

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Sciences.

DEPARTEMENT : Chimie.

N° : .....



DOMAINE : Sciences de la matière.

FILIERE : Chimie.

OPTION : Chimie de l'environnement.

Mémoire présenté pour l'obtention du  
diplôme de Master Académique.

Par: Norelhoda AZZOUZ

Intitulé:

**Dégradation du bleu de méthylène par les  
radicaux sulfates**

Soutenu le 23/06/2021 devant le jury composé de:

Dr. Azzedine BENYAHIA

Université de M'sila

Président

Dr. Mokhtar DHEHICHE

Université de M'sila

Rapporteur

Dr. Nadir DEGHEFEL

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2020 /2021



# REMERCIEMENTS

*Nous remercions tout d'abord **Allah** le tout-puissant, pour nos avoir donnée la force et la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*On tient à remercier sincèrement **Dr. M. djehiche**, de m'avoir encadré. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses précieux conseils qui m'ont guidé dans l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.*

*Nos remerciements aux membres de jury, **Azzedine BENYAHIA** et **Nadir DEGHEFEL**, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.*

*Nous remercions, **Dr. MOKRANI Chikh**, le chef de laboratoire pour tous les aides qui facilite les expériences.*

*On veut également remercier **LahmarNedjma**, Pour l'aide précieuse, qu'ils m'ont apporté durant l'élaboration de ce modeste travail.*

*Merci à tous ceux qui m'ont aidé pour achever ce travail.*

**Norelhoda**



## *Dédicaces*

**Avant toute chose, je remercie Dieu tout-puissant de m'avoir donné santé, courage et patience tout au long de mes études.**

**C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras....**

**A ma mère, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui ma apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.**

**A mon père pour son soutien moral pour tout ce qu'il a fait durant mes années d'études que j'honneur ce succès.**

**A mes cher frère :mohamed ,abdo, naser ;somia**

**Je dédie ce travail également**

**A mon cher Nourainsi toute sa famille**

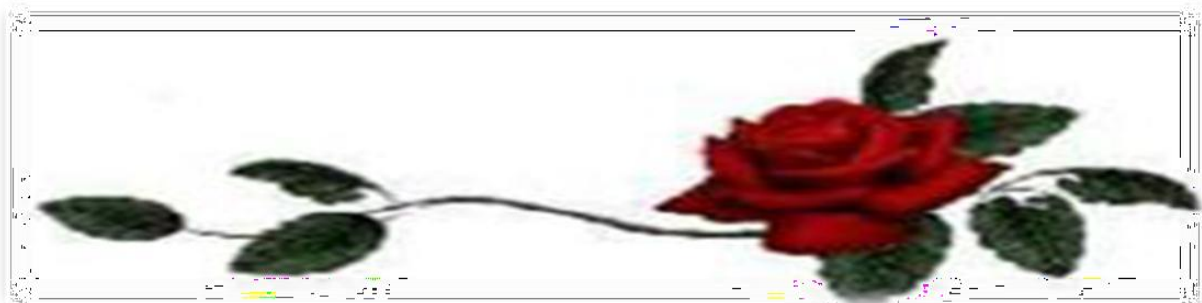
**A mes chères amies (Basma , sarra, dejida ..... )**

**A tous ceux qui me sont chers des deux spécialités Ch-De l'envérenment(2020-2021)**

**A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce modeste mémoire.**

**Que dieu les protège tous.**

**AzzouzNorelhoda**



# Sommaire

## Sommaire

Remerciement.

Dédicace.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste d'abréviation.

Introduction générale . . . . .1

### chapitre I :Généralités sur les colorants

I.1. Historique des colorants.....	4
I.2. Définition.....	4
I.3. Propriétés des colorants.....	5
I.4.Utilisation et application des colorants.....	6
I .5.Classification chimique des colorants.....	6
I.5.1. Les colorants azoïques.....	6
I.5.2. Colorants anthraquinoniques.....	7
I.5.3.Les colorants triphénylméthanes.....	7
I.5.4. Les colorants indigoïdes.....	8
I.5.5. Colorants xanthène.....	8
I.5.6. Les phtalocyanines.....	9
I.5.7. Les colorants nitrés et nitrosés.....	9
I.5.8. lesColorant thiazine .....	10
I.6.Toxicité des colorants .....	10
I.7.Impacts environnementaux des colorants.....	11
I.7.1. Les dangers à court terme.....	11
I.7.1.1. Eutrophisation .....	11
I.7.1.2. Sous-oxygénation.....	11
I.7.1.3. Couleur, turbidité, odeur.....	11
I.7.2. Les dangers à long terme.....	12
I.7.2.1. La persistance.....	12
I.7.2.2. Bioaccumulation.....	12
I.7.2.3. Cancer.....	12
I.7.2.4.Sous-produits de chloration.....	12

## Sommaire

I.8. Le colorant étudié .....	12
I.8.1. Définition.....	12
I.8.2. Présentation.....	13
I.8.3. Propriétés physico-chimiques du BM.....	13
I.8.4. Les dérivés du bleu de méthylène.....	14
I.8.5. Utilisation du bleu de méthylène.....	15
I.8.6. Toxicité du bleu de méthylène.....	15
I.8.7. Conservation.....	15

### Chapitre II : Techniques de traitement des eaux

II. Techniques de traitement des eaux.....	17
II.1. Techniques conventionnelles.....	17
II.1.1. Traitement Biologique.....	17
II.1.2. Traitement physiques.....	17
II.1.2.1. Adsorption sur charbon actif. ....	17
II.1.2.2. Filtration sur membrane. ....	18
II.1.2.3. Coagulation/floculation. ....	18
II.2. Techniques non conventionnelles (Oxydation chimique In-Situ (ISCO)). ....	18
II.2.1. Fonctionnement général de l'oxydation chimique in situ (OCIS).....	18
II.2.2. Conditions d'utilisation. ....	18
II.2.3. Oxydants.....	19
II.2.3.1. Potentiel redox.....	19
II.2.3.2. Oxydation par le peroxyde d'hydrogène. ....	20
II.2.4. Oxydation par l'ion permanganate.....	21
II.2.5. Oxydation par l'ozone.....	21
II.2.6. Oxydation par le persulfate. ....	22
II.2.6.1. Propriétés physiques et chimiques du persulfate.....	23
II.2.6.2. Activation du persulfate et génération du radical $SO_4^{\bullet-}$ . ....	23
II.2.6.3. Propriétés du radical sulfate. ....	24
II.2.6.4. Modes d'action du radical sulfate. ....	24
II.2.6.5. Réactivité du radical sulfate. ....	25
II.2.6.6. Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants. ....	25

### Chapitre III : Partie Expérimentale

## Sommaire

III.1. introduction .....	29
III.2. Techniques d'analyse .....	29
III.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	29
III.2.2. Mesure de pH.....	29
III.2.3. Bain thermostat.....	30
III.2.4. Une balance analytique .....	30
III.2.5. Agitateur magnétique chauffant.....	30
III.3. Matériels .....	30
III.4. Produits chimiques utilisés .....	31
III.5. procédure expérimentale .....	31
III.5.1. Préparation des solution mère de BM à 10mg/l .....	31
III.5.2. Mode opératoire .....	31
<b>Chapitre IV : Résultats expérimentaux et Discussion</b>	
IV. Résultats expérimentaux.....	34
IV. 1.Spectre UV-visible de BM .....	34
IV. 2 : la courbe d'étalonnage .....	34
IV.3. Dégradation de BM en milieu acide.....	35
IV.3.1. Effet de la concentration initiale de BM .....	35
IV.3.2. Effet de la température.....	36
Conclusion générale.....	38
Référence	

## Sommaire

### Liste des tableaux :

Tableau I.1 . Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	5
Tableau I.2 . Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.....	11
Tableau I.3 . Propriétés physico-chimiques du BM.....	14
Tableau II.1 .Potentiels redox de divers oxydants.....	19

### Liste des figures:

Figure I.1. Formule développée d'azobenzène.....	6
Figure I.2. Formule développée d'Anthraquinone.....	7
Figure I.3. Formule développée de la Triphénylméthane.....	7
Figure I.4. Formule développée d'Indigo .....	8
Figure I.5. Formule développée du Xanthène.....	8
Figure I.6. Formule développée de la phtalocyanine.....	9
Figure I.7. Formule développée de 2-Nitrophénol.....	9
Figure I. 8. formule développée de Colorant phénothiazine.....	10
Figure I.9. Structure chimique du bleu de méthylène.....	13
Figure I.10. Formes oxydée et réduite du bleu de méthylène.....	13
Figure II.1. structure moléculaire de persulfate.....	23
Figure III.1. Spectroscopie UV-Visible.....	29
Figure III.2. pH mètre.....	30
Figure III.3. Bain thermostat.....	30
Figure IV.1. Spectre UV-visible de BM à pH=3 et [BM]=10mg/l.....	34
Figure IV.2 :La courbe d'étalonnage de BM dans milieu acide.....	34
Figure IV.3. Effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales. PS= 0 ,1g/l, pH=3 et T=60 ° C.....	35
Figure IV.4. Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de BM à (conditions initiales . [BM]=10 mg/l, [PS]=0 ,1g/l et pH =3).....	36
Figure IV.5 :Equation d'Arrhenius pour la dégradation du BM.....	37

# Sommaire

## Liste des abréviations

ISCO : Oxydation Chimique In-Situ

BM : bleu méthylène

PS : persulfate

PDS : peroxosulfate

HO• : radicaux hydroxyle

SO<sub>4</sub>•- : les radicaux sulfate anion

A : Absorbance.

C : Concentration du BM à l'instant t.

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du BM.

mL : Millilitre

min : Minute

pH : Potentiel d'hydrogène.

T : Température (°C)

t : Temps de dégradation exprimé en min.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

V : Volume de la solution.

ε: Coefficient d'extinction

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).





***Introduction général***

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Introduction générale :

Les colorants sont des polluants constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine[1]. Ces colorants sont présents dans diverses eaux usées tels que les eaux industrielles, agricoles, artisanales ...etc. L'industrie des colorants en particulier dispose un très grand nombre de procédés de fabrication, parfois jusqu'à 1200 préparations présentant les compositions chimiques les plus diverses [2] et qu'ils sont difficilement biodégradables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [3], L'élimination de ces colorants a fait l'objet de nombreuses études afin de protéger l'eau et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Le bleu de méthylène est un colorant azoïque. Il est choisi car il est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie[4] Il est aussi utilisé pour colorer les différentes structures cellulaires, aussi pour colorer et inactiver les espèces microbiennes de façon sélective[5] . Très soluble dans l'eau, stable et absorbé dans UV-visible.

Les procédés d'Oxydation Chimique In-Situ (ISCO), ils ont leur place dans le traitement des effluents. Ces méthodes, elles présentent aussi des avantages et des inconvénients, peuvent être intégrés dans la chaîne de traitement (prétraitement, élimination des micropolluants,...).

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation de BM par le persulfate de potassium, cette dernière sont actuellement les plus couramment utilisés dans l'assainissement des sols et des eaux souterraines contaminés[6] . Certains radicaux activés, tels que les radicaux hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ) et les radicaux sulfate anion ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) peuvent être générés via la décomposition catalysée du persulfate. Ces radicaux ont un potentiel redox élevé pour le transfert d'électrons [7] , et sont capables d'oxyder rapidement divers composés organiques [6] Bien que le PS soit un oxydant très puissant, il réagit relativement lentement avec les contaminants récalcitrants. L'efficacité d'oxydation du persulfate doit être augmentée par l'activation du persulfate, augmentant la vitesse de décomposition du persulfate et la formation de radicaux libres. À ce jour, diverses stratégies, telles que les métaux de transition, la chaleur, les UV et le NaOH, ont été développées pour être utilisées pour l'activation du PS.

la dégradation par le persulfate de potassium est une technique récente et efficace à travers les radicaux qui génère.

Ce manuscrit est réparti sur quatre chapitres : Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les colorants : nous présenterons des généralités sur les colorants, leurs classifications chimiques, leurs effets sur l'environnement ainsi que la toxicité de ces composés et aussi comporte généralités sur BM. Le deuxième chapitre sera réservé pour détailler les techniques de traitement des eaux. Le troisième chapitre présente aux méthodes expérimentales et les techniques

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

d'analyse utilisée dans ce travail. Le quatrième chapitre, sera consacré aux résultats obtenus. Finalement, les principaux résultats obtenus dans ce travail seront synthétisés dans une conclusion générale.

**Chapitre I :**  
**Généralités sur les colorants**

# CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

## I. Les colorants :

### I.1. Historique des colorants :

La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes, séparées par une année très importante : l'année 1856. Pendant la première période, les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : végétal, animal et minéral. Ils étaient nombreux, une trentaine environ [8], dont les noms les plus importants sont :

- \* L'indigo pour les bleus,
- \* La garance, l'orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns,
- \* La gaude, le safran, les grains de perse ou d'Avignon pour les jaunes,
- \* Le campêche pour les noirs.

L'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande Bretagne, le premier colorant synthétique :

La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin[9].

A partir du 17ème siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'à aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création :

Mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc[10].

### I.2. Définition :

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [11, 12].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm)[13].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [12].

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau [I.1]). Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués,

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit <Auxochromes>[14, 15].

**Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.**

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

### I.3. Propriétés des colorants :

- Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures.
- En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores.
- L'absorption sélective d'énergie par les chromophores sont responsables de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion[16].
- Ce sont principalement les doubles liaisons éthyléniques -C=C-, les groupements carbonyles -C=O, et les groupements azoïques -N=N-, La molécule qui les contient devient chromogène.
- Peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupement auxochromes.
- La molécule chromogène n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités[17].

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

### I.4. Utilisation et application des colorants :

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

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

Dans l'imprimerie (encre, papier)[13].

### I.5. Classification chimique des colorants :

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

#### I.5.1. Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de

l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques où pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo[18].

La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation[11].

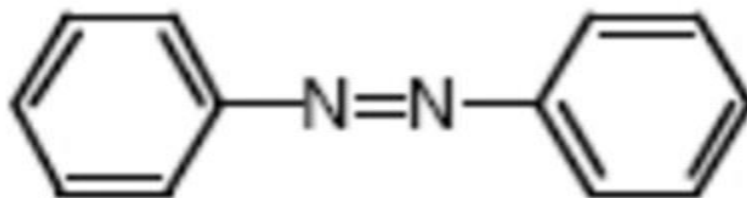


Figure I.1.formule développée d'azobenzène

### I.5.2. Colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques représentent 23% des colorants de synthèse. Le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau qui porte deux fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituant qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus [19, 20].



Figure I.2. formule développée d'anthraquinone

### I.5.3. Les colorants triphénylméthane:

Les triphénylméthane sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [21].

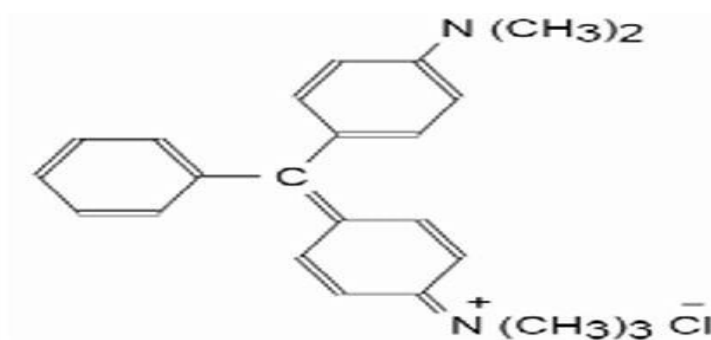


Figure I.3. formule développée de la triphénylméthane

### I.5.4. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [22, 23, 24].

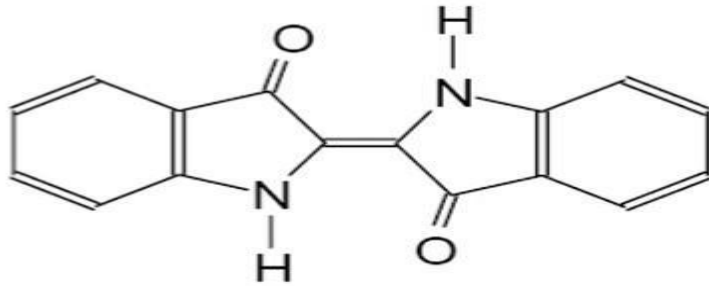


Figure I. 4. formule développée d'indigo

### I.5.5. Colorants xanthène :

Le principal représentant de cette famille de colorant est la fluorescéine, ces colorants sont caractérisés par leur capacité à fluorescer. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [25].

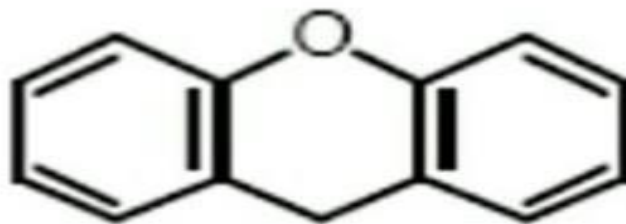


Figure I.5. formule développée du Xanthène

### I.5.6. Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [25].

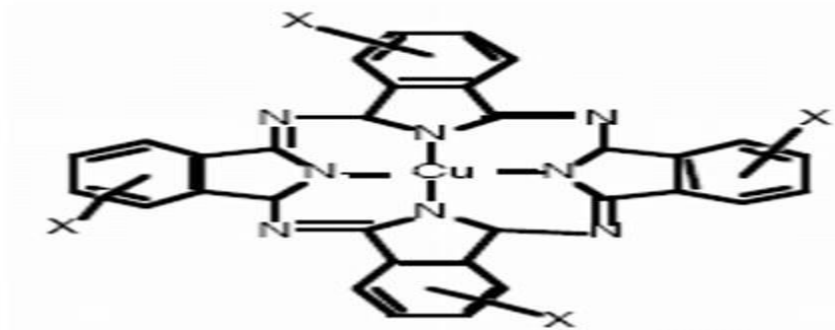


Figure I.6. formule développée de la phtalocyanine

### I.5.7. Les colorants nitrés et nitrosés :

L'ensemble de ces composés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, mais qui continue malgré tout d'être utilisés, principalement du fait de leur prix très modéré. Leur structure moléculaire, très simple, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [26].

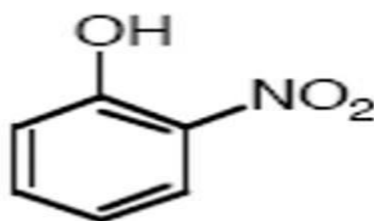
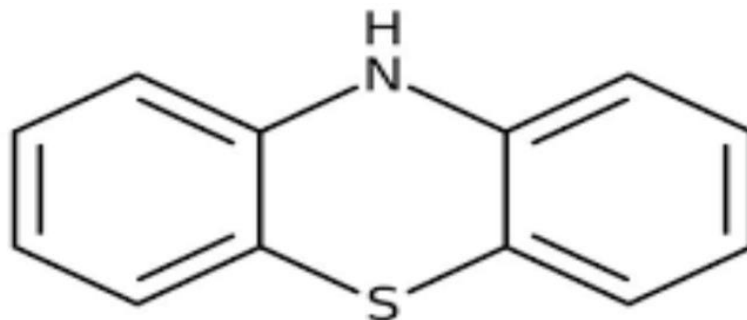


Figure I.7. formule développée de 2- Nitrophenol

### I.5.8. Les phénothiazine :

Les phénothiazines sont des composés hétérocycliques qui ont des activités spécifiques contre des constituants de la membrane plasmique des eucaryotes. Bien que les premières phénothiazines ont été synthétisées à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, la structure de base de la phénothiazine est identique à celle du bleu de méthylène coloré, qui a été préparé pour la première fois comme une tache en 1876 par le chimiste allemand Heinrich Caro comme dérivée d'une phénothiazine existant[27].

. La phénothiazine elle-même consiste en un noyau tricyclique de 2 cycles benzéniques (phéno), reliés par un cycle central contenant un atome de soufre (thio, position 5) et un atome d'azote (azo, position 10) [28].



**FigureI. 8. formule développée de Colorant phénothiazine**

### I.I.6.Toxicité des colorants :

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes pour la santé chez toute forme de vie animale (telle qu'un être humain), végétale et bactérienne s'agissant de la vitalité de l'entité ou d'une de ses parties (foie, rein, poumon, cœur, chez l'animal). La dégradation des colorants conduit à la formation de sous-produits tels que le phénol. Il cause un goût désagréable et un dégagement d'odeur de l'eau potable. Aussi, il constitue un facteur limitant sur différents processus biologiques [29].

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [30].

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau I.2 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale [31].

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

Tableau I.2 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin

Dose orale probablement	mortelle Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15	Super toxique

### I.7.Impacts environnementaux des colorants :

#### I.7.1. Les dangers à court terme :

##### I.7.1.1.Eutrophisation :

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes[32, 33].

##### I.7.1.2. Sous-oxygénation :

.Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [34].

##### I.7.1.3. Couleur, turbidité, odeur:

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [35] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g. L<sup>-1</sup>.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

### I.7.2. Les dangers à long terme :

#### I.7.2.1. La persistance:

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles[36].

. . Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

#### I.7.2.2. Bioaccumulation :

Les colorants, en général, sont considérés comme essentiellement non biodégradables dans des conditions aérobies. Après dispersion, ils se répandent dans le système aquatique principalement par la dispersion de fines particules en suspension. Ces polluants finissent par s'accumuler dans les couches aérobies des sédiments de surface où ils persistent. [37] présentent des valeurs expérimentales sur la bioaccumulation dans les poissons pour 18 colorants monoazoïques

#### I.7.2.3. Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [38]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [39] leuco-dérivé pour les triphénylméthanés .

#### I.7.2.4. Sous-produits de chloration:

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [40] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L-1. ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme[41, 42] .

### I.8. le colorant étude :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène.

#### I.8.1. Définition :

C'est un dérivé de phenothiazine [43] ., de nature cationique [44] , il existe sous forme de poudre verte foncée, a divers états d'hydratation : monohydrate, dihydrate, trihydrate et pentahydrate[45]. , le plus courant c'est le trihydrate [46] . Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [47]..

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

Dans réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due a la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène[48].

### I.8.2.Présentation:

Le bleu de méthylène est un composé organique utilisé dans de nombreux domaine. Il existe sous plusieurs formes : poudre (appelé aussi cristaux) d'un bleu sombre, soluble dans l'eau moins soluble dans l'alcool.

Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleu peu profonde c'est un colorant non toxique. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et aussi comme indicateur.

Formule brute : C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S

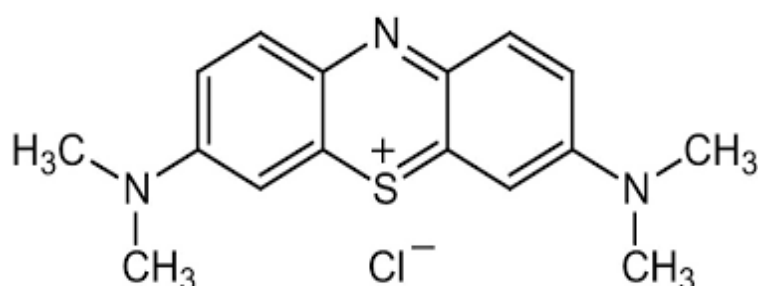


Figure I.9. Structure chimique du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène se présente soit sous sa forme oxydée bleue, notée BM+, soit sous sa forme réduite incolore BMH

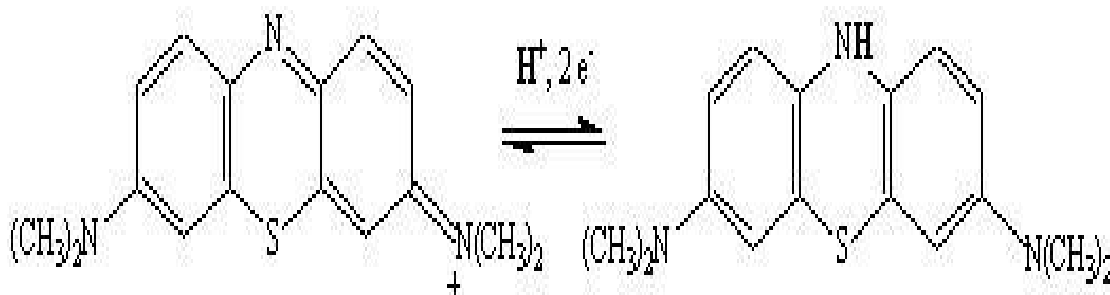


Figure I.10. Formes oxydée et réduite du bleu de méthylène

### I.8.3.Propriétés physico-chimiques du BM :

Le tableau [I.8.3] résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

**Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du BM :**

<b>Domination</b>	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
<b>Famille</b>	Colorants Basiques
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
<b>Appellation chimique (IUPAC)</b>	chlorure 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
<b>Structure</b>	
<b>Masse molaire (mg/l)</b>	319.85
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	664-662
<b>Dimensions (A°)</b>	15 (diamètre)
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	40
<b>pH</b>	5.9
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b>Pka</b>	3,8

### I.8.4. Les dérivés du bleu de méthylène :

Les dérivés du bleu de méthylène sont:

- Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ ,
- violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ ,
- rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S, 2(HCl)$ ,

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

- la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$  [49].

### I.8.5. Utilisation du bleu de méthylène :

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique [50], un antirhumatismal [51].

Coloration du coton, bois, soie et papier [52,53].

- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [54].
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [55].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [54].

### I.8.6. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [56].

***Chapitre II :***

***Techniques de traitement des eaux***

# CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

## II. Techniques de traitement des eaux :

### II.1. Techniques conventionnelles :

Il existe de nombreux procédés de traitement de l'eau qui diffèrent selon l'eau brute qui doit être traité, citons :

#### II.1.1. Traitement Biologique :

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  , l'aluminate de sodium  $NaAlO_2$  , le chlorure ferrique  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  , le sulfate ferreux  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  , le sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ .

Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène[57].

#### II.1.2. Traitement physiques :

Ces techniques de dépollution des eaux usées sont brièvement discutées :

##### II.1.2.1. Adsorption sur charbon actif :

C'est la méthode la plus utilisée dans le traitement des eaux usées, elle est basée sur le contact entre l'effluent et la poudre ou les granules poreux, tels que le charbon actif, l'argile, déchets agricoles et les grignons d'olive. [58] ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides[59].

La capacité de décoloration par adsorption sur charbon actif est maximal pour les colorants cationiques à mordant et les colorants acides, tandis qu'elle est très faible pour les colorants dispersés, directs, réactifs et les pigments[60].

En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [61].

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

### II.1.2.2. filtration sur membrane :

qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés cités ci-dessus, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [62], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [63]. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

### II.1.2.3. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [64].

## II.2. Techniques non conventionnelles (Oxydation chimique In-Situ (ISCO)) :

Sont des procédés de traitement - de l'eau ou bien de l'air - dont le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes. Ces techniques permettent la production d'un oxydant puissant (OH., Cl., SO<sub>4</sub>...) à partir d'un réactif primaire [65].

### II.2.1. Fonctionnement général de l'oxydation chimique in situ (OCIS) :

De façon générale, l'oxydation chimique consiste à injecter un agent oxydant dans un sol contaminé afin de détruire le contaminant organique présent. Lors de la décomposition par oxydation, un composé organique est transformé, par un agent oxydant, en produits finaux ayant généralement ou bien une teneur en oxygène plus grande ou bien une teneur en hydrogène plus petite que le composé d'origine [66]. Les agents oxydants permettent de transformer des produits nocifs (les contaminants) en des produits inoffensifs comme l'eau et le dioxyde de carbone.

### II.2.2. Conditions d'utilisation :

L'oxydation chimique in situ est une méthode de décontamination qui peut être utilisée, autant pour réduire la masse de contaminants dans la zone sous la source que pour traiter le panache de contamination. Ses avantages sont la rapidité des réactions ainsi que la grande variété de contaminants pouvant être oxydés. Cette méthode permet notamment de traiter les sols et aquifères affectés par les contaminants organiques bio-récalcitrants.

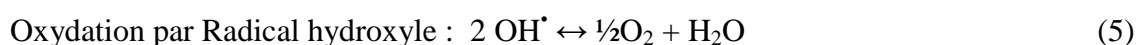
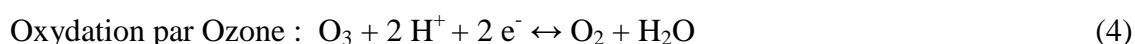
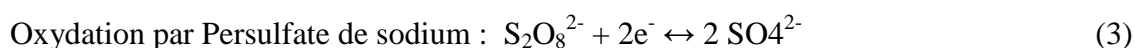
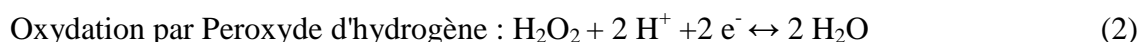
En général, la durée du traitement est très rapide comparativement à d'autres méthodes de traitement telles que les méthodes de biodégradation. La durée peut se mesurer en jours, voire en heures, plutôt qu'en mois ou en années.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

De plus, l'oxydation chimique in situ peut être adaptée aux conditions spécifiques des sites et mise en œuvre avec de l'équipement simple et facilement accessible. Ses inconvénients sont entre autre la manutention d'une grande quantité de produits chimiques dangereux. De plus, il y a un risque potentiel que le procédé produise des effets adverses (ex. acidité, colmatage des pores).

### II.2.3. Oxydants :

On distingue cinq procédés d'oxydation :



Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate de potassium sont les deux oxydants les plus couramment utilisés pour l'oxydation in situ

#### II.2.3.1. Potentiel redox :

Le tableau II.1 présente le potentiel redox de divers oxydants. Le potentiel redox mesure l'aptitude qu'a une substance (oxydant) à accepter un électron provenant d'un donneur d'électron. Plus le potentiel est élevé, plus grande est l'affinité de l'accepteur envers les électrons. En principe, plus le potentiel d'un oxydant est élevé, plus celui-ci est puissant.

**Tableau II.1 : Potentiels redox de divers oxydants**[67].

Oxydant	Potentiel redox E° (V)
Fluor(F2)	3,03
Radical hydroxyle (OH*)	2,70
Radical sulfate (SO4-*)	2,60
Ozone (O3(g))	2,07
Anion persulfate (S2O82-)	2,01
Peroxyde d'hydrogène (H2O2)	1,78
Permanganate (MnO4-)	1,68
Dioxyde de chlore (ClO2)	1,57
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
Chlore (Cl2 (g))	1,36

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

L'anion persulfate possède un potentiel redox plus élevé que le peroxyde d'hydrogène, il est significativement moins efficace que ce dernier, car sa cinétique d'oxydation des contaminants organiques est normalement très lente. Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate, dont les potentiels redox sont inférieurs à celui de l'anion persulfate, sont de meilleurs oxydants, car ils possèdent des cinétiques d'oxydation plus rapides. Cependant, l'anion persulfate peut être activé afin qu'il génère le radical sulfate qui est très réactif et qui réagit très rapidement avec la matière organique.

### II.2.3.2. oxydation par Le peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [68].

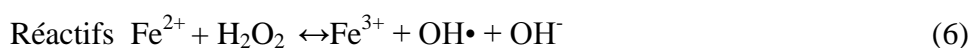
Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

#### a. Le procédé photochimique $H_2O_2$ / UV :

Ce procédé repose sur la rupture homolytique de la liaison O - O de l'eau oxygénée par un rayonnement UV. Cette rupture forme les radicaux  $HO^\bullet$ .

#### b. Procédés de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ( $Fe^{3+}$ ) :

C'est une décomposition de  $H_2O_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques («Fenton» ou «Fenton like»). Elle conduit à la formation des radicaux hydroxyles très



Le rendement optimal de la réaction de Fenton est obtenu à pH acide (pH = 3).

L'activité de fer décroît à pH élevé en raison de la présence des oxo hydroxydes de Fer partiellement inactifs et la formation de précipité hydroxyde ferrique et par conséquent moins de radicaux hydroxyles sont générés [69].

#### c. Le procédé photo-catalytique $TiO_2$ / UV :

Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) est le semi-conducteur le plus approprié pour la photo-catalyse et le plus étudié dans la littérature dans le but de la destruction totale des contaminants organiques.

Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photo catalytique des composés organiques.

En raison non seulement de son activité photo-catalytique élevée, sa non toxicité, sa stabilité chimique et son faible coût mais également de son énergie de bande interdite (anatase, 3,2 eV) et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

De plus le TiO<sub>2</sub> est photo chimiquement très actif dans l'oxydation des polluants organiques ciblés. Il possède un potentiel redox suffisamment positif des trous photo générés de la bande de valence (+ 3,1 eV), ce qui favorise l'oxydation des molécules adsorbées pour produire des radicaux hydroxyles HO•. Il a aussi un potentiel redox suffisamment négatif des électrons de la bande de conduction (- 0,1) permettant la réduction de l'oxygène adsorbé en anion super oxyde(O•<sup>-2</sup>) [70].

### II.2.4. Oxydation par l'ion permanganate :

L'ion permanganate est un oxydant chimique puissant qui donne aux solutions aqueuses une couleur distincte du rose au violet foncé en fonction de la concentration.

L'ion permanganate (KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) est un oxydant de métal de transition avec un potentiel de réduction élevé de 1,68 volts (V) à pH acide et tire son pouvoir oxydant du manganèse sous forme (Mn [VII]). Cet état de valence du manganèse n'est pas favorisé dans les conditions redox de la plupart des milieux aquatiques naturels; ainsi, le permanganate est un oxydant puissant qui acceptera les électrons de nombreux substrats organiques et inorganiques.

Le permanganate réagit principalement par des réactions de transfert direct d'électrons plutôt que par des intermédiaires radicalaires, comme avec d'autres oxydants ISCO. Le nombre d'électrons transférés, ainsi que les mécanismes de réaction qui dominent, dépendent de pH du système. En général, plus d'électrons sont transférés dans des conditions de pH acide comme le montrent les demi-réactions suivantes:



Il a été démontré que le permanganate réagit avec une variété de composés organiques différents. Avec les composés aliphatiques, la réactivité du permanganate est souvent fonction du type de liaison carbone au sein du composé, ainsi que des groupes fonctionnels sur la chaîne aliphatique. Le permanganate est bien connu pour être réactif avec les liaisons alcènes, qui sont des doubles liaisons carboncarbonées et contiennent des électrons.

### II.2.5. Oxydation par l'ozone :

L'oxydation chimique in situ (ISCO) utilisant l'ozone implique l'introduction de ce gaz (O<sub>3</sub>) dans le sous-sol pour dégrader les contaminants organiques préoccupants. L'ozone est l'oxygène tri-moléculaire et un oxydant fort qui est un gaz dans les conditions atmosphériques.

L'ozone peut réagir avec des composés organiques par l'intermédiaire de deux voies de réaction prédominantes: réaction directe entre l'ozone et les composés organiques ou décomposition catalytique pour former des radicaux libres qui peuvent ensuite réagir avec les contaminants organiques.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

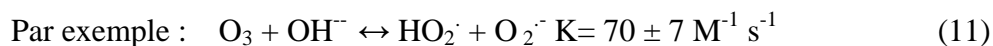
### a. Réactions d'oxydation directe :

L'ozone est connu pour réagir par oxydation directe avec un certain nombre de composés organiques. La réaction directe entraîne l'oxydation et la transformation d'un composé organique sans l'implication d'intermédiaires de radicaux libres.

Deux mécanismes d'oxydation directe communs avec l'ozone comprennent la cyclo-addition d'ozone à une liaison alcène (une double liaison carbone-carbone), et électrophile des hydrocarbures aromatiques.

### b. Réactions radicalaires :

L'ozone peut également se décomposer en radicaux libres, en particulier dans les solutions aqueuses alcalines.



Le recours à l'ozone pour la désinfection de l'eau est relativement cher et ce gaz est très toxique. Il faut donc respecter des règles strictes en matière de sécurité. Pour traiter l'eau de mer par lots, on peut utiliser de l'ozone dont la concentration ne dépasse pas 0,5 mg/l (de façon à minimiser la production de bromate) pendant une durée pouvant aller jusqu'à 10 minutes. Cette opération est réalisée dans un bassin différent de ceux utilisés pour la purification et l'ozone résiduel doit être éliminé de l'eau de mer par aération avant l'utilisation de cette dernière pour éviter tout effet négatif sur les animaux.

### II.2.6. Oxydation par le persulfate :

L'intérêt pour le persulfate a commencé sérieusement au début des années 2000, le fait que le persulfate est un oxydant moins couramment utilisé dans les procédés industriels et le traitement de l'eau que le permanganate, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, on dispose de moins d'informations sur le persulfate. Par conséquent, la chimie des réactions est moins connue.

La chimie de la réaction de persulfate est complexe, y compris les réactions en chaîne radicalaire impliquant des étapes d'initiation, de propagation et de terminaison, le piégeage des radicaux.

Le persulfate (PS) ou le peroxodisulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour l'assainissement in situ, et l'application de (PS) d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) est le premier choix pour le traitement d'oxydation chimique in situ (ISCO). Le PS est moins cher par rapport aux autres oxydants utilisés in situ, mais il est encore plus cher que le peroxyde d'hydrogène pour les applications à grande échelle. L'énergie de dissociation de liaison et la longueur de liaison de PS ont été respectivement déterminées comme étant de  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  et de  $1,497 \text{ \AA}$  [71].

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

### II.2.6.1. Propriétés physiques et chimiques du persulfate de potassium

Le persulfate est un composé qui se caractérise par les propriétés suivantes :

#### 1) Propriétés chimiques :

Formule brute :  $K_2S_2O_8$

Masse molaire :  $270,322 \pm 0,013$  g/mol

#### 2) Propriétés physiques :

Masse molaire : 270,322 g/mol

Température de décomposition :  $\sim 100$  °C

Densité : 2,48

Solubilité : Eau : 47 g/L à 20°C

Aspect : incolore

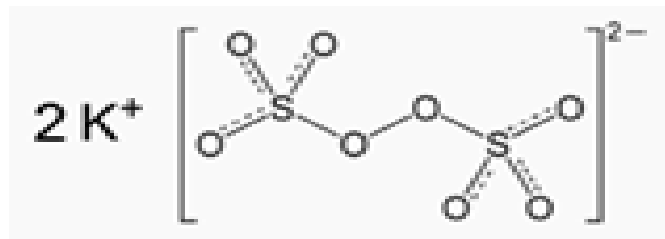


Figure II.1. structure moléculaire de persulfate de potassium.

### II.2.6.2. Activation du persulfate et génération du radical $SO_4^{\cdot -}$ :

Le radical sulfate est généralement produit par activation du persulfate. Les différentes voies d'activation du persulfate sont décrites ci-après.

L'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Toutefois, ce sel est très stable à température ambiante et les réactions avec cet ion sont généralement lentes. Peu de données sont disponibles sur les constantes d'acidité de cet anion. Ce sel est très soluble dans l'eau, toutefois, sa solubilité est difficile à quantifier à cause de l'existence de la réaction d'hydrolyse [72] :



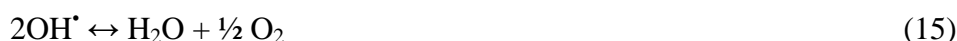
#### a. Activation thermique du persulfate:

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. [73]. proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en Solution aqueuse suivant :



## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

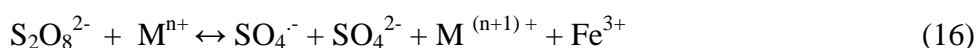
---



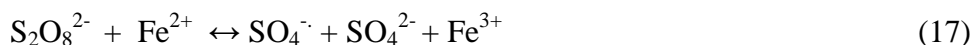
L'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol [74]. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

### b. Activation par les ions métalliques :

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



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



Cependant, il existe des limitations pour l'application du procédé de PS activé par Fe (+II), car la réaction nécessite des conditions acides et l'efficacité a été trop faible. La preuve de ce dernier est que certains des radicaux de sulfate produits réagissent avec l'excès de  $\text{Fe}^{2+}$ , abaissant ainsi la concentration de radicaux de sulfate qui sont disponibles pour dégrader les contaminants dans le système [75].

### c. Activation par photolyse du persulfate :

Il n'a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [76].



Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351nm [77].

#### II.2.6.3. Propriétés du radical sulfate :

Le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques; son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle  $\text{HO}^{\cdot}$ . Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{SO}_4^{\cdot-} / \text{SO}_4^{2-}$  est égale à 2,4 V [78].

#### II.2.6.4. Modes d'action du radical sulfate :

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

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

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

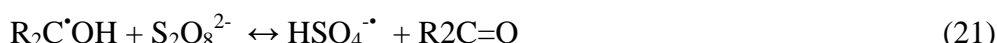
### II.2.6.5. Réactivité du radical sulfate :

#### a. Réactivité avec les composés aromatiques :

Le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , comme  $\text{HO}^{\cdot}$ , réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants. D'après [79] le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

#### b. Réactivité avec les alcools :

[80] proposent un mécanisme en chaîne pour l'oxydation des alcools par les radicaux sulfate :



#### c. Réactivité avec les composés inorganiques :

##### - Les anions :

Le radical sulfate réagit avec les anions le plus souvent par transfert d'un électron ; mais dans certains cas, il est possible que  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  s'additionne sur l'anion.

Le radical sulfate peut être utilisé pour produire des radicaux à partir de nombreux anions inorganiques, notamment  $\text{Cl}^{\cdot}$ . Alors que la réaction de  $\text{HO}^{\cdot}$  et  $\text{Cl}^-$  conduit au radical  $\text{Cl}^{\cdot}$  seulement en milieu acide;  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  permet la formation de ce radical en toutes conditions.

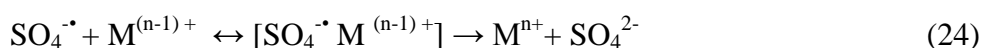


Cette réaction est suivie par la réaction



##### - Les cations métalliques :

D'après [81], la réaction du radical sulfate avec le fer (II) se produit selon un mécanisme de transfert d'électron de sphère externe, indiquant qu'il n'y a pas de formation de  $\text{FeSO}_4^+$ . L'équation générale de réaction du radical sulfate avec un cation métallique est donnée par :



Exemples:



### II.2.6.6. Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants :

Le persulfate de sodium, chauffé ou non, offre de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants.

#### \* Comparaison avec l'ozone et le peroxyde :

Comparé au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone, le persulfate présente trois principaux avantages :

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

---

- le persulfate catalysé par la chaleur produit le radical sulfate qui a un potentiel redox presque aussi élevé que celui du radical hydroxyle produit par le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Cependant, le radical sulfate a une demi-vie plus longue que plus stable que le radical hydroxyle [82].

-le persulfate non catalysé a une durée de vie souterraine significativement plus longue que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [83].

-la grande solubilité du persulfate ainsi que sa stabilité dans des conditions souterraines normales lui permettent d'être amené plus efficacement que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans la zone contaminée afin de réagir avec les contaminants [83].

### \* Comparaison avec le permanganate :

Le persulfate possède certains avantages face au permanganate de sodium ou de potassium :

-le persulfate chauffé est un oxydant doté d'une très grande réactivité et il est capable d'oxyder tous les contaminants organiques. Par contre, le permanganate ne réagit pas avec certains contaminants organiques volatiles (COV) tel le benzène. Ainsi, le persulfate offre l'avantage de réagir aisément avec le benzène et peut donc être utilisé lors d'un déversement d'hydrocarbure [82].

-le persulfate est disponible sous forme d'un sel de sodium qui a une solubilité jusqu'à 560 g/L, Les sels de permanganate de sodium et de potassium atteignent, à 20C, une solubilité de 400 g/L et de 64 g/L respectivement. Le persulfate donc d'injecter dans l'aquifère une charge massique plus élevée que le permanganate [82].

-le persulfate non catalysé peut devenir plus économique que le permanganate lors de la décontamination des sols et aquifères avec une teneur en carbone organique total (COT) élevée. Contrairement au permanganate, le coût de décontamination à l'aide du persulfate est très peu influencé par la demande du sol en oxydant (SOD), car le persulfate non catalysé ne réagit pas facilement avec la matière organique du sol [82].

-les produits obtenus suite à l'oxydation d'un contaminant à l'aide du persulfate sont complètement solubles et n'obstruent pas les pores. Par exemple, l'oxydation du TCE avec du persulfate produit de l'acide chlorhydrique (FICI) soluble dans l'eau, comparativement au permanganate qui produit des oxydes de manganèse insolubles (MnO<sub>2</sub>) qui provoquent une diminution de la conductivité hydraulique. Les deux réactions produisent également du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), Tous les avantages énumérés ci-dessus nous permettent de croire que l'utilisation du persulfate catalysé par la chaleur offre de nombreuses possibilités. Depuis plus d'une cinquantaine d'années, des chercheurs se sont penchés sur la chimie du persulfate ainsi que sur son activation par la chaleur [84], Par contre, parmi la documentation consultée, seulement trois publications [85] portent sur une utilisation du persulfate activé par la chaleur pour le traitement des contaminants dans les sols et les eaux

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX**

---

souterraines, il semble donc nécessaire de poursuivre des recherches en ce sens afin de rendre disponible le plus d'informations possibles.

***Chapitre III :***

***Partie Expérimentale***

## Chapitre III : Partie expérimentale

---

### III.1.introduction :

Dans ce chapitre ,nous exposons les réactifs et le matériel ,ainsi que les méthodes expérimentales et utilisés durant notre étude.

### III.2. Techniques d'analyse :

#### III.2.1. Spectroscopie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-Visible (Figure III.1) est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 800 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de B er-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.



**Figure III.1.** Spectroscopie UV-Visible

#### III.2.2. Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 210) Figure [III.2]

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).Pour ajuster le pH de la solution du bleu de méthylène, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0,1N) ou;
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0 ,1N).

## Chapitre III : Partie expérimentale

---



Figure III.2. pH mètre

### III.2.3. Bain thermostat

Le bain thermostaté est un dispositif fonctionnant selon le principe du bain marie. On chauffe au moyen d'un serpentin un liquide, généralement de l'eau, et on immerge un objet ce liquide, il offre un contrôle précis de la température, [Figure III.3]

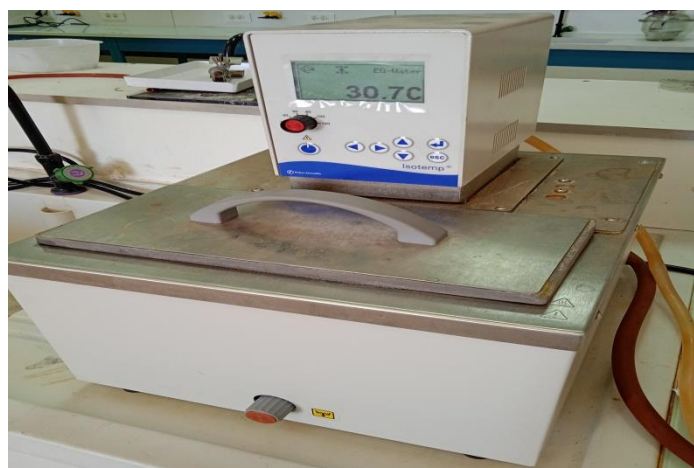


Figure III.3. Bain thermostat.

### III.3. Matériels

- Bêchers.
- Erlenmeyer (250ml).
- fiole jaugée (1000 ml).
- Pipettes graduée ( 10ml ).
- Entonnoirs.
- Tubes à essai.
- Barreaux magnétique.
- Thermomètre.

### III.4. Produits chimiques utilisés :

- Bleu de méthylène
- L'eau distillée.

## Chapitre III : Partie expérimentale

---

- acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- persulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- hydroxyde de sodium (NaOH).

### III.5. procédure expérimentale :

- Nous préparons une solution de BM à la concentration désirée en ajustant son pH par l'ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou NaOH.

- La dégradation du BM s'effectue dans un erlenmeyer de 200 ml (positionné dans le bain thermostaté à la température voulue), dans lequel on ajoute 5 mL de persulfate de concentration connue.

A des moments précis, nous prélevons des échantillons du mélange réactionnel afin de réaliser des mesures d'absorbance du méthylène.

***Chapitre IV :***  
***Résultats et Discussion***



## Chapitre IV : Résultats et Discussion

### IV. Résultats expérimentaux

#### IV.1. Spectre UV-visible de BM :

Le colorant utilisé dans cette étude est le bleu du méthylène (BM), son spectre d'absorption présente deux bandes d'absorption : à 664 nm et à 292 nm Figure IV.1 .

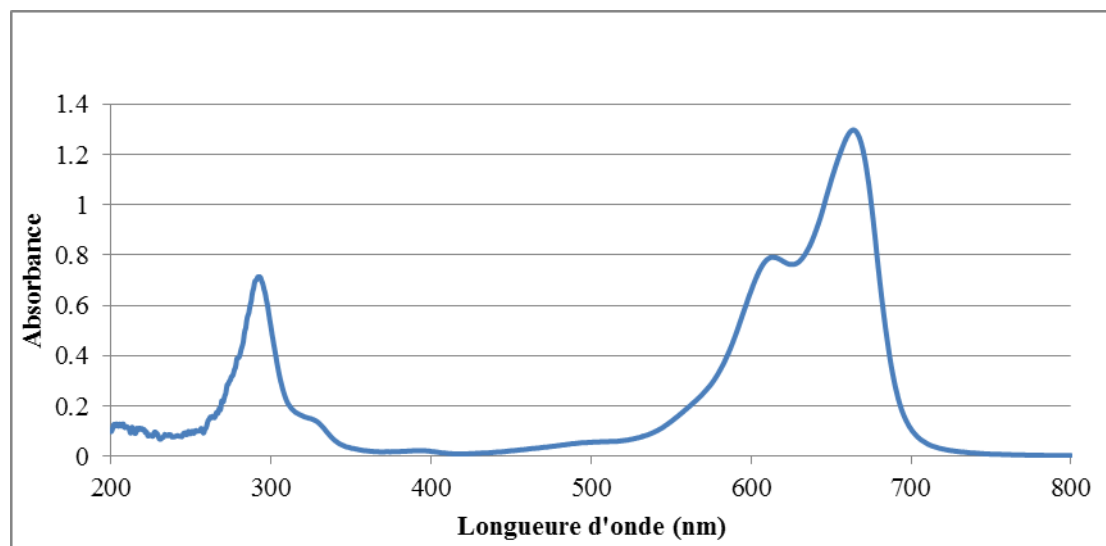


Figure IV.1. Spectre UV-visible de BM à pH=3 et [BM]=10mg/l.

#### IV. 2 : la courbe d'étalonnage :

Une série de solutions standards de BM, de concentration variable de 0 à 10 mg/L ont été préparées à partir d'une solution mère de 10mg/L (0, 1, 2,5, 5, 7.5 et 10 mg/L). La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure IV.2 :

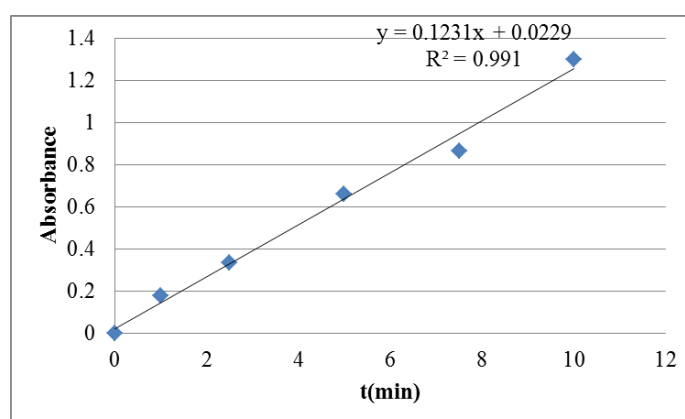


Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage du BM dans à pH=3

La courbe d'étalonnage représentée dans la Figure IV.2 est linéaire, et la pente de la droite permet de calculer un coefficient d'extinction molaire égal à  $0,123 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

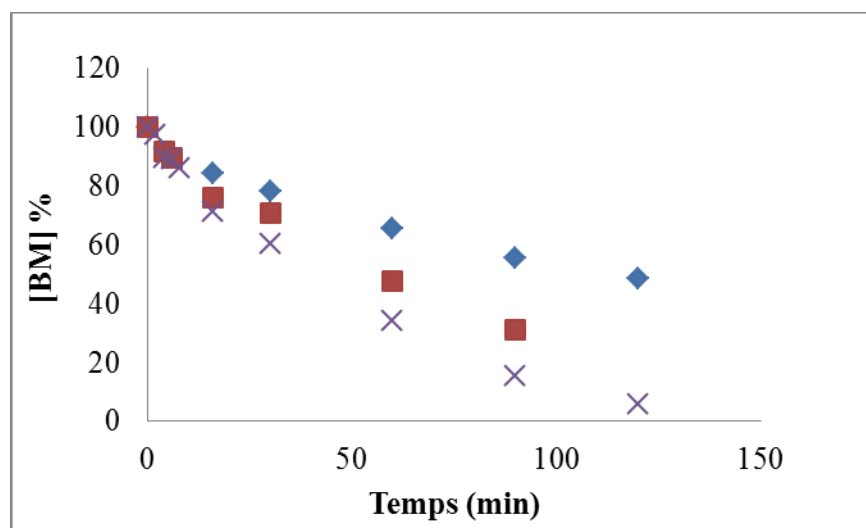
## Chapitre IV : Résultats et Discussion

### IV.3. Dégradation de BM en milieu acide :

La dégradation de BM consiste à mélanger ce dernier avec le persulfate de potassium, tout en maintenant le mélange réactionnel sous un pH égal à  $3 \pm 0.2$ . Dans cette étude nous allons varier quelques paramètres afin de comprendre le mécanisme de cette dégradation et trouver les bonnes conditions de travail :

#### IV.3.1. Effet de la concentration initiale de BM :

Dans ces expériences, la dégradation de BM a été réalisée à différentes concentrations (2,5 . 5 .10 . (mg/l)) en gardant la concentration du persulfate (PS) constante (0,1g/l) et en chauffant à 60 °C. La figure montre la cinétique de disparition de BM à différentes concentrations . Sachons que (BM (%)= $[Ct/C0]*100$ ),  $[C0]$  est la concentration de BM à l'instant 0 et  $[Ct]$  est la concentration de BM à l'instant t voir IV.4 :



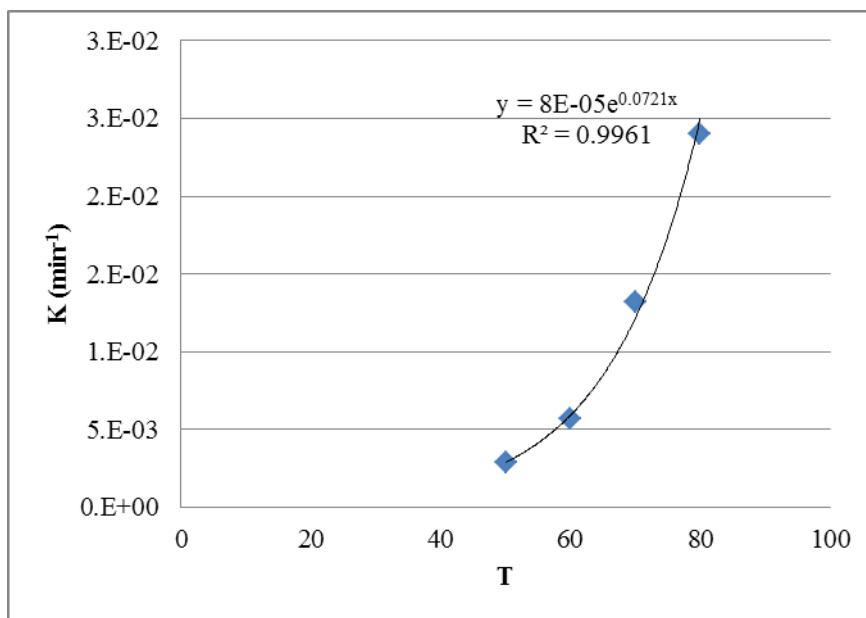
**Figure IV.3.** Effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales. PS= 0,1g/l, pH=3 et T=60 °C

On remarque sur la figure IV.3 que la dégradation de BM est complète sur une période de temps 120 minute pour 2,5 mg/l et des périodes plus longues pour 5 et 10mg/l. Plus la quantité de BM est grande plus la cinétique de dégradation est lente. Ce comportement est normal car la formation du radical sulfate est cinétiquement déterminante et indépendante de la concentration de BM, donc plus on augmente la quantité de BM dans le mélange plus les radicaux sulfates passent plus de temps à dégrader les molécules de BM.

## Chapitre IV : Résultats et Discussion

### IV.3.2. Effet de la température:

L'effet du chauffage sur la décoloration de BM a été étudié à différentes températures (50, 60, 70 et 80°C). Nous avons fixé la concentration de BM à 10 mg/l et la concentration du persulfate à 0.1g/l toute au long de l'expérience Figure IV.4.



**Figure IV.4.** Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de BM  
(conditions initiales : [BM]=10 mg/l, [PS]=0,1g/l et pH =3).

La figure IV.3 montre l'évolution de la constante de vitesse observée ( $k_{obs}$ ) en fonction de la température. Dans ces expériences on aperçoit l'effet positif de l'augmentation du chauffage sur la disparition de BM qui réduit le temps requis pour la décoloration. Car à des températures plus élevées, la décoloration par le persulfate pouvait être accélérée en augmentant le taux de génération du radical  $SO_4\bullet$ .

La dépendance de la température sur les  $k_{obs}$  peut être représentée par l'équation d'Arrhenius comme suit

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Où:

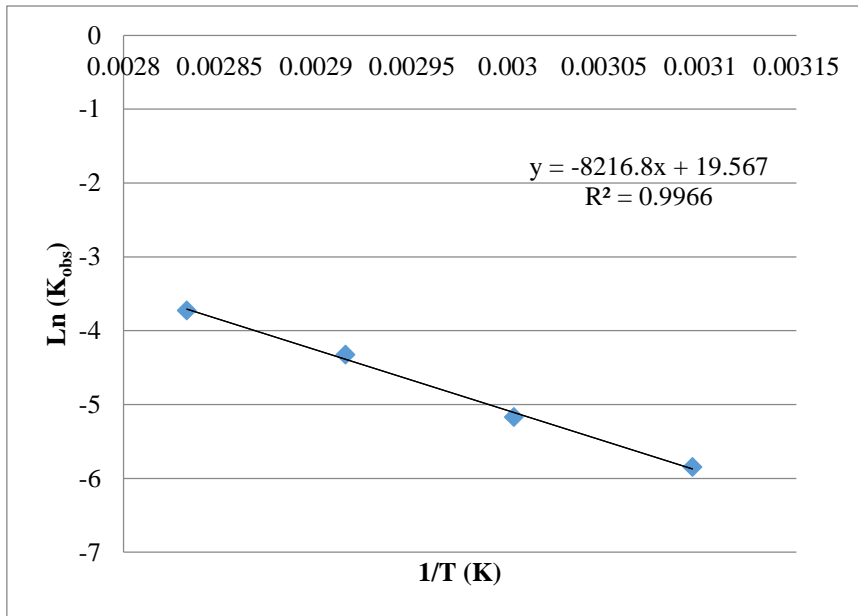
$K_{obs}$  = constante de vitesse apparente de BM min<sup>-1</sup>

A = Facteur pré-exponentiel

$E_a$  = Énergie d'activation (kJ/mol)

R = Constante des gaz (J/mol.K)

## Chapitre IV : Résultats et Discussion



**Figure IV.5** :Equation d'Arrhenius pour la dégradation du BM

**Conclusion générale :**

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre sa dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore.

L'objectif de notre travail, consiste à la dégradation de BM ,par persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ .

D'après les résultats obtenus on remarque que la dégradation par le persulfate de potassium peut être employée efficacement pour l'élimination de BM.

Enfin on a constaté que la vitesse de dégradation de BM dépend de la concentration initiale de BM et La variation de la température de solution.

## REFERENCE

---

### Référence :

- [1] BALITI, ASNAOUI & ABOUARNADASSE, 2014 BALITI, J., ASNAOUI, A., & ABOUARNADASSE, S. (2014)
- [2] FRESENIUS, SCHNEIDER, BÖHNKE & PÖPPINGHAUS, 1990 FRESENIUS, W., SCHNEIDER, W., BÖHNKE, B., & PÖPPINGHAUS, K. (1990). Technologie des eaux résiduaires: Production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires. Springer Berlin Heidelberg.
- [3] (BALITI, ASNAOUI & ABOUARNADASSE, 2014)
- [4] KARIM, MOUNIR, HACHKAR, BAKASSE & YAACOUBI, 2010 KARIM, A., MOUNIR, B., HACHKAR, M., BAKASSE, M., & YAACOUBI, A. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. (T. e.-E. Université du Québec - INRS-Eau, Éd.) Revue des sciences de l'eau , 23 (4), 375–388.
- [5] OZ, LORKE, HASAN & PETROIANU, 2011
- [6] Lee K., Kim M. S., Lee C., 2016, Oxidative treatment of waste activated sludge by different activated persulfate systems for enhancing sludge dewater ability, Sustainable Environment Research, 26, 177-183..
- [7] (Zhao et al., 2020) Zhao Y., Huang B., Jiang J., Xia W., Li G., Fan N., Jin R., 2020, Polyphenol-metal network derived nanocomposite to catalyze peroxy monosulfate decomposition for dye degradation, Chemosphere, 244, 125577,
- [8] B. Maba (2014), dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé « Fenton » en utilisant la latérite, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44 p.
- [9] S.A. Kabore (2015), Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50 p.
- [10] M.R.Christie: Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC (2007)
- [11] Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere. 15, 4 (1986) 479-491
- [12] ZawlotzkiGuivarch E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, septembre (2004).
- [13] Defosse R., Colorants et pigments, Techniques d'ingénieur A 3233 P :2-3

## REFERENCE

---

- [14] Miocque M., CombetFarnoux C., Moskowitz H., Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2ème édition Masson, PARIS, (1982), p : 211-222
- [15] Winnacker K., Kucheler L., Chimie organique, 3eme partie, Edition Eyrolles, Paris, (1968), p: 5-17
- [16] Charpentier, A., La lumière et les couleurs au point de vue physiologique. Baillière: 1888.
- [17]. Boumaza, S. Optimisation et modélisation de la fabrication du charbon actif application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse. 2011.
- [18] Chakraborty, J.N., 20 Dyeing with natural dyes, in Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles. 2014, Wood head Publishing India: p. 233-261.]
- [19] T. Lazar, Color chemistry: Synthesis properties and applications of organic dyes and pigments, 3rd revised edition, Color Res. Appl. 30 (2005) 313–314, Doi :<http://dx.doi.org/10.1002/col.20132>.
- [20] H. Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, Weinheim, New York, 2003. ...).
- [21] Chavan, R.B., 16 Environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing. 2011, Wood head Publishing: p. 515-561
- [22] M. Stolte, M. Vieth, ActaEndosc. 31 (2) (2001) 125–130.
- [23] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [24] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142
- [25] SamihaHammami , Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat ,Université Paris-Est et Tunis El Manar Elodie (2008)-
- [26] AbdelhadiBentouami, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées, thèse de doctorat, Université des science et de la technologie, ORAN (2007)
- [27]. G.Spengler, A.Csonka, J.Molnar, L.Amaral, The Anticancer Activity of the Old Neuroleptic Phenothiazine-type Drug Thioridazine, Anticancer Research. 36(11), 5701-5706 (2016).
- [28]. Z.Almi, Thèse de doctorat , Etude qualitative et quantitative des relations structures activités dans des hétérocycles à intérêt pharmaceutique, université Biskra, (2015).
- [29] Ioannidou, O., and A. Zabaniotou. 2007. "Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon production—A Review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (9): 1966–2005. doi:10.1016/j.rser.2006.03.013.
- [30] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987

## REFERENCE

---

- [31] Trabelsi, H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, université de Monastir Tunisie (2014).].
- [32] Anliker, R, Moser, P. 1987, The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 13, 43-52
- [33] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002, From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, 28, 29-33.
- [34] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994
- [35] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38-41
- [36] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford: AdenPress, 1995
- [37] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges*. Th : Chime: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193
- [38] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405- 414
- [39] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research* (506/507) (2002) 55-63
- [40] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999)
- [41] Santé Canada, *Sous produits de désinfection (SPCD)*, Groupe de travail sur les SPCD ,Novembre (1999).
- [42] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, *rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada*, 19 (1998) p. 3
- [43] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697
- [44] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224
- [45] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of méthylène blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [46] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [47] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [48] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670

## REFERENCE

---

- [49] T. M. Wilson, American Journal of Physiology, 19 (1907) 647-670.
- [50] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, methylene blue using a, Journal of Hazardous Materials, B 84 (2001) 57-71.
- [51] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. (2006) << Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue >>, Thieme.
- [52] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials, 177 (2010) 70–80.
- [53] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman; << Adsorptive removal of methylene blue by tea waste >>, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 53–60.
- [54] V. S. ukumar, A. Ramalingam, Journal of Quantum Information Science, 1 (2011) 69-72.
- [55] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstigneev, Acta Part, A 64 (2006) 693–697.
- [56] Melle Fatima Zahra SAIDI. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen - ) ; 2013 ; p11
- [57] CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., SRIJARANAI S., (1994). Adsorption of model pollutants onto TiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water, Aquatic and surface photochemistry, CRC Press, Vol 2, p17-18.
- [58] L. Pereira, M. Alves, Dyes: Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Chapter 4, Springer Science Business Media B.V. (2012) 111-162.
- [59] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21 (1987) 375-377.
- [60] Carmen, S. Daniela, Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. Tomasz Puzyn, (2012) 55-87.
- [61] A. R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, Colloid and interface science 293 (2006) 303-311.
- [62] (Groves et Buckley, 1980 ; Calabro et al., 1990).
- [63] (Van Der Bruggen et al., 2003)
- [64] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116 (2000) 352-358.
- [65] S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau, techniques de l'ingénieur, 2010).

## REFERENCE

---

- [66] Suthersan, S. 1997. Remediation engineering: design concepts Lewis, Boca Raton, FL. 384 p
- [67] MM. C.J, Liang. C. J. Bruell, M.C. Marley et K..L. Sperry, Thermally active persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and I, I. I trichloroethane (TC.4) in aqueous Systems and soil slurie. p. 21
- [68] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122
- [69] Fida, H.; Zhang, G.; Guo, S.; Naeem, A., Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. Journal of Colloid and Interface Science 2017, 490, 859-868
- [70] Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A., Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2002, 77 (1), 102-116
- [71] Huie et coll., 1989 ; Herrmann., 2007].
- [72] Gall J.F. Church G.L et Brown R.L. (1943). 645-649.7]
- [73] Bartlett P.D et Cotman J.D. Journal of the American Chemical Society, 71 (1949) 1419-1422.
- [74] Kolthoff I.M et Miller I.K. Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 3055-3059
- [75] Degradation of bisphenol A using electrochemical assistant Fe(II)-activated peroxydisulfate process Chun-wei Yang, Water Science and Engineering 2015, 8(2): 139e144.
- [76] Tsao M.S et Wilmarth W.K. Journal of Physical Chemistry 63 (1959) 346-353
- [77] Huie R. E., Clifton C. L et Neta P. Radiation Physics and Chemistry 38 (1991b) 477-481
- [78] Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. New Journal of Chemistry, 2009. 33(5): p. 1148.
- [79] Neta P., Madhavan V., Zemel H et Fessenden R.W. Journal of the American Chemical
- [80] Levey G et Hart E. J. Journal of Physical Chemistry 79 (1975) 1642-1646
- [81] Buxton G.V et Salmon G.A. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism 28 (2003) 257-297
- [82] Brown, 2003;
- [83] Huang et al. 2002
- [84] Kolthoff et Miller, 1951; Flouse, 1962
- [85] Huang et al. 2002 ; Lianget al, 2003 ; Huang et al. 2005.

## REFERENCE

---

## REFERENCE

### Résumé :

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre sa dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore.

L'oxydation chimique in situ (ISCO) est une technologie d'assainissement qui utilise des oxydants (par exemple permanganate, peroxyde d'hydrogène, persulfate et ozone) pour obtenir la destruction des contaminants.

L'objectif de ce travail est l'élimination de BM, via des espèce radicalaires, générés par l'activation thermique du persulfate. nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres (température et les concentrations initiales des BM).

Nous avons conclu que l'efficacité de dégradation augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la concentration de BM

Motsclés : BM, dégradation, ISCO, persulfate.

### المخلص :

لوث البيئة هو أحد التحديات الـرئـيسـية الـتي تـواجه الـبـشريـة الـيـوم. تـعـتـبر الـأـصـد باغ عاملا رئـيسـيا فـي هـذا الـتلوث الـذي يـسـبـب تـدهـور واخـتـفاء الـحـياة الـحـيـوانـية والـنـبـاتـية. الـأكـسـدة الـكـيـمـيـائـية فـي الـمـوقـع هـي الـهـيـدروجن بيـرسـلـفـات تـقـنـية مـعـالـجـة تـسـتـخـدم الـمـؤكـسـدات (عـلى سـبـيل الـمـثـال بـرمـنـغنـات . بيـروكـسـيد لأوزون) لـتـدمـير الـمـلـوثـات. الـهـدف من هـذا الـعـمـل هـو إزـالـة صـبـغـة أزرق الـميـثـيلين عن طـريق الـأزواع الـجـنـرية لـنـاتـجـة عن الـتـنـشـيط الـحـراري لـلـبـرسـلـفـات وقـد درـسـنا تـأثـير عـدة عـوامل (حـرارة تـركـيز أولـي لأزرق يـزادـة درجـة الـحـرارة وتـقل مع زيـادة تـركـيز أزرق الـميـثـيلين). تـوصـلنا الـى أن كـفاءة الـتحـلل تـزداد مع الـميـثـيلين كـمات مـفتـاحـيه. أزرق الـميـثـيلين تـفـكـيك أكـسـدة كـيـمـيـائـية فـي الـمـوقـع كـبـريـتات

### Abstract :

Environmental pollution is one of the major challenges facing humanity today. The dyes constitute a major factor of this pollution which causes its degradation and the disappearance of the life of fauna and flora. In situ chemical oxidation (ISCO) is a remediation technology that uses oxidants (eg permanganate, hydrogen peroxide, persulfate and ozone) to achieve the destruction of contaminants. The objective of this work is the elimination of BM, via radical species, generated by the thermal activation of persulfate. we studied the influence of several parameters (temperature and initial BM concentrations). We concluded that the degradation efficiency increases with increasing temperature and decreases with increasing BM concentration.

Key Word: BM, dégradation, ISCO, persulfate