improvement of the degradation rates,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 5, p. 110456, 2023.
- [240] L. Lian, B. Yao, S. Hou, J. Fang, S. Yan, and W. Song, “Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 5, pp. 2954–2962, 2017.
- [241] L. Chen, Y. Xue, T. Luo, F. Wu, and A. N. Alshwabkeh, “Electrolysis-assisted uv/sulfite oxidation for water treatment with automatic adjustments of solution ph and dissolved oxygen,” *Chem. Eng. J.*, vol. 403, p. 126278, 2021.
- [242] M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen, and P. Coddeville, “First direct detection of hono in the reaction of methyl nitrite (ch₃ono) with oh radicals,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 2, pp. 608–614, 2011.
- [243] —, “First cavity ring-down spectroscopy ho₂ measurements in a large photoreactor,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 225, no. 9–10, pp. 938–992, 2011.
- [244] L. Wojnárovits and E. Takács, “Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules : A review,” *Chemosphere*, vol. 220, pp. 1014–1032, 2019.
- [245] P. Duan *et al.*, “Effect of phosphate on peroxy monosulfate activation : Accelerating generation of sulfate radical and underlying mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 298, p. 120532, 2021.
- [246] S. Gawankar and S. J. Masten, “Persulfate/peroxide oxidation activated by ferrous ions using methylene blue : Development of a screening technique for the production of radicals,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 11, pp. 614–623, 2023.
- [247] N. Lahmar, M. Djehiche, and M. Bachiri, “Removal of e110 from aqueous solution using heat-activated persulfate,” *EURASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, vol. 29, no. 4 (116), pp. 22–34, 2024.
- [248] B.-C. Li, H.-Y. Li, Q.-H. Xu, H. You, Z.-P. Li, B.-H. Xie, and F. Liu, “[ultrasonic composite iron-carbon activated persulfate for treating organic wastewater],” *Huan*

BIBLIOGRAPHY

- jing ke xue*= *Huanjing kexue*, vol. 44, no. 10, p. 5578–5586, October 2023. [Online]. Available : <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202209210>
- [249] Z. Zaheer, A. S. Al-Shehri, A. M. Alsudairi, and S. A. Kosa, “Silver-ruthenium bimetallic nanoparticles as sacrificial heterogeneous persulfate activator in situ chemical oxidation of dye,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 377, p. 121549, 2023. [Online]. Available : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223003525>
- [250] E. Valdes-Krieg, C. J. King, and H. H. Sephton, “Separation of cations by foam and bubble fractionation,” *Sep. Purif. Methods*, vol. 6, no. 2, pp. 221–285, 1977.
- [251] H. Liu, H. Dai, S. Wu, N. Li, B. Yan, and G. Chen, “Thermal effect on sulfamethoxazole degradation in a trivalent copper involved peroxymonosulfate system,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 640, pp. 121–131, 2023.
- [252] L. Yang *et al.*, “Pivotal roles of metal oxides in the formation of environmentally persistent free radicals,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 21, pp. 12 329–12 336, 2017.
- [253] B. Liu *et al.*, “Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination : a review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, p. 109586, 2023.
- [254] J. Peng, L. Giordano, T. C. Davenport, and Y. Shao-Horn, “Stability design principles of manganese-based oxides in acid,” *Chemistry of Materials*, vol. 34, no. 17, pp. 7774–7787, 2022. [Online]. Available : <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01233>
- [255] F. Nurfiana, R. Rochmadi, R. B. Cahyono, H. Winarno, S. Putra, and W. M. Yushman, “Degradation kinetics of textile azo dye reactive orange-16 by gamma irradiation,” *Jurnal Teknologi*, vol. 86, no. 6, pp. 131–139, 2024.
- [256] A. Serrano-Martínez, M. T. Mercader-Ros, I. Martínez-Alcalá, C. Lucas-Abellán, J. A. Gabaldón, and V. M. Gómez-López, “Degradation and toxicity evaluation of azo dye direct red 83 :1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light,” *J. Water Process Eng.*, vol. 37, p. 101530, 2020.
- [257] J. Mitrović *et al.*, “Sulfate radical-based degradation of anthraquinone textile dye in a plug flow photoreactor,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 84, no. 9, pp. 1041–1054, 2019.
- [258] R. D. Issels, R. M. Fink, and E. Lengfelder, “Effects of hyperthermic conditions on the reactivity of oxygen radicals,” *Free Radic. Res. Commun.*, vol. 2, no. 1–2, pp. 7–18, 1986.
- [259] X. Zhu, L. Hu, W. Wang, X. Jiang, L. Hu, and Y. Zhou, “Reversible chemical reactivity of non-fullerene acceptors for organic solar cells under acidic and basic environment,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 7602–7608, 2019.

BIBLIOGRAPHY

- [260] . Sıdır, Y. G. Sıdır, H. Berber, and R. Fausto, “Solvato-, thermo- and photochromism in a new diazo diaromatic dye : 2-(p-tolyldiazenyl) naphthalen-1-amine,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1267, p. 133595, 2022.
- [261] E. J. R. de Almeida, D. E. C. Mazzeo, L. R. D. Sommaggio, M. A. Marin-Morales, A. R. de Andrade, and C. R. Corso, “Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative discoloration treatments,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 183, p. 109484, 2019.
- [262] A. S. Patrick and O. C. Jason, “Degradation of azo-dye (disperse red) using rhizosphere bacterial consortium,” *Glob. Res. Environ. Sustain.*, vol. 2, no. 8, pp. 1–10, 2024.
- [263] A. S. Abd-El-Aziz, B. Elmayergi, B. Asher, T. H. Afifi, and K. J. Friesen, “Photolytic discoloration of azo dye incorporated organoiron polymer,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 359, no. 9, pp. 3007–3013, 2006.
- [264] J. R. Helms *et al.*, “Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching,” *Aquat. Sci.*, vol. 76, pp. 353–373, 2014.
- [265] “Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 33, no. 10, pp. 4461–4477, 2022, no Title provided in source.
- [266] J. Van Buren, C. Prasse, E. L. Marron, B. Skeel, and D. L. Sedlak, “Ring-cleavage products produced during the initial phase of oxidative treatment of alkyl-substituted aromatic compounds,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 13, pp. 8352–8361, 2020.
- [267] “Chapter 6 : Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals,” in *Unknown Book Title*. Royal Society of Chemistry, Unknown, p. 209, book Chapter, No Title provided in source.
- [268] B. A. Koiki, C. Muzenda, K. D. Jayeola, M. Zhou, F. Marken, and O. A. Arotiba, “Sulfate radical in (photo)electrochemical advanced oxidation processes for water treatment : A versatile approach,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 14, no. 39, pp. 8880–8889, 2023.
- [269] G. R. Hodges, J. R. L. Smith, and J. Oakes, “The oxidation of azo dyes by peroxy acids and tert-butyl hydroperoxide in aqueous solution catalysed by iron(iii) 5,10,15,20-tetra(2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl)porphyrin : Product studies and mechanism,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no. 9, pp. 1943–1952, 1999.
- [270] S. Papić *et al.*, “Advanced oxidation processes in azo dye wastewater treatment,” *Water Environ. Res.*, vol. 78, no. 6, pp. 572–579, 2006.

BIBLIOGRAPHY

- [271] H.-Y. Shu, “Kinetic study of decomposition of azo dyes and phenol in advanced oxidation processes : Reaction mechanisms, pathways and intermediates,” Ph.D. dissertation, New Jersey Institute of Technology, 1993.
- [272] “Microbial degradation of azo dyes : The role of azoreductase to initiate degradation,” in *Unknown Book Title*. IGI Global, 2017, ch. 16, p. 5, book Chapter, No Title provided in source.

Résumé

Les polluants organiques persistants (POP) constituent un problème environnemental mondial en raison de leur stabilité et de leur résistance à la biodégradation. Les techniques d'oxydation chimique in situ (ISCO), utilisant des radicaux libres, offrent une solution pour décomposer ces polluants en substances moins toxiques. Après avoir mené une étude préliminaire sur la dégradation de la rhodamine B et du bleu de bromothymol par l'ion persulfate, nous nous sommes intéressés à la dégradation du jaune orangé, un colorant azoïque potentiellement classé parmi les polluants organiques persistants (POP), en utilisant le persulfate activé thermiquement ainsi que d'autres méthodes. Grâce aux mesures de la DBO/DCO, nous avons confirmé que ce colorant appartient à la catégorie des POP. Pour la première fois, nous avons examiné divers paramètres, tels que les concentrations initiales de persulfate de potassium et d'E110, la matrice de l'eau, le pH et la température. Des études préliminaires menées dans le cadre de cette thèse ont permis de déterminer pour la première fois les constantes de vitesse et d'analyser les mécanismes réactionnels associés.

Abstract

Persistent organic pollutants (POPs) pose a global environmental issue due to their stability and resistance to biodegradation. In situ chemical oxidation (ISCO) techniques, using free radicals, provide a solution to break down these pollutants into less toxic substances. After conducting a preliminary study on the degradation of Rhodamine B and bromothymol blue by persulfate ion, we focused on the degradation of Orange Yellow, an azo dye potentially classified as a persistent organic pollutant (POP), using thermally activated persulfate as well as other treatment methods. Through BOD/COD measurements, we confirmed that this dye belongs to the category of POPs. For the first time, we examined various parameters, such as the initial concentrations of potassium persulfate and E110, the water matrix, pH, and temperature. Preliminary studies conducted during this thesis allowed us to determine for the first time the rate constants and analyze the associated reaction mechanisms.

الخلاصة

تشكل الملوثات العضوية الثابتة (POPs) مشكلة بيئية عالمية بسبب استقرارها ومقاومتها للتحلل الحيوي. توفر تقنيات الأكسدة الكيميائية في الموقع (ISCO) باستخدام الجذور الحرة حلاً لتفكيك هذه الملوثات إلى مواد أقل سمية. بعد إجراء

دراسة أولية حول تطل صبغتي الرودامين B والأزرق البروموثيمولي بواسطة أيون البيرسلفات، ركزنا اهتمامنا على تطل اللون الأصفر البرتقالي، وهو صبغة آزوية يُشتبه في تصنيفها ضمن الملوثات العضوية الثابتة (POP)، وذلك باستخدام البيرسلفات المنشط حرارياً بالإضافة إلى طرق معالجة أخرى. من خلال قياسات BOD/COD ، أكدنا أن هذه الصبغة تنتمي إلى فئة الملوثات العضوية الثابتة. ولأول مرة، قمنا بدراسة العديد من العوامل مثل التركيزات الأولية للبيرسلفات البوتاسيوم وE110، ومصفوفة الماء، والـpH ، ودرجة الحرارة. كما سمحت الدراسات الأولية التي أُجريت في إطار هذه الأطروحة بتحديد الثوابت السريعة وتحليل الآليات التفاعلية المرتبطة بها للمرة الأولى.

BIBLIOGRAPHY
