

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

FACULTE : des sciences.

DEPARTEMENT : De 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: Hakima HARZI et Zineb GHEZAL.

Intitulé:

**Dégradation de Rhodamine B par le  
persulfate de potassium**

Soutenu le 16/07/2019 devant le jury composé de:

Mr. Smail TERCHI

Université de M'sila

Président

Mr. Mokhtar DHEHICHE

Université de M'sila

Rapporteur

Mr. Abderezak GUEMMECHE

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

The background of the page is decorated with several large, soft pink flowers, likely peonies, arranged in a circular pattern around the central text. The flowers have multiple layers of petals and a delicate, pastel color. The central text is enclosed in a white rectangular frame with a thin border.

## **REMERCIEMENT**

*Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.*

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Monsieur DJEHICHE Mokhtar qui nous encadrés et orientée, nous le remercions pour touses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université MOHAMMED BOUDIAF (M'SILA) pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **DÉDICACE**

*Je dédie ce travail ;*

*A ma chère mère "AICHA" ; « Tu m'as donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.*

*EN témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'a toujours entourée ».*

*A mon cher père "ELHACHEMI", « L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.*

*Aucun dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie ».*

*A mes cher frères "DJAMEL, MASSEUD, SALIM, AMEUR, A-ELHADI, NOURIE, A-ALRAHMEN et mes chères sœurs "AMANI, SIHAM"; « Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé, et de réussite ».*

*A mes fleurs de mon cœur*

*"WASSIM, AMINE, ADAM, RIMASSE, DOUAA"*

*A mon chère amie et mon binôme ZINEB ; « Chez qui m'a supporté et chez qui j'ai trouvée, je te dédie ce travail pour ta fidélité et ton soutien ».*

*A Mes adorables amis HANAN, NOUR, KHOLOUD, NEDJMA, NASSIM, INSAF, MARIA ; « Je te dédie ce travail pour ton support et ton aide ».*

*A tous mes amies ; « avec lesquelles j'ai partagée des moments les plus agréables ».*

*A tous ceux qui sont chères, proches de mon cœur, et à tous ceux qui m'aiment et qui voulut partager ma joie*

**HAKIMA .H**



**DÉDICACE**

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mon cher père*

*A ma très chère mère*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes  
sentiments et la reconnaissance que je vous porte.*

*A mes très chers frères MOUHAMMED et IBRAHIM EL*

*KALIL et BILAL ANES*

*Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi*

*A mes très chères sœurs AICHA et MADJDA*

*Que le bon dieu vous protège*

*A ma binôme HAKIMA et sa famille*

*A tous mes cousins*

*A mes chères copines MARIA, INSAF, SARRA*

*A tous ceux qui me sont chers.*



**ZINEB .G**

## Sommaire

Remerciement.

Dédicace.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste d'abréviation.

Introduction..... 1

### CHAPITRE I: Les colorants

I. Les colorants..... 2

I.1. Généralités sur les colorants..... 2

I.2. Définition des colorants :..... 2

I.3. Classification des colorants..... 3

I.3.1. Classification chimique..... 3

I.3.1.a. Les colorants azoïques:..... 3

I.3.1.b. Les colorants anthraquinoniques..... 4

I.3.1.c. Les colorants indigoïdes..... 4

I.3.1.d. Les colorants Xanthènes..... 4

I.3.1.e. Les phtalocyanines..... 5

I.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés..... 5

I.3.1.g. Les colorants triphénylméthanes..... 5

I. 4. Impacts environnementaux..... 6

I.5. Toxicité des colorants :..... 6

I.6. Législation sur l'environnement..... 7

I.7. la molécule étudiée Rhodamine B..... 7

I.7.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B » ...:..... 7

I.7.2. Utilisation..... 8

I.7.3. Toxicité..... 8

### CHAPITRE II: Procédés de traitement

II. Procédés de traitement des colorants.....	11
II.1. Les méthodes physiques.....	11
II.1.1. Adsorption sur charbon actif.....	11
II.1.2. Filtration membranaire.....	11
II.1.3. Coagulation-floculation.....	11
II.2. Les méthodes chimiques.....	11
II.2.1. Les procédés d'oxydation avancée « POA s ».....	11
II.2.2. Procédés de Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> ).....	12
II.3. La Photocatalyse.....	12
II.3.1. Principe de la photocatalyse.....	12
II.3.2. Le dioxyde de titane.....	13
II.4. Oxydation par le persulfate.....	14
II.4.1. Propriétés physiques et chimiques du persulfate.....	14
II.4.2. Activation du persulfate et génération du radical SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> .....	14
II.4.2.a. Activation thermique du persulfate.....	15
II.4.2.b. Activation par photolyse du persulfate.....	15
II.4.2.c. Activation par les ions métalliques.....	15
II.4.2.b. Activation par photolyse du persulfate.....	16
II.4.2.c. Activation par les ions métalliques.....	16

### **CHAPITRE III: Matériels et méthodes**

III. Matériels et méthodes.....	19
III.1. Matériels.....	19
III.1.2. Techniques d'analyse.....	19
III.1.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	19
II.1.2.2. Le spectrophotomètre Visible.....	20
III.1.2.3. pH mètre.....	20
III.1.2.4. Bain thermostaté.....	21
III.1.3. Produits.....	21
III.3. Les méthodes.....	23

III.3.1. Préparation de la solution mère.....	23
III.3.2. Réalisation des courbes d'étalonnage .....	24
III.3.3. Méthode de dégradation de Rhodamine B .....	24

#### **CHAPITRE IV: Résultats et Discussion**

IV. Résultats expérimentaux .....	26
IV.1. Spectre d'absorption de Rhodamine B.....	26
IV.2. Effet du pH sur le spectre d'absorption de Rhodamine B.....	26
IV.3. Droite d'étalonnage et coefficient d'extinction molaire .....	27
IV.4. Dégradation de Rhodamine B en milieu acide .....	28
IV.4.1. Effet de la concentration initiale de Rhodamine B .....	28
IV.4.2. Effet du persulfate sur la Rhodamine B sans chauffage.....	29
IV.4.3. Effet de la concentration initiale du persulfate (PS) .....	29
IV.4.4. Effet de la température.....	30
IV.4.5. Effet de chlorure de potassium sur la dégradation de Rhodamine B .....	31
IV.4.6. Effet des métaux sur la dégradation de Rhodamine B.....	31
IV.4. Dégradation de Rhodamine B en milieu basique .....	32
VI.5. Efficacité d'élimination entre le milieu acide et le milieu basique.....	34
VI.6. Constantes de vitesse de réaction.....	34
<b>Conclusion.....</b>	<b>36</b>

#### **Référence.**

:

## Liste des tableaux:

<b>Tableau I.1.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par croissante.....	3
<b>Tableau I.2.</b> Les Principales classent de toxicité, Échelle de Gosselin.....	7
<b>Tableau I.3.</b> Caractéristiques physicochimiques de la Rhodamine.....	9
<b>Tableau II.1.</b> Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	12
<b>Tableau III.1.</b> Les produits utilisé dans l'expérience.....	22

## LISTE DES FIGURES:

<b>Figure I.1.</b> Formule développée d'azobenzène.....	3
<b>Figure I.2.</b> Formule développée d'Anthraquinone.....	4
<b>Figure I.3.</b> Formule développée d'Indigo.....	4
<b>Figure I.4.</b> Formule développée du Xanthène.....	5
<b>Figure I.5.</b> Formule développée de la phtalocyanine.....	5
<b>Figure I.6.</b> Formule développée de 2-Nitrophénol.....	5
<b>Figure I.7.</b> Formule développée de la Triphénylméthane.....	6
<b>Figure I.8.</b> Structure moléculaire de la Rhodamine B.....	8
<b>Figure II.1.</b> structure moléculaire de persulfate.....	14
<b>Figure III.1.</b> Spectroscopie UV-Visible.....	19
<b>Figure III.2.</b> Le spectrophotomètre Visible.....	20
<b>Figure III.3.</b> PH mètre.....	21
<b>Figure III.4.</b> bain thermostaté.....	22
<b>Figure III.5.</b> balance.....	22
<b>Figure III.6.</b> erlenmeyer.....	22
<b>Figure III.7.</b> les tubes.....	22
<b>Figure III.8.</b> solution mère.....	24
<b>Figure IV.1.</b> Spectre UV-visible de Rhodamine B à pH=7 et [Rh]=5mg/l.....	26
<b>Figure IV.2.</b> Effet du pH sur le spectre d'absorption de Rhodamine B.....	26
<b>Figure IV.3.</b> Droite d'étalonnage de Rhodamine B à 554 nm et [Rh] = 0,5, 1, 2, et 5mg/l a) pH=3, b) pH=7 et c) pH=10.....	27
<b>Figure IV.4.</b> Effet de la concentration initiale de Rhodamine B sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales. PS= 1g/l, pH=3 et T=50 ° C).....	28
<b>Figure IV.5.</b> Effet du persulfate sur la Rhodamine B sans chauffage ([Rh]= 5mg/l et pH=3)...	29

<b>Figure IV.6.</b> Effet de la concentration initiale de persulfate de potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales . [Rh]=5 mg/l, pH =3, et température, 50 °C).....	30
<b>Figure IV.7.</b> Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales . [Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/let pH =3).....	30
<b>Figure IV.8.</b> Effet de chlorure de potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B(les conditions initiales.[Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/l et T=50°C).....	31
<b>Figure IV.9.</b> Effet des métaux ( $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}$ ) sur la dégradation de Rhodamine B.....	32
<b>Figure IV.10.</b> Effet de la concentration initiale de persulfate sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, pH =10, et température, 50° C).....	32
<b>Figure IV.11.</b> Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/l et pH =10).....	33
<b>Figure IV.12.</b> Effet de la concentration initiale de Rhodamine B sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales. [Rh]=5mg/l, pH =10 et température, 50 ° C).....	33
<b>Figure IV.13.</b> Effet de chlorure potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/l, pH=10).....	33
<b>Figure IV.14.</b> Efficacité d'élimination entre le milieu acide et le milieu basique (conditions initiales. [Rh]=5mg/l et T=50°C).....	34
<b>Figure IV.15.</b> Détermination des constantes de vitesse apparues $k_{app}$ à pH=3.....	35
<b>Figure IV.16.</b> Détermination de la constante de vitesse Rhodamine B + persulfate à pH=3.....	35
<b>Figure IV.17.</b> Détermination de la constante de vitesse Rhodamine B + persulfate à pH=10... ..	36

## Liste des abréviations

**A** : Absorbance.

**C** : Concentration du RhB à l'instant t.

**C0** : Concentration initiale du RhB.

**CI** : Color index

**E°** : Potentiel standard

**EH** : Électrode Standard à Hydrogène

**mL** : Millilitre

**mn** : Minute

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

**POA** : Procédé d'Oxydation Avancée

**T** : Température (°C)

**t** : Temps de dégradation exprimé en mn.

**UV** : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible.

**V** : Volume de la solution.

**ε**: Coefficient d'extinction molaire.

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

**RhB** : Rhodamine B.

# **Introduction générale**

## **Introduction :**

L'industrie est considérée comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, elle génère diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable des effluents chargés en colorants très toxiques et non biodégradables. Actuellement, Le traitement de ces eaux est devenu un problème majeur, qui se pose à l'échelle mondiale. Le remède réside dans un traitement préalable des rejets industriels avant de les débarquer dans la nature [1].

Les colorants parmi les polluants les plus dangereux. Ils sont utilisés dans des nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, en particulier dans les industries textiles. Les molécules de ces colorants, sont difficilement biodégradables, difficiles à dégrader par les méthodes classiques [2] On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] parmi ces colorants la Rhodamine B. La Rhodamine b, souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, suspecté d'être cancérigène. La dégradation et l'élimination de cette molécule est une obligation pour conserver notre environnement.

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation de Rhodamine B par le persulfate de potassium, cette dernière 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 classification, leurs effets sur l'environnement ainsi que la toxicité de ces composés. Le deuxième chapitre sera réservé pour détailler les techniques de traitement des colorants. Le troisième chapitre est consacré, ensuite, aux méthodes expérimentales et les techniques 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**

## **Les colorants**

## I. Les colorants :

### I.1. Généralités sur les colorants:

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, 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 textiles sur les quels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [4].

### I.2. Définition des colorants :

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements, tels que :  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C=N$ ,  $-N=N$ ,  $-N=O$ ,  $-NO_2$ , les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes .Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes . Les auxochromes sont essentiellement les groupes  $-NR_2$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-SO_3H$  et  $-COOH$  et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions s'impliquât des électrons qui sont responsables de leurs effets. Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [5].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par croissante.

Groups chromophores	Groups auxochromes
Azo ( $-N=N-$ )	Amino ( $-NH_2$ )
Nitroso ( $-NO$ ou $-N-OH$ )	Méthylamino ( $-NHCH_3$ )
Carbonyl ( $=C=O$ )	Diméthylamino ( $-N(CH_3)_2$ )
Vinyl ( $-C=C-$ )	Hydroxyl ( $-HO$ )
Nitro ( $-NO_2$ ou $=NO-OH$ )	Alkoxy ( $-OR$ )
Sulfure ( $>C=S$ )	Groupes donneurs

### I.3. Classification des colorants:

Les classifications les plus couramment rencontrées dans les industries textiles, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matières plastiques, etc....) [6].

#### I.3.1. Classification chimique:

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

##### I.3.1.a. 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'azo benzène (Figure I.1), sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo .

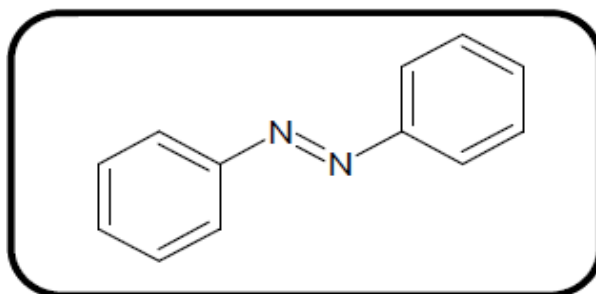
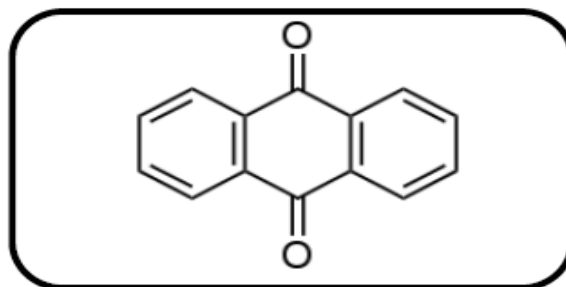


Figure I.1. Formule développée d'azobenzène.

**I.3.1.b. Les colorants anthraquinoniques:**

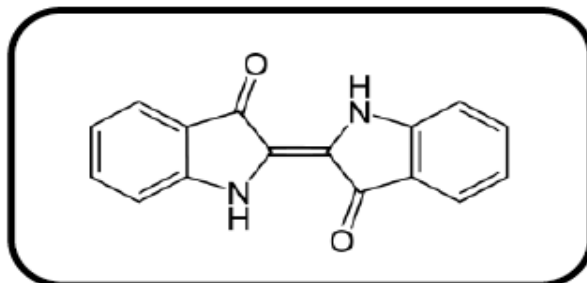
Leurs formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Figure I.2).



**Figure I.2.** Formule développée d'Anthraquinone.

**I.3.1.c. Les colorants indigoïdes:**

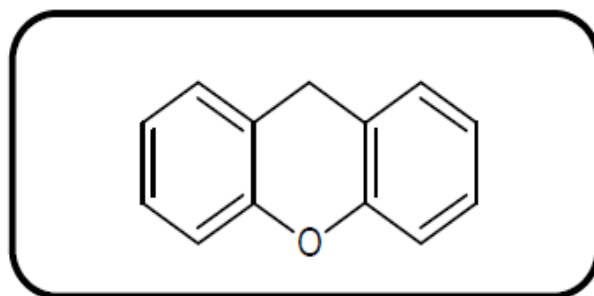
Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent (Figure I.3). Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



**Figure I.3.** Formule développée d'Indigo.

**I.3.1.d. Les colorants Xanthènes:**

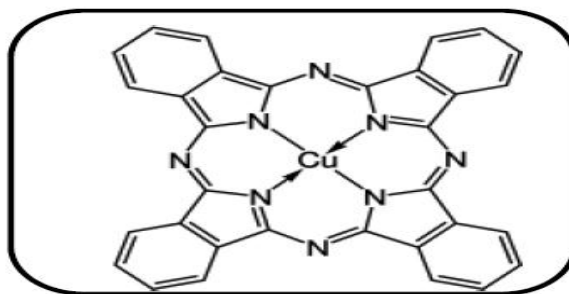
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie (Figure I.4).



**Figure I.4.** Formule développée du Xanthène.

### I.3.1.e. Les phtalocyanines :

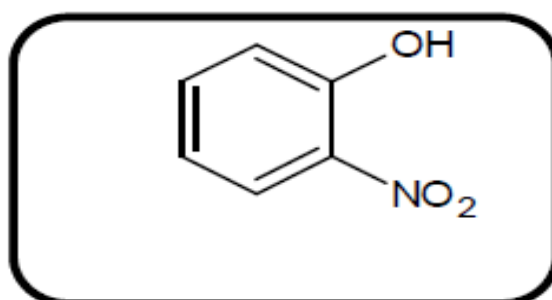
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure I.5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).



**Figure I.5.** Formule développée de la phtalocyanine.

### I.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés :

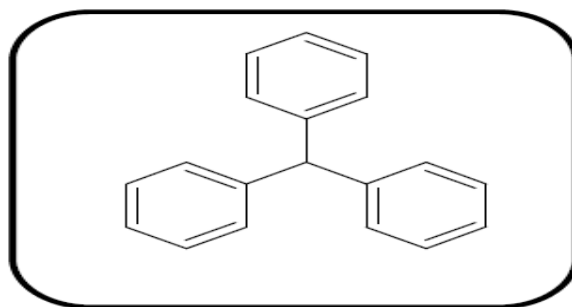
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.6).



**Figure I.6.** Formule développée de 2-Nitrophénol.

**I.3.1.g. Les colorants triphénylméthanés:**

Les triphénylméthanés 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 (Figure I.7).



**Figure I.7.** Formule développée de la Triphénylméthane.

**I. 4. Impacts environnementaux :**

Les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces résiduaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [7].

**I.5. Toxicité des colorants :**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [8].

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 [9].

**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 15 000 mg/kg	Super toxique

### I.6. Législation sur l'environnement:

Les effluents textiles contiennent des espèces chimiques organiques et inorganiques qui ont un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement. Les colorants ou colorants organiques sont des polluants persistants et non facilement biodégradables en raison de la complexité de leurs Structures. Les concentrations de ces polluants dans les effluents doivent être contrôlées afin de respecter les normes environnementales et la législation sur la qualité de l'eau [10].

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation (Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique [11].

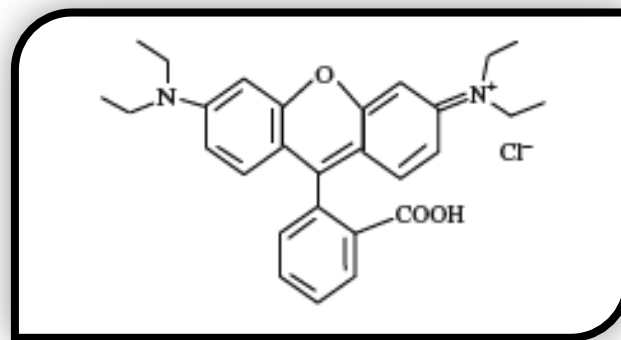
### I.7. la molécule étudiée Rhodamine B :

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des Xanthène. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [12].

#### I.7.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B » :

La Rhodamine B appartient à la classe des colorants Xanthène (Figure I.8), c'est un Colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol. Dans une solution

aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume sa solubilité est de  $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$ . Il faut utiliser des verreries en verre car le Rb est sujette à adsorption sur tous les plastiques [13].



**Figure I.8.** Structure moléculaire de la Rhodamine B.

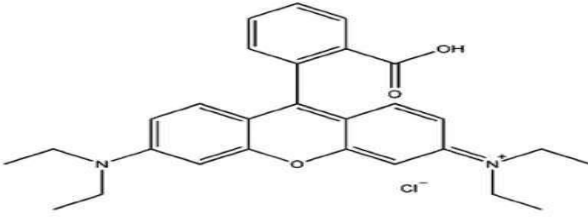
### I.7.2. Utilisation :

La Rhodamine B est un colorant Xanthènes fortement rouge, largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [14]. Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [15], il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le Cotton [14].

### I.7.3. Toxicité :

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Au Etats-Unis les «couleurs dans les règlements alimentaires» a classé la Rhodamine B comme un colorant illégal. Ainsi en raison de la nature dangereuse de la Rhodamine B. Quand ces substances s'accumulent dans le corps au fil du temps, il peut même causer le cancer. L'administration des aliments et des médicaments FDA, a maintenant réglementé l'utilisation de Rhodamine B des industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse [14].

Tableau I.3. Caractéristiques physicochimiques de la Rhodamine B.

<b>Structure</b>	
<b>Nomenclature</b>	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
<b>Formule brute</b>	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
<b>Masse molaire</b>	$479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}$
<b>Solubilité</b>	$50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'eau
<b>T° fusion</b>	$210\text{--}211 \text{ }^\circ\text{C}$ décomposition
<b>Masse volumique</b>	$0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$



# **Chapitre II**

## **Procèdes de traitements**

## II. Procèdes de traitement des colorants :

### II.1. Les méthodes physiques :

Ces techniques de dépollution des eaux usées sont brièvement discutées :

#### II.1.1. Adsorption sur charbon actif:

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Ces techniques sont non destructives et nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération [16].

#### II.1.2. Filtration membranaire:

La filtration sur membrane est pilotée par une pression hydraulique qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse [17].

#### II.1.3. Coagulation-floculation:

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les Polluants organiques qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

### II.2. Les méthodes chimiques:

Quand les procédés physiques sont inopérants on passe aux techniques d'oxydation chimique. Ces techniques sont le plus souvent appliquées pour des eaux non biodégradables, toxiques et de fortes concentrations. Ces procédés d'oxydation se sont révélés être très efficaces. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique ;
- les procédés d'oxydation avancée « POA s ».

#### II.2.1. Les procédés d'oxydation avancée « POA s » :

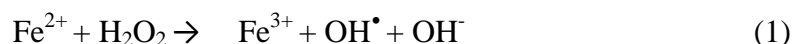
Les technologies d'oxydation avancées (PAO s) sont des procédés basés sur l'utilisation des radicaux hautement oxydants non sélectifs et très réactifs dont le pouvoir oxydant est le plus élevé  $E^{\circ}[\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,8 \text{ V}$ . Ces radicaux libres se sont révélés efficaces pour la transformation des contaminants toxiques non dégradables tels que les aromatiques, les pesticides et les constituants pétroliers en composés inorganiques stables tels que l'eau, le dioxyde de carbone, et les sels [18].

**Tableau II.1.** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH <sup>•</sup>	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub>	1,70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36

### II.2.2. Procédés de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>) :

C'est une décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par des sels ferreux ou ferriques («Fenton» ou «Fenton like»). Elle conduit à la formation des radicaux hydroxyles très réactifs.



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 [19].

### II.3. La Photocatalyse:

Elle est basée sur la présence d'un semi-conducteur et des rayonnements UV. La photocatalyse a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche et s'est révélée comme étant un procédé très efficace pour la dépollution de l'eau. D'après la littérature, un grand nombre de substances organiques de différentes tailles, structures et toxicités ont été traitées jusqu'à la minéralisation totale.

### II.3.1. Principe de la photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée, très efficace pour la dépollution de l'eau qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière de longueur d'onde dans le domaine UV inférieure à 400 nm, convenant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (Energie de gap). Sous l'excitation lumineuse les électrons( $e^-$ ) quittent la bande de valence (BV) pour la bande de conduction (BC) en laissant un site d'oxydation positive noté ( $h^+$ ) dans la bande de valence et un site de réduction avec libération d'un ( $e^-$ ) dans la bande de conduction.

Les paires ( $h^+$ ,  $e^-$ ) résultent lors de l'irradiation initient une série des réactions d'oxydoréduction à l'interface du photo catalyseur afin de produire des radicaux hydroxyles puissants pouvant minéraliser les polluants organiques [20].

### II.3.2. Le dioxyde de titane :

L'oxyde 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 photocatalytique 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.

De plus le  $TiO_2$  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  $HO^\bullet$ . 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 superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) [21].

### II.4. 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.

#### II.4.1. Propriétés physiques et chimiques du persulfate :

➤ **Chimiques :**

Formule brute :  $K_2S_2O_8$

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

➤ **Physiques :**

Masse molaire : 270,322 g/mol

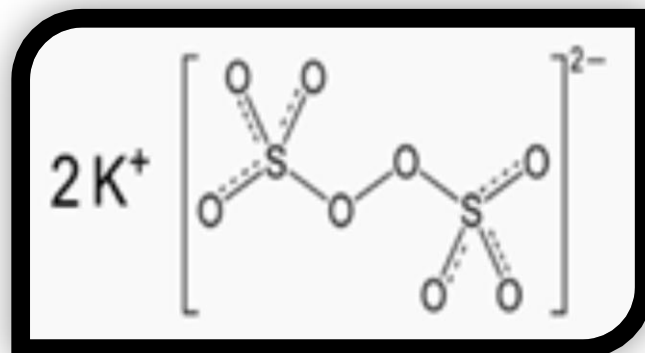
Température de décomposition :  $\sim 100$  °C

Densité : 2,48

Solubilité :

Eau : 47 g/L à 20°C

Aspect : incolore



**Figure II.1:** structure moléculaire de persulfate.

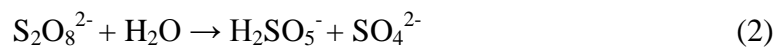
Le persulfate (PS) ou le peroxydisulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour l'assainissement in situ, et l'application de PS d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ( $Na_2S_2O_8$ ) 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  $1,497 \text{ \AA}$  [22]

#### II.4.2. Activation du persulfate et génération du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ :

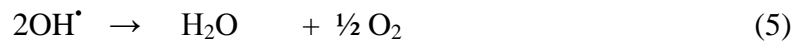
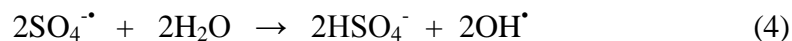
Le radical sulfate est généralement produit par activation du persulfate. Les différentes voies d'activation du persulfate sont décrites ci-après. L'ion persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse.

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 [23]:



##### II.4.2.a. Activation thermique du persulfate:

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. [24] proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en Solution aqueuse suivant :



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 [25]. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

##### II.4.2.b. Activation par photolyse du persulfate :

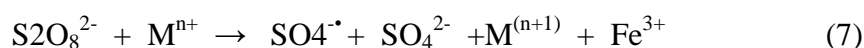
Il n'a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [26].



Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351nm [27].

##### II.4.2.c. Activation par les ions métalliques :

Le 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 [28].

#### II.4.3. 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 [13].

#### II.4.4. Modes d'action du radical sulfate :

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

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

##### II.4.4.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 substituant. D'après [29] le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

##### II.4.4.b. Réactivité avec les alcools :

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

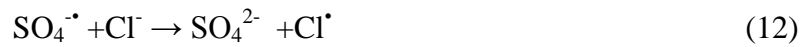


##### II.4.4.c. Réactivité avec les composés inorganiques :

- **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  $\text{Cl}^\bullet$ . Alors que la réaction de  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{Cl}^-$  conduit au radical  $\text{Cl}^\bullet$  seulement en milieu acide;  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  permet la formation de ce radical en toutes conditions.

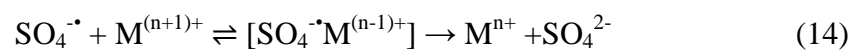


Cette réaction est suivie par la réaction :

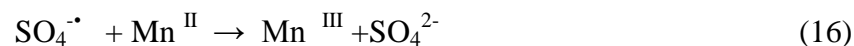


- **Les cations métalliques :**

D'après [31], 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 donné par :



Exemples:



# **Chapitre III**

## **Méthodes et matérielles**

### III. Matériels et méthodes :

#### III.1. Matériels :

##### III.1.2. Techniques d'analyse :

##### III.1.2.1. 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.1.2.2. Le spectrophotomètre Visible :**

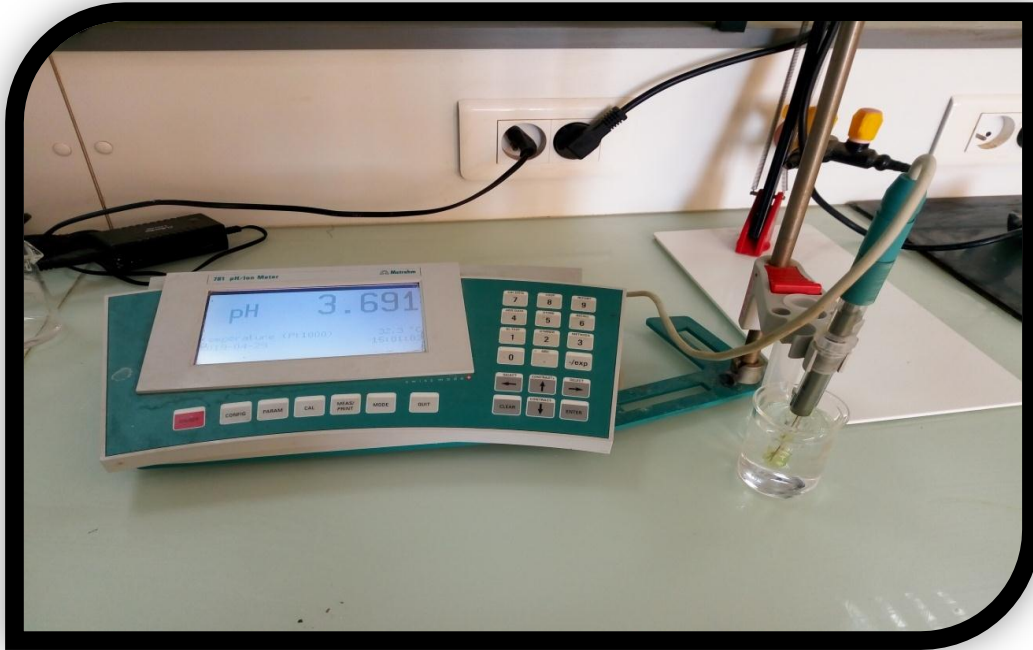
Le spectrophotomètre visible DR2800™ technologie RBT est destiné à identifier les Composés chimiques présents dans l'eau, par balayage de longueurs d'onde. Etant un appareil indispensable (Figure III.2), ce spectromètre permet de donner la concentration de ces espèces dans l'eau analysée. Grâce à son faisceau de référence intégré, le spectrophotomètre DR2800 technologie RBT est approprié aux applications au laboratoire ou sur le terrain. Il permet de réaliser plus de 200 méthodes préprogrammées.



**Figure III.2.** Le spectrophotomètre Visible.

**III.1.2.3. pH mètre:**

L'appareils, le 781 pH/Ion Mètre servent à la mesure haute résolution du pH, de la température et de la tension. Le 781 pH/Ion Mètre il possède un mode d'utilisation supplémentaire permettant la détermination potentiométrique de concentration, par l'intermédiaire d'électrodes ioniques spécifiques (Figure III.3).

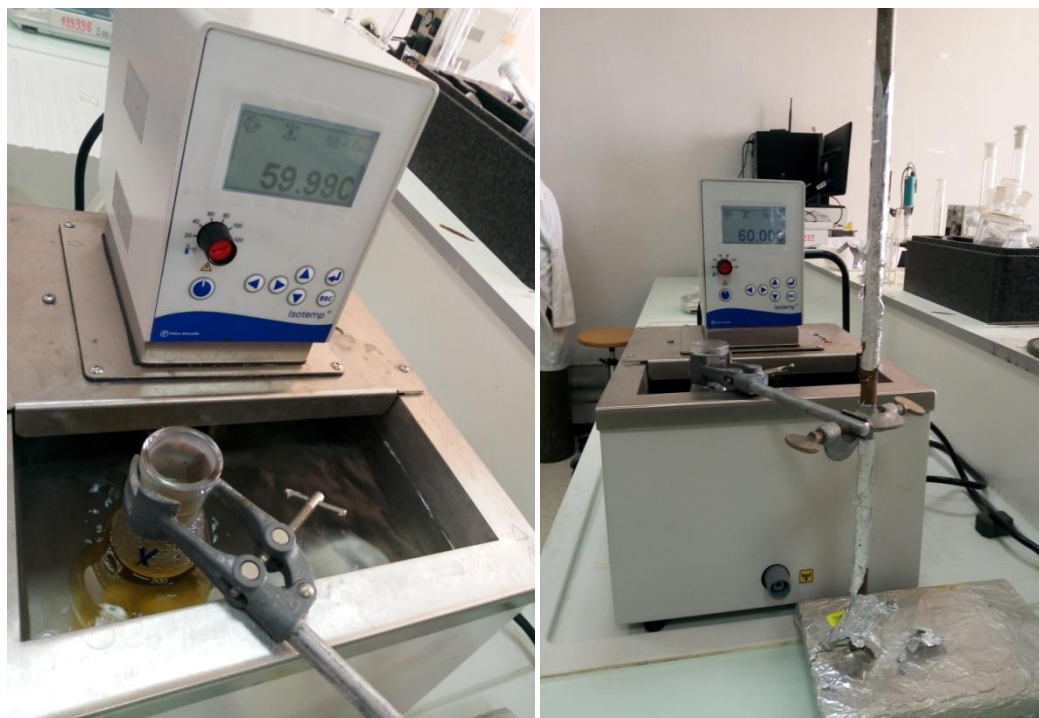


**Figure III.3.** pH mètre.

#### **III.1.2.4. Bain thermostaté:**

Un bain thermostaté est un dispositif pouvant fonctionner selon le principe du bain marie. On chauffe au moyen d'un serpentin (les cryothermostats refroidissent jusqu'à environ  $-80^{\circ}\text{C}$ ) un liquide, généralement de l'eau, et on immerge un objet ce liquide.

A la différence du bain thermostaté offre un contrôle précis de la température, permettant par exemple de chauffer à  $37^{\circ}\text{C}$  en vue de réaliser une digestion enzymatique. De  $80$  à  $250^{\circ}\text{C}$  (environ), on utilise un liquide caloporteur thermostable (huile silicone par exemple) (Figure III.4).



**Figure III.4.** Bain thermostaté.



**Figure III.5.** Balance.



**Figure III.6.** Erlenmeyer.



**Figure III.7.** Les tubes à essai.

**III.1.3. Produits :**

Dans ce projet nous avons utilisé des produits chimiques afin de réaliser l'étude de dégradation de la Rhodamine B :

**Tableau III.1.** Les produits utilisés dans l'expérience.

<b>Produits</b>	<b>Formule</b>
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$
Hydroxide de sodium	NaOH
Sulfate de fer	$FeSO_4$
Acide sulfurique	$H_2SO_4$
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$
Chlorure de potassium	KCl

**III.3. Les méthodes:****III.3.1. Préparation de la solution mère :**

Au départ on prépare 1 litre de la solution mère de rhodamine en pesant 10 mg de ce dernier. La quantité de rhodamine est ensuite versée dans une fiole jaugée d'un litre, sous agitation magnétique avec l'eau distillé et sans chauffage pendant 1 heure. Le rhodamine donne une couleur fluorescent rouge.



**Figure III.8.** Solution mère.

### **III.3.2. Réalisation des courbes d'étalonnage :**

Pour réaliser les courbes d'étalonnage nous procédons comme suite :

- a) La courbe d'étalonnage est effectuée à trois valeurs de pH : 3, 7 et 10
- b) Pour chaque pH on prépare des concentrations différentes de Rhodamine B (5, 2.5, 1 et 0.5g/l) puis on mesure leurs absorbances.
- c) Ensuite on détermine l'équation de la régression linéaire en traçant la courbe d'absorbance en fonction de la concentration de Rhodamine B  $A=f(C)$ .

### **III.3.3. Méthode de dégradation de Rhodamine B :**

La dégradation de Rhodamine B s'effectue, dans un erlenmeyer de 200 ml, placé dans le bain thermostaté chauffé la mélange a la température désirée et pH connus avec l'utilisation d'un thermomètre d'assurer , puis on ajoute la masse souhaitée du persulfate et agiter quelques secondes pour obtenir une mélange homogènes. Le mélange réactionnel est maintenu sous chauffage, dans chaque minute prendre 10ml et le mettre dans le tube qui mettre dans un béccher contient glaçons jusqu'a la dégradation de Rhodamine B après ca mesure l'absorption dans UV-visible (Voir Figure 4).



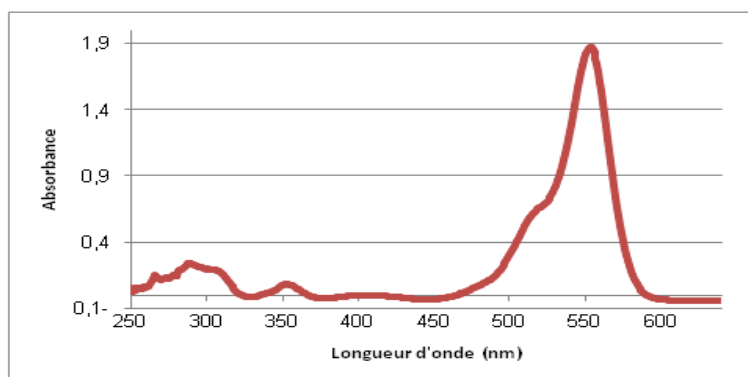
# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

## IV. Résultats expérimentaux :

### IV.1. Spectre d'absorption de Rhodamine B:

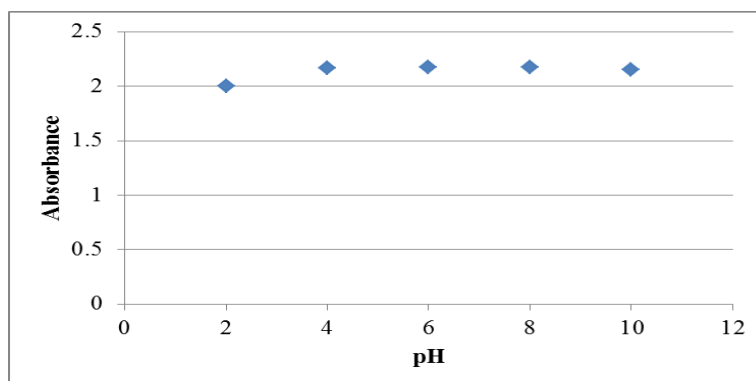
Considérons l'expérience dont les résultats sont présentés sur la figure IV.1, dont l'absorbance d'une solution de Rhodamine B à pH neutre a été mesurée dans le domaine spectral entre 200 et 800 nm ce qui a permis de déterminer une longueur d'absorbance maximale égale à 554 nm.



**Figure IV.1.** Spectre UV-visible de Rhodamine B à pH=7 et [Rh]=5mg/l.

### IV.2. Effet du pH sur le spectre d'absorption de Rhodamine B:

Dans ces expériences, on mesure  $\lambda_{\max}$  (554 nm) à différents pH de la solution, ce qui nous permet de connaître s'il y'a un changement dans l'absorbance lorsque on varie le pH de la solution (Figure IV .2).

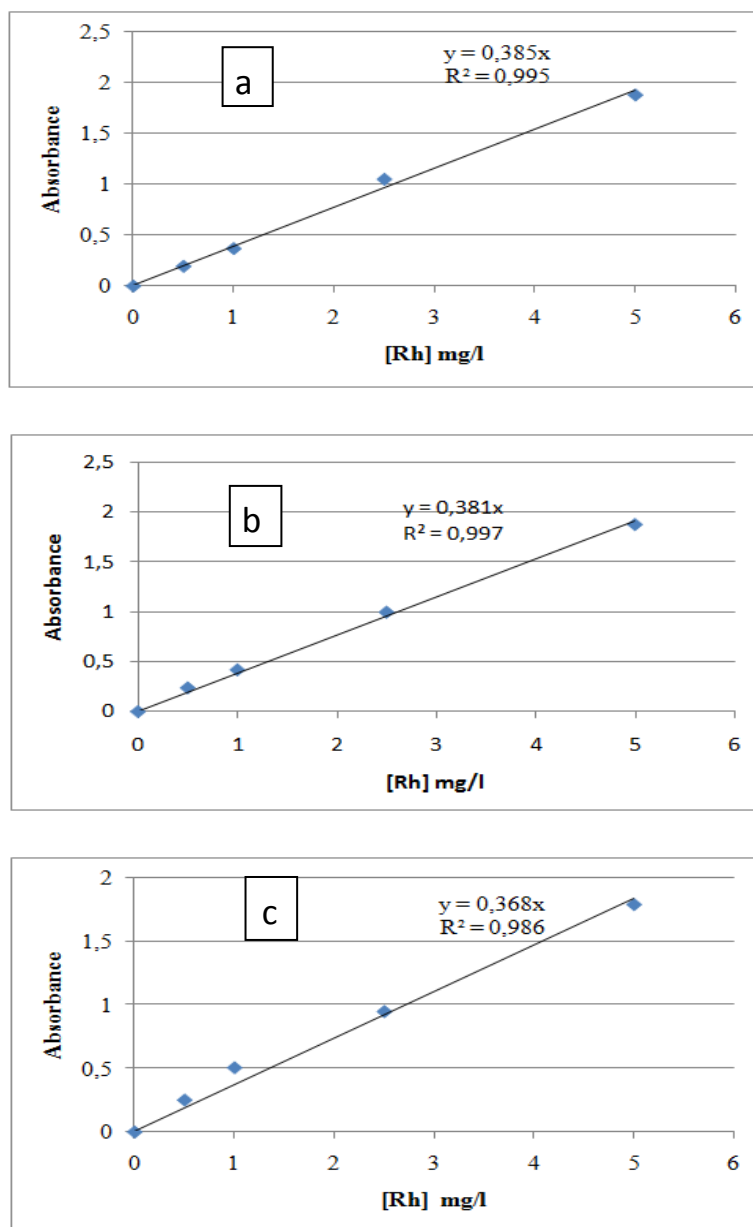


**Figure IV.2.** Effet du pH sur le spectre d'absorption de Rhodamine B.

La figure IV.2 nous montre une valeur, presque, constante en fonction du pH, cela nous conduit à dire que la molécule de Rhodamine B est une molécule stable et son spectre est indépendant de la nature du pH de la solution.

**IV.3. Droite d'étalonnage et coefficient d'extinction molaire :**

Cette étude a été réalisée à pH=3, 7 et 10, dont le but est de mesurer le coefficient d'extinction molaire de Rhodamine B pour chaque pH, et cela nous permet ultérieurement de déterminer concentration de Rhodamine B dans le milieu réactionnel (Figure IV.3)



**Figure IV.3.** Droite d'étalonnage de Rhodamine B à 554 nm et [Rh] = 0,5, 1, 2, et 5mg/l.

a) pH=3, b) pH=7 et c) pH=10.

En partant de l'équation de B er-Lambert ( $A=\epsilon LC$ ) et en traçant la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration de Rhodamine B, on peut d eterminer le coefficient d'extinction molaire de Rhodamine B pour chaque pH (Tableau 1).

**Tableau IV.1.** Pente et coefficient d'extinction molaire de Rhodamine B à différents pH.

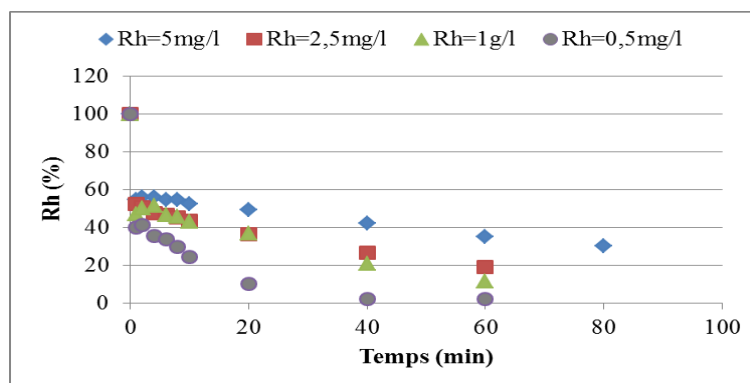
pH	Pente	$\epsilon$ (l,mg <sup>-1</sup> , cm <sup>-1</sup> )
3	0.385	0.1925
7	0.381	0.1905
10	0.368	0.184

#### IV.4. Dégradation de Rhodamine B en milieu acide :

Comme nous l'avons mentionné en bibliographie, la dégradation de Rhodamine B consiste à mélanger ce dernier avec le persulfate de potassium, toute en maintenant le mélange réactionnel sous un pH égal à 3. Dans cette étude nous allons varier plusieurs paramètres afin de comprendre le mécanisme de cette dégradation et trouver les bonnes conditions du travail.

##### IV.4.1. Effet de la concentration initiale de Rhodamine B :

Dans ces expériences, la dégradation de Rhodamine B a été réalisée à différentes concentrations de Rhodamine B (0,5, 2,5, 1 et 5 mg/l) en gardant la concentration du persulfate (PS) constante (1g/l) et en chauffant à 50 °C. La figure 4 montre la cinétique de disparition de Rhodamine B à différentes concentrations initiales. Sachons que  $(Rh\%) = [C_t/C_0] * 100$ ,  $[C_0]$  est la concentration de Rhodamine B à l'instant 0 et  $[C_t]$  est la concentration de Rhodamine B à l'instant t.



**Figure IV.4.** Effet de la concentration initiale de Rhodamine B sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales: PS= 1g/l, pH=3 et T=50 ° C).

On remarque sur la figure IV.4 que la dégradation de Rhodamine B est complète sur des périodes de temps différentes 40 minute pour 0,5 mg/l de Rhodamine B et plus de 80 minutes pour 1 et 2.5 mg/l. Plus la quantité de Rhodamine B est grande plus la cinétique de dégradation est lente. Ce comportement est normal car la formation du radical sulfate est

l'étape cinétiquement déterminante et indépendante de la concentration de Rhodamine B, donc plus on augmente la quantité de Rhodamine B dans le mélange plus les radicaux sulfates passent plus de temps à dégrader les molécules de Rhodamine B.

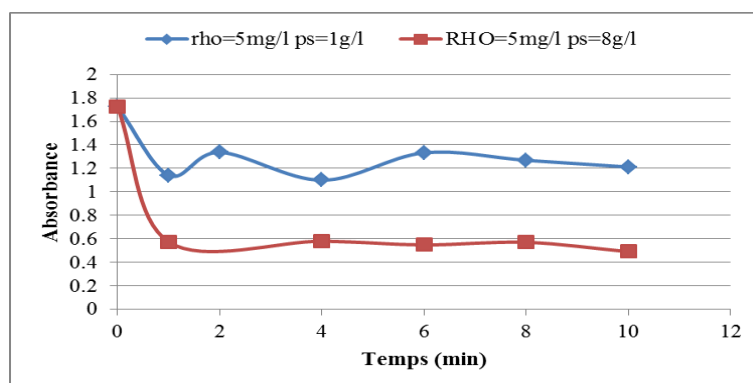
D'autre part on remarque que notre courbe comporte de cinétique de disparition :

- Une première disparition ultra rapide de Rhodamine B dans les premiers secondes quel que soit la concentration de Rhodamine B;
- Une deuxième disparition plus lente de Rhodamine B qui allait jusqu'à 80 min.

En partant de la figure IV.4 nous constatons que la perte de Rhodamine B dans la première période dépend du rapport  $[PS]/[Rh]$  : c'est-à-dire plus la quantité de persulfate est grande par rapport à la quantité de Rhodamine B plus la chute en concentration de rhodamine est grande.

#### IV.4.2. Effet du persulfate sur la Rhodamine B sans chauffage:

Dans l'expérience suivante, on veut vérifier l'indépendance de la première étape à la température et pour cela nous avons mélangé 5 mg/l de Rhodamine B avec 1 et 8 g/l du persulfate sans chauffage (Figure IV.5).



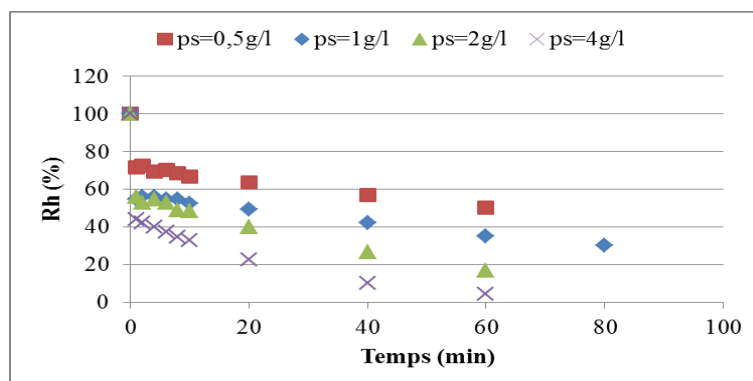
**Figure IV.5.** Effet du persulfate sur la Rhodamine B sans chauffage ( $[Rh]= 5\text{mg/l}$  et  $\text{pH}=3$ ).

Il est clair que la réaction de Rhodamine B avec le persulfate est indépendante de la température dans la première étape et cela nous conduit à conclure que cette réaction est entre l'ion persulfate et l'ion de Rhodamine B (réaction ionique).

#### IV.4.3. Effet de la concentration initiale du persulfate (PS) :

La concentration initiale de persulfate joue un rôle important en tant que source de génération des radicaux libres actifs dans le processus de décoloration. Afin de connaître l'effet de la concentration initiale de PS sur la dégradation de Rhodamine B, nous avons effectué des expériences dont on fixe la concentration de Rhodamine B à 5 mg/l, la température du chauffage du mélange à 50 °C et on varie la concentration initiale de PS (0,5;

1; 2 et 4 g/l). La figure IV.6 montre la cinétique de disparition de Rhodamine B à différentes concentrations initiales de PS.

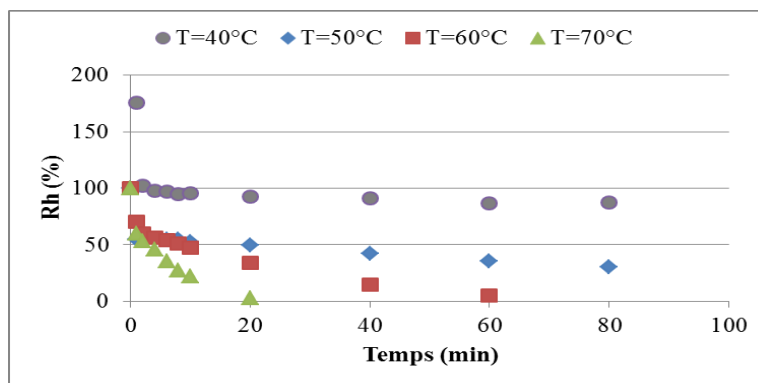


**Figure IV.6.** Effet de la concentration initiale de persulfate de potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales : [Rh]=5 mg/l, pH =3, et température, 50 °C).

On voit bien que l'augmentation de la concentration du PS a amélioré nettement l'efficacité de décoloration. Pour 0,5 g/l à 4 g/l de persulfate on a réduit le temps nécessaire à la dégradation de Rhodamine B de plus de 1 heure. Cela peut être expliqué par la présence des radicaux  $SO_4^{\bullet}$ , liés à la concentration initiale du persulfate. Il est raisonnable, car à mesure que la concentration de l'ion persulfate augmente, davantage les radicaux sulfates sont disponibles pour attaquer les molécules de Rhodamine B et l'efficacité de la décoloration augmente.

#### IV.4.4. Effet de la température:

L'effet de la température sur la décoloration de Rhodamine B a été étudié à différentes températures de chauffage 40, 50, 60 et 70 °C. Nous avons fixé la concentration de Rhodamine B à 5 mg/l et la concentration du persulfate à 1g/l toute au long de l'expérience (Figure IV.7).

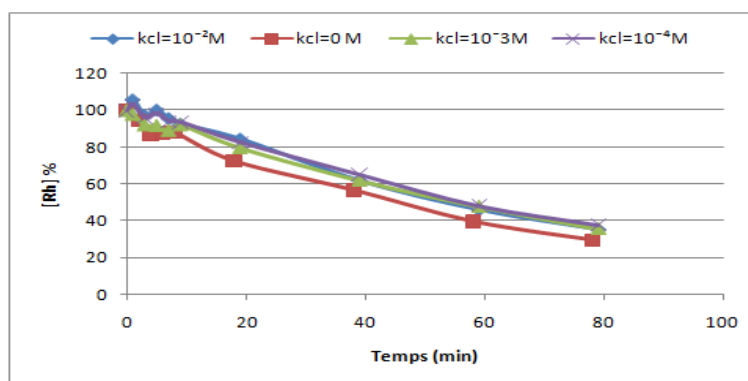


**Figure IV.7.** Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales :  $[Rh]=5$  mg/l,  $[PS]=1$ g/let pH =3).

Dans ces expériences on aperçoit bien l'effet positif de l'augmentation du chauffage sur la disparition de Rhodamine B 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  $SO_4^\bullet$ .

#### IV.4.5. Effet de chlorure de potassium sur la dégradation de Rhodamine B :

Les résultats obtenus dans la partie précédente nous conduisent à approfondir nos connaissances sur l'effet du chlore sur la dégradation de Rhodamine B. Pour cette raison nous avons réalisé plusieurs expériences dont on varie la concentration de chlorure de potassium, toute en conservant les conditions initiales (5 mg/l de Rhodamine B, 1 g/l PS et 50°C de température) (Figure IV.8).



**Figure IV.8.** Effet de chlorure de potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales:  $[Rh]=5$  mg/l,  $[PS]=1$ g/l et  $T=50^\circ C$ ).

Dans la figure IV.8 on voit une légère différence entre la cinétique de dégradation en absence et en présence du KCl, cette dernière est plus lente. Ce phénomène peut être expliqué

par la réaction de l'ion  $\text{Cl}^-$  avec le radical sulfate (12), ce qui réduit la vitesse de la réaction  $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Rhodamine}$ , donc l'ion chlore devient un puits du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .

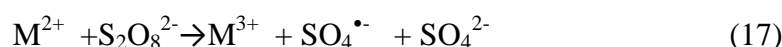


Cette réaction est suivie par la réaction :



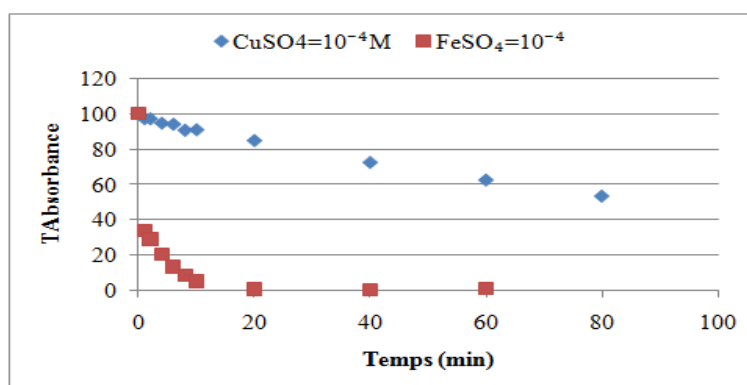
#### IV.4.6. Effet des métaux sur la dégradation de Rhodamine B :

Dans ces expériences nous avons étudié l'effet de deux ions métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) sur la dégradation de Rhodamine B. Il est à connaître que la dégradation de rhodamine peut s'effectuer sans chauffage et dans ce cas, c'est l'ion métallique qui active le persulfate et génère le radical sulfate.



Pour lancer la dégradation de Rhodamine on mélange ce dernier avec des concentrations connues de l'ion métallique et le persulfate.

D'après la figure IV.9 on voit bien la dégradation de Rhodamine B dans les deux cas, néanmoins la cinétique en présence du fer est beaucoup plus rapide que en présence du cuivre.



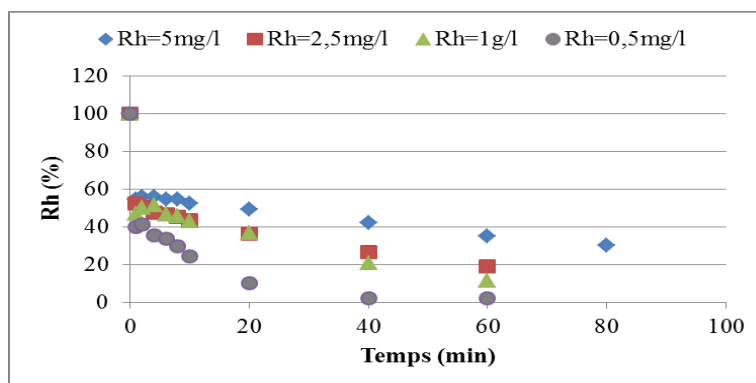
**Figure IV.9.** Effet des métaux ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) sur la dégradation de Rhodamine B.

#### IV.4. Dégradation de Rhodamine B en milieu basique :

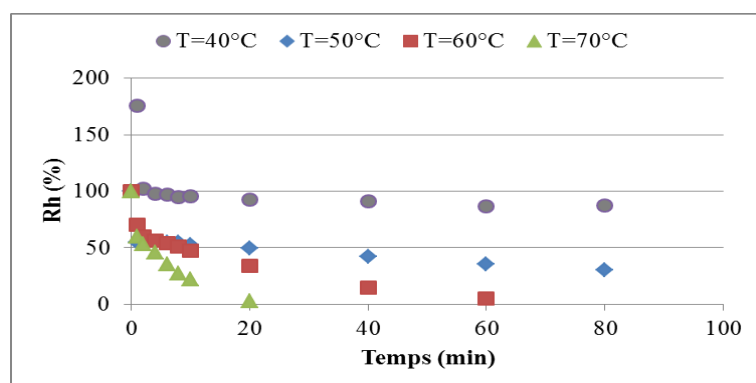
Dans une solution alcaline, l'anion  $\text{OH}^-$  réagit avec le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  pour former le radical hydroxyle  $\text{OH}^{\bullet}$ , sa concentration peut varier selon le pH basique qu'on utilise. Comme nous avons fait en milieu acide, nous allons étudier la dégradation de Rhodamine B à différentes conditions en milieu basique (pH=10).

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et PS puis l'effet de la température du chauffage, donc on constate les mêmes résultats. Pour cette raison et pour

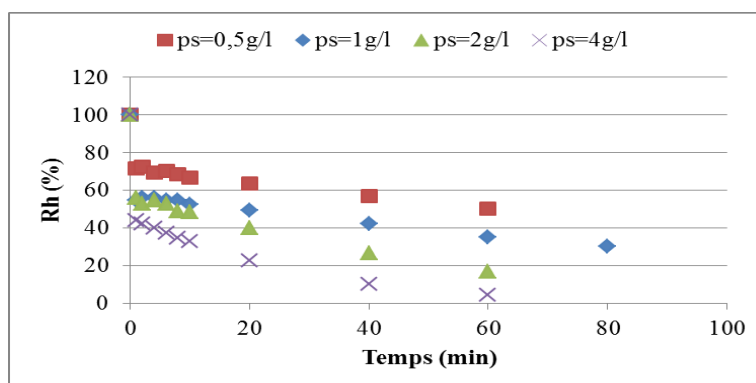
éviter la répétition, nous allons présenter et discuter les trois courbes ensemble dans le même paragraphe.



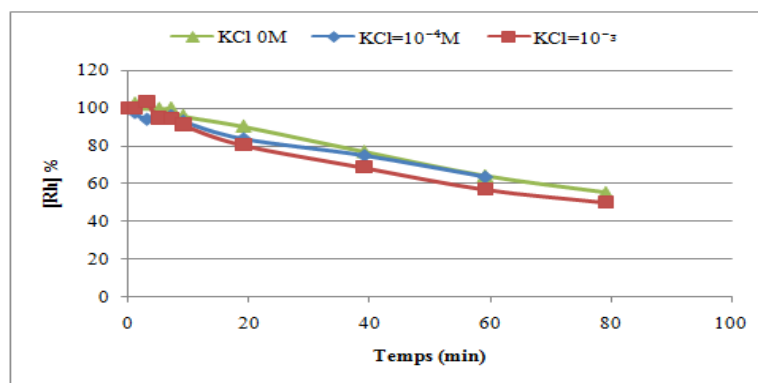
**Figure IV.10.** Effet de la concentration initiale de persulfate sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, pH =10, et température, 50° C).



**Figure IV.11.** Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/l et pH =10).



**Figure IV.12.** Effet de la concentration initiale de Rhodamine B sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B (les conditions initiales: [Rh]=5mg/l, pH =10 et température, 50 ° C).

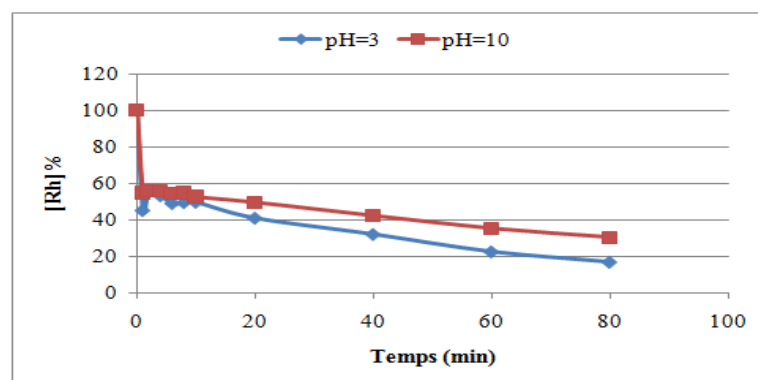


**Figure IV.13.** Effet de chlorure potassium sur l'efficacité d'élimination de Rhodamine B ([Rh]=5 mg/l, [PS]=1g/l, pH=10).

La méthode dite persulfate activées par une base peut générer plusieurs espèces réactives, y compris un radical sulfate, un radical hydroxyle et des espèces réducteurs. Les radicaux sulfates et les radicaux hydroxyles sont présents à pH =9, alors que les radicaux hydroxyles sont les radicaux prédominant dans un système alcalin (pH> 12). Il est claire d'après les trois figures que plus on augmente la concentration initiale de Rhodamine B on diminue l'efficacité de dégradation de Rhodamine B car on diminue l'effet des espèces réactifs. Lorsqu'on augmente la concentration initiale du PS et la température du chauffage, là on améliore l'efficacité de dégradation de Rhodamine B car on augmente le taux des espèces réactifs.

### VI.5. Efficacité d'élimination entre le milieu acide et le milieu basique :

D'après la littérature, le persulfate agit différemment selon le milieu du pH, en milieu acide le radical sulfate domine la réactivité du milieu, tans disque en milieu basique c'est un mélange entre le radical sulfate et le radical OH, cela explique la différence entre les deux cinétiques présentées dans la figure IV.14.



**Figure IV.14.** Efficacité d'élimination entre le milieu acide et le milieu basique (conditions initiales: [Rh]=5mg/l et T=50°C).

## VI.6. Constantes de vitesse de réaction :

Dans des conditions acides ou basique en présence des espèces persulfate; il est donc supposé que la dégradation de Rhodamine B est induite par l'oxydation du PS, et l'équation de vitesse peut être écrite comme suit

$$-d[Rh]/dt = K[PS] * [Rh] \quad (1)$$

Où k est la constante de vitesse de second ordre entre Rhodamine B et PS

La constante de vitesse de dégradation de Rhodamine B peut être exprimée par une équation de pseudo-premier ordre:

$$K_{app, Rh} = K[PS] \quad (2)$$

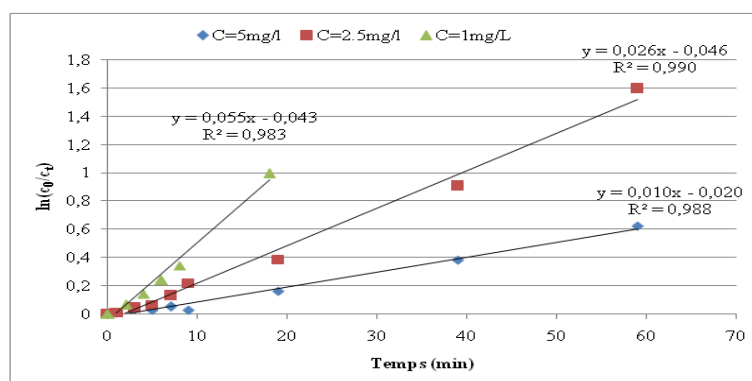
Alors l'équation 1 devient:

$$-d[Rh]/dt = k_{app} * [Rh] \quad (3)$$

C'est une réaction de premier ordre, donc l'équation 3 s'écrit :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} * t \quad (4)$$

Dans la figure IV.15, nous montrons les constantes de vitesse apparues  $k_{app}$  calculées à partir de l'équation 20



**Figure IV.15.** Détermination des constantes de vitesse apparues  $k_{app}$  à pH=3.

Dans un deuxième temps nous avons calculé la constante de vitesse de la réaction Rhodamine + persulfate comme suit :

$$K_{app} = k * [PS] \quad (2)$$

En traçant la courbe  $k_{app}$  en fonction de la concentration du persulfate initiale on peut calculer la constante de vitesse rhodamine persulfate (figure IV.16).

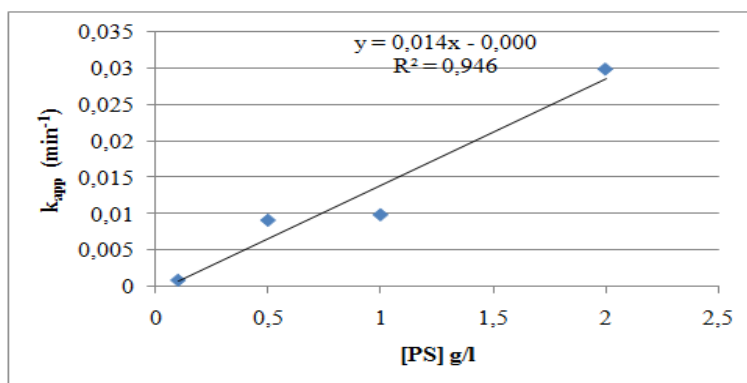


Figure IV.16. Détermination de la constante de vitesse Rhodamine B + persulfate à pH=3.

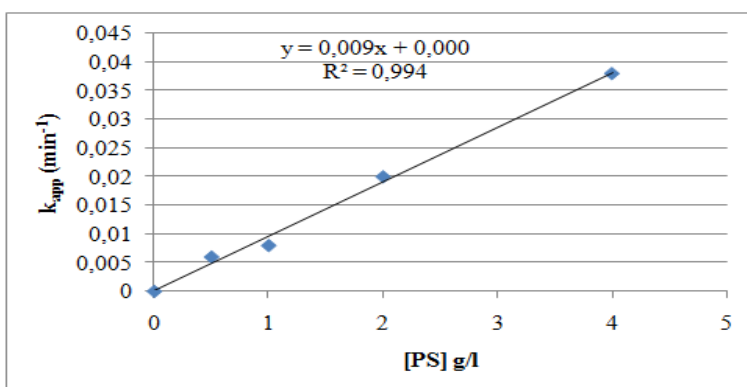


Figure IV.17. Détermination de la constante de vitesse Rhodamine B + persulfate à pH=10.

# **Conclusion Générale**

### Conclusion :

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs aux quels 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 Rhodamine B (Rh), par persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ .

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

Enfin on a valider que la vitesse de dégradation de Rhodamine B dépend les paramètres suivants :

- ❖ de sa concentration initiale.
- ❖ La variation de la température de solution.
- ❖ La concentration initiale du persulfate.

# Références

- [1] Photodegradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide. *Material Environmental Science* **2014**, *5*, 2066-2072.
- [2] Benaissa Akila , " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [3] Colour Index, the Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [4] Zollinger H. ColorChemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes andPigments.3rd revised edition, 2004
- [5] Tapley, K. N. and Fan, Q. Chemical analysis of colorants. Chemical Testing of Textiles, Woodhead Publishing: 2005: p. 270-315
- [6] Chakraborty, J.N., 20 Dyeing with natural dyes, in Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles. 2014, Woodhead Publishing India: p. 233-261.
- [7] Chavan, R.B., 16 Environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing. 2011, WoodheadPublishing: p. 515-561.
- [8] Bousnoubra, I .étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire magistère,universitémentouriconstantine (2010)
- [9] Trabelsi, H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation etphotocatalyse, thèse de doctorat,université de Monastir Tunisie (2014).
- [10] AnasSalhi 1, AbdellatifAarfane 1, SoufianeTahiri 1, LayachiKhamliche 2, Mohammed Bensitel 3 , FouadBentiss 3 and Mohammed El Krati ; Study of the photocatalytic degradationof methylene blue dye using titanium-doped hydroxyapatite Mediterranean Journal ofChemistry2015, **4**(1), p.59-67.
- [11] Journal Officielle de la République Algérienne, Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet.Réglementant les rejets d'effluents liquides industriels, 1993, p.442.
- [12] Anna-Karin Gustavsson- Emil Sch• uler, Solar Photocatalytic Degradation of RhodamineB by TiO<sub>2</sub>Nanoparticle Composites [12].shi, j. and l. chen, Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquidchromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods, 2014. 6: p. 8627.
- [13] Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B.New Journal of Chemistry, 2009. 33(5): p. 1148.

- [14] Laurianne Truault. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cerium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. <NNT: 2010ORLE2056>. <tel-00604174>
- [15] Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons: 2003.
- [16] Easton, J., The dye maker's view. *Colour in dyehouse effluent* **1995**, vol 11.
- [17] Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data* **1988**, 17 (2), 513-886.
- [18] De Leon, M. A.; Sergio, M.; Bussi, J.; de la Plata, G. B. O.; Cassano, A. E.; Alfano, O. M., Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22 (2), 864-869.
- [19] 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.
- [20] S. Chergui – Bouafia, R. Alloune. « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications ». Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 163 – 170.
- [21] 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.
- [22] Chemistry of persulfate in water and wastewater treatment: Stanisław Waclawek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Grübel, Vinod V.T. Padil, Miroslav Černík, Dionysios D. Dionysiou
- [23] Gall J.F. Church G.L. et Brown R.L. (1943). 645-649.7
- [24] Bartlett P.D et Cotman J.D. Journal of the American Chemical Society, 71 (1949) 1419-1422.
- [25] Kolthoff I.M et Miller I.K. Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 3055-3059.
- [26] Tsao M.S et Wilmarth W.K. Journal of Physical Chemistry 63 (1959) 346-353

- [27] Huie R. E., Clifton C. L et Neta P. Radiation Physics and Chemistry 38 (1991b) 477-481.
- [28] Degradation of bisphenol A using electrochemical assistant Fe(II)-activated peroxydisulfate process Chun-wei Yang, Water Science and Engineering 2015, 8(2): 139e144].
- [29] Neta P., Madhavan V., Zemel H et Fessenden R.W. Journal of the American Chemical
- [30] Levey G et Hart E. J. Journal of Physical Chemistry 79 (1975) 1642-1646.
- [31] Buxton G.V et Salmon G.A. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism 28 (2003)257-297.

### 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) fait partie des solutions pour traiter ces problèmes, cette technique regroupe: le persulfate permanganate, peroxyde d'hydrogène, et ozone.

L'objectif de ce travail est l'élimination d'un colorant polyvalent (rhodamine B), via des espèces radicalaires, générés par l'activation thermique du persulfate. nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres (pH, température, et les concentrations initiales des réactifs).

Nous avons conclu que l'efficacité de dégradation augmente avec l'augmentation de la température et la concentration initiale du persulfate et diminue avec l'augmentation de la concentration de rhodamine

**Mots clés :** rhodamine B, dégradation, ISCO .

### Abstract:

Pollution of the environment is one of the major challenges that humanity faces today.

Dyestuffs are major factor in this pollution. Which leads challenges to its degradation and the disappearance of the life of fauna and flora.

In situ chemical oxidation (ISCO) is one of the solutions to deal white these problems, a technique that combines (persulfate, permanganate, hydrogen peroxide, and ozone).

The objective of this work is the removal of this polyvalent dye Rhodamine B Via radical species generated by the thermal activation of persulfate.

We studied the influence of several parameters (pH, temperature, and concentration of Regents) we concluded that degradation efficiency increases with increasing in Rhodamine B concentration.

**Key words:** rhodamine B, degradation, ISCO .

### ملخص:

تلوث البيئة هو احد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم. تعتبر الاصباغ عاملا رئيسيا في هذا التلوث الذي يسبب تدهور واختفاء الحياة الحيوانية والنباتية .

الأكسدة الكيميائية في الموقع وهو احد الحلول لمعالجة هذه المشكلات وتشمل هذه التقنية ماييلي برمنغنات

بيروكسيد الهيدروجين كبريتات والاوزون

ودامين ب عن طريق الانواع الجدرية الناتجة عن التنشيط الهدف من هذا العمل هو ازالة صبغة متعددة التكافؤ

الحراري للكبريتات وقد درسنا تأثير عدة عوامل درجة الحرارة والتراكيز الابتدائية للمتفاعلات توصلنا الى ان

كفاءة التدهور تزيد مع زيادة درجة الحرارة والتركيز الابتدائي للكبريتات وتتناقص مع زيادة تركيز الرودامين ب.

الكلمات المفتاحية: رودامين ب. تفكيك . الأكسدة الكيميائية.