

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 : SM
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

*Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique*

Par: SERAICHE MESSAOUDA et MANSOURI NOR ELHOUDA

Intitulé

**Dégradation de l'éosine en présence des ions
métalliques**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. Nadir DEGHEFEL	Université de M'Sila	Président
Dr. Kamel NOFEL	Université de M'Sila	Rapporteur
Dr. Mokhtar DJEHICHE	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020



Remerciements

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 tous ses 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 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 OUSSAMA et KHALED

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

A mes très chères sœurs ROMAÏSSA et TASSNIM

Que le bon dieu vous protège

A ma binôme MESSAOUDA et sa famille

A tous mes cousins

A mes chères copines NOR.DJIADA.IBTISSAM

A tous ceux qui me sont chers

NOR ELHOUDA.M



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 ABD EL HALIM
et ABD EL AZIZ*

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

*A mes très chères sœurs OME EL KHIRE et NADIA et
HALIMA et SABRINA*

Que le bon dieu vous protège

A ma binôme NOR EL HOUDA et sa famille

A tous mes cousins

A mes chères copines RAHIMA.WIDAD

A tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Sommaire

Listes Des Tableau

Listes Des Figures

Introduction 1

Chapitre I .Les Colorants

I.1. Généralités Sur Les Colorants	3
I.2. Définition Des Colorants	3
I.3. Utilisation Des Colorants	4
I.4. Classification Des Colorants	4
I.4.1.Les Colorants Azoïques	4
I.4.2.Les Colorants Anthraquinoniques	5
I.4.3.Les Colorants Indigoïdes	5
I.4.4.Les Colorants Xanthènes	5
I.4.5. Les Phtalocyanines	6
I.4.6. Les Colorants Nitrés Et Nitrosés	6
I.4.7. Les Colorants Triphénylméthane	7
I. 5. Impacts Environnementaux	7
I.6. Toxicité Des Colorants	8
I.7. La Molécule Étudiée Eosine	9
I.7.1. Caractéristiques Physico-Chimique Du Colorant Étudié « Eosine »	9
I.7.2. Utilisation	10
I.7.3. Toxicité	11

CHAPITRE II: Procédés De Traitement Des Colorant

II -Procédés De Traitement Des Colorants	13
II .1-Les Méthodes Physiques	13
II .1.1-Adsorption Sur Charbon Actif	13
II.1.2-filtration sur membrane	13
II.1.3- Coagulation/Floculation	14
II.2-Méthode biologiques	14
II.3-La photocatalyse	15
II.4-Les procédés d'oxydation avancée "POAs"	15
II.5- Les procédés d'oxydation chimique in situ "ISCO"	16

II.5.1-oxydation par le persulfate	16
II.5.1.1 - Génération et réactivité du radicale SO ₄	16
II.5.1.2 – Propriétés du radical sulfate	17
II.5.1.3-Mode d'action du radical sulfate	18
II.5.1.4-Réactivité avec les composés aromatiques	18
II.5.1.5-Réactivité avec les alcools	18
II.5.1.6-Réactivité avec les composés inorganiques	18
II.5.1.7-Réactivité avec les cations métalliques	19
II.6. Dégradation de l'éosine en utilisant le persulfate activé par le fer	21
Conclusion	24
References Bibliographies	25

Listes Des Tableaux:

Tableau1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [Guivarch., 2004].	3
Tableau2. Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	9
Tableau3 . Caractéristiques physicochimique de Eosine	10
Tableau 4. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	14

Listes Des Figures:

Figure 1 : formule developper d'azobenzene	4
Figure 2 : formule developper d'antraquinon	5
Figure 3 : formule developper d'indigo	5
Figure 4 : formule developpee du Xanthene	6
Figure 5: formule developpee de la phtalcyanine	6
Figure 6: formule developpee de 2- Nitrophenol	7
Figure 7: formule developpee de la triphenylmethane	7
Figure 8: formule developpee de l'eosine	
Figure 10 : Oxydation du phenol en fonction du debit d'injection par etapes de Fe (II).	22

Introduction

générale

Introduction

Introduction:

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe ; elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants (Reid, 1996). En effet, la composition chimique des effluents issus d'une unité de fabrication textile change rapidement en fonction de la demande du consommateur et de ses préférences, et suivant les restrictions imposées par les législations concernant les effluents textiles et les biens du consommateur (Cooper, 1992).

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 On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index parmi ces colorants la éosine

L'éosine est un colorant. Il possède des propriétés asséchantes, utilisé notamment pour assécher la peau du nouveau-né en cas d'érythème fessier. Du fait qu'il colore la peau, il rend difficile la détection de surinfection

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation de éosine par le persulfate de potassium, cette dernière est une technique récente et efficace à travers les radicaux qui génère

Ce manuscrit est réparti sur TROIS 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

Introduction

deuxième chapitre sera réservé pour détailler les techniques de traitement des colorants. Le troisième chapitre est :

Chapitre I

LES COLORANTS

Chapitre I: LES COLORANTS

I-1- GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANT

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 [1]

I-2- DÉFINITION D'UN COLORANT

C'est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements auxochromes (ce sont des groupements salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates).[2]

Tableau1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [Guivarch., 2004].

Groupeschromophores	Groupesauxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.3. Utilisation des colorants

Chapitre I: LES COLORANTS

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car denombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles a usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles a usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques....
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
 - Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
 - Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
 - Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
 - Dans diverses industries, utilisés pour des carburants et des huiles. [3]

I-4- Classification des colorants [4]

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

I-4-1- 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.

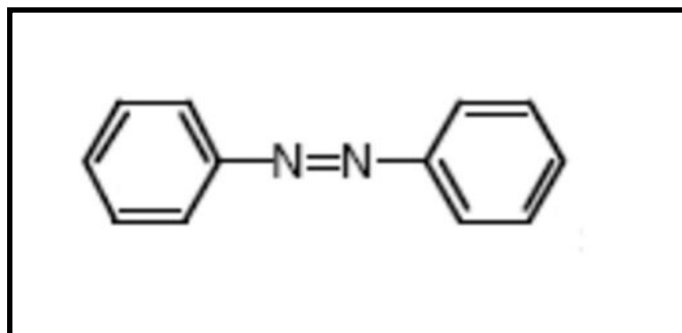


Figure 1 : formule développée d'azobenzène

Chapitre I: LES COLORANTS

I-4-2- Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines

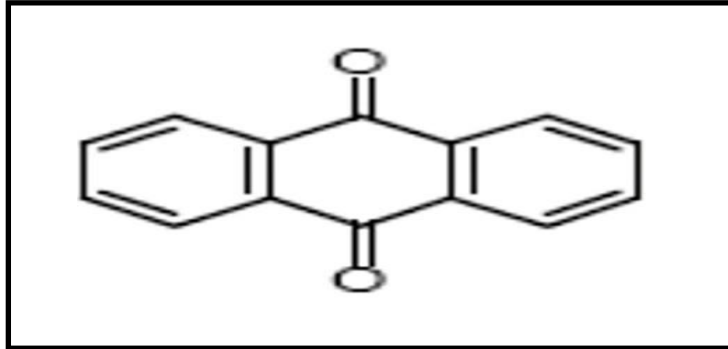


Figure 2 : formule développée d'antraquinone

I-4-3- Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise

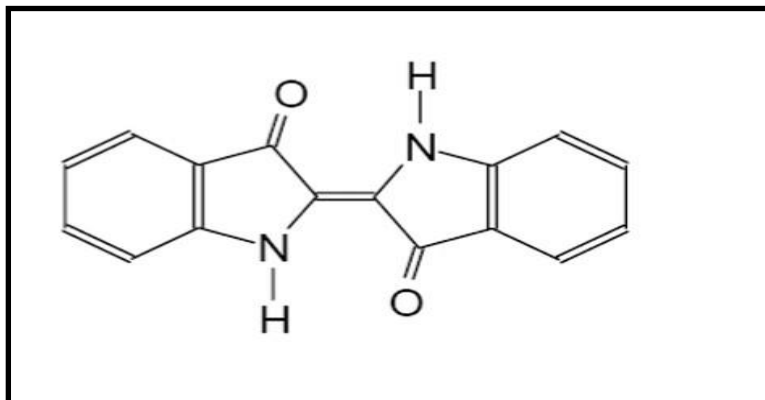


Figure 3 : formule développée d'indigo

I-4-4- 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, le faculté de marqueurs lors d'accident maritime où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie

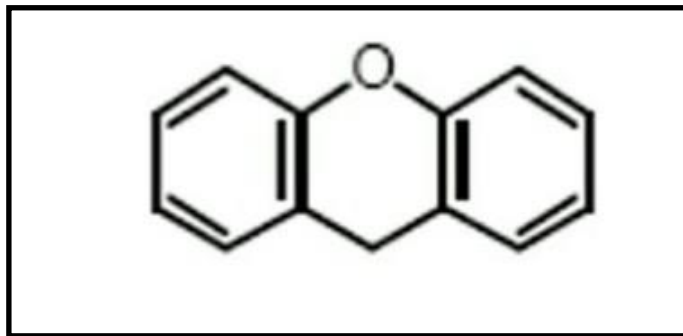


Figure 4 : formule développée du Xanthene

I-4-5- 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.).

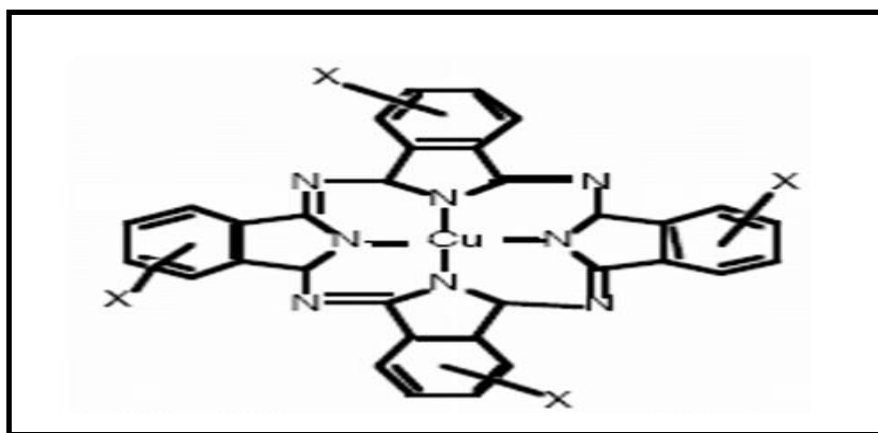


Figure 5: formule développée de la phtalcyanine

I-4-6- 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

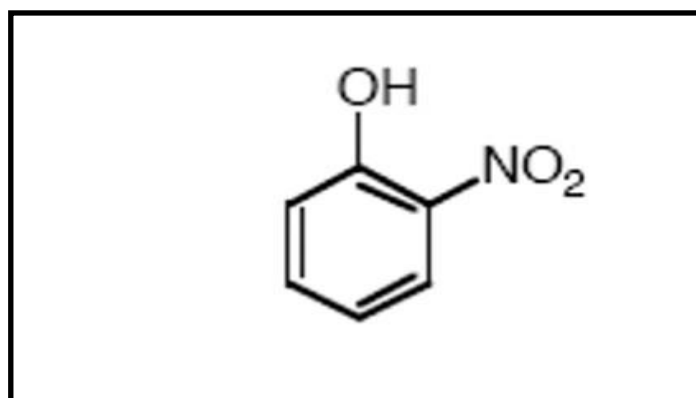


Figure 6: formule développée de 2- Nitrophenol

I-4-7- 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.

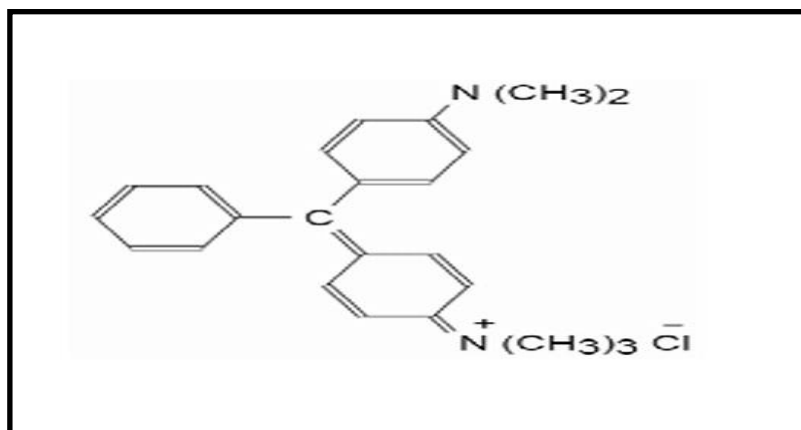


Figure 7: formule développée de la triphénylméthane

I.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

•**Sur l'environnement:** la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques[5]

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [6]

•**Les impacts dangereux sur la santé:** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent être mutagènes, génotoxiques, entraîner des cancers de la thyroïde, et des tumeurs des glandes surrénales, contenir des substances cancérigènes, avoir des actions sur le système nerveux central, inhibition ou déficit de certaines enzymes et augmentation de la perméabilité intestinale[7]

I.6. Toxicité des colorants :

Chapitre I: LES COLORANTS

de lacroissance 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 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 ou tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau suivant présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale[9]

Tableau2. 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.7. la molécule étudiée Eosine:

L'Eosine est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques. Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leur utilisation :

l'éosine Y ou tétra-bromo-fluorescéine, dérivé tétra-bromé de la fluorescéine.

l'éosine B en est un dérivé di-bromo-di-nitro.

L'Eosine est obtenue à partir d'anhydride phtalique et de résorcinol qui peuvent être faits à partir de goudron obtenu par la distillation de la houille au cours de la fabrication du coke [10]

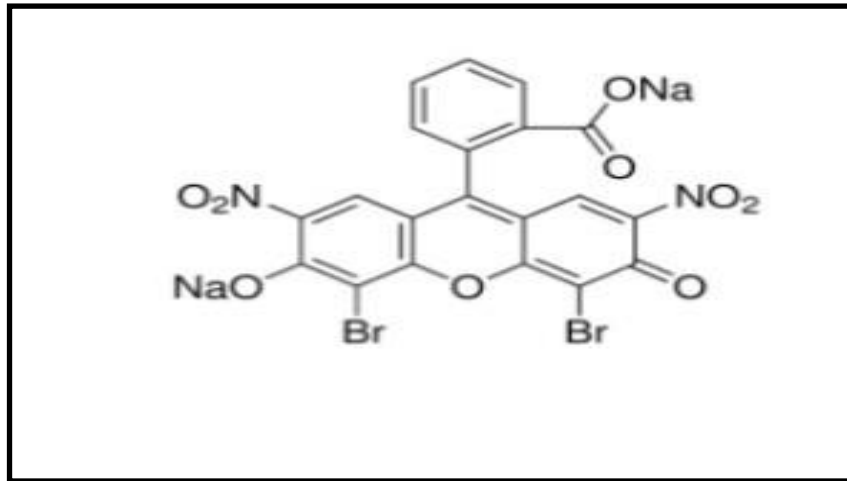
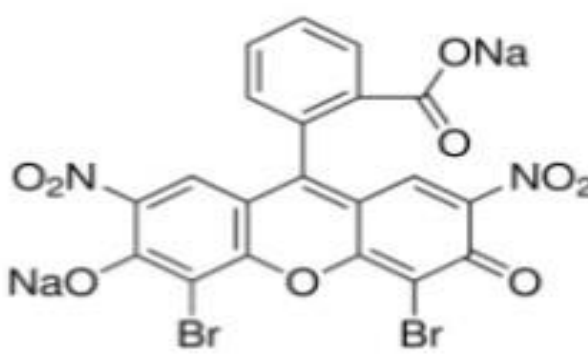


Figure 8: formule développée de l'eosine

I.7.1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant étudié « Eosine»

Eosine appartient à la classe des colorants Xanthène , c'est un Colorant anionique ouacide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal) ; il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie. On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires [10]

Tableau 3 . Caractéristiques physicochimique de Eosine

Structure	
Nomenclature	2-(2 ;4 ;5 ;7-Tétrabromo-6-Oxido-3-oxo-3H-Xanthen-9-yl)benzoate
Formule brute	C ₂₀ H ₆ Br ₂ N ₂ Na ₂ O ₉
Masse molaire	624.00 g/mol

Chapitre I: LES COLORANTS

Longueured'ondeémission	513nm – 537nm
Adsorption	Faible
Dégradation	UV ;Oxydant ;Ph<5
Présentation	Poudre :rougeàtre/Liquide :orange-rosé

I.7.2. Utilisation

- L'éosine est un colorant. Il possède des propriétés asséchantes, utilisé notamment pour assécher la peau du nouveau-né en cas d'érythème fessier. Du fait qu'il colore la peau, il rend difficile la détection de surinfection
- L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries..[10]
- Une catégorie de granulocytes, les éosinophiles, dont le nombre augmente au cours des allergies et de certaines parasitoses, tirent leur nom de ce colorant. Il peut également être utilisé pour colorer le bois brut d'un rouge bordeaux avant application de vernis [10]
- l'éosine est couramment utilisée en hydrogéologie pour établir une relation souterraine supposée entre un point d'injection (perte karstique, aquifère poreux ou fissuré) et un point de résurgence (source, forage). Cette méthode permet de prouver ou non une relation entre deux points et d'en déduire la vitesse de transit de l'eau souterraine. Celle-ci est très variable suivant le contexte hydrogéologique.
- L'éosine aqueuse ne doit pas être utilisée comme antiseptique local mais seulement comme traitement d'appoint pour ses propriétés desséchantes des muqueuses. L'éosine alcoolique n'a que les propriétés antiseptiques de l'alcool.

I.7.3. Toxicité

- Certaines personnes sont allergiques à ce produit. Son ingestion accidentelle en petite quantité n'est pas réputée toxique, sauf sous sa forme alcoolique, pour l'enfant notamment [10]
- Eosine est nocive en cas d'ingestion

Chapitre II
Procédés de traitement
des colorants

II-Procédés 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

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 [11]

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[12]

II.1.2- Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration 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[13] mais l'osmose inverse reste la plus répandue [14]

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux[15] et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

II.1.3- Coagulation/floculation

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui avec les polluants organiques forme des floes. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration [16]

II.2- Méthode biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Des recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par des cultures des bactéries, des fungi et des algues. Par ailleurs,

le traitement biologique pour la dégradation des effluents textiles peut être aérobie, anaérobie ou combiné selon le type de micro-organisme utilisé[17]

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-4- 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 4. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux

Oxydant	Potentiel d'oxydation(v/ESH)
OH.	2,8
O3	2,07
H2O2	1,77
H02	1,70
Mno4-	1,67
CLO2	1,50

II.5- Procédés d'oxydation chimiques in situ (ISCO)

consiste à injecter un oxydant dans les sols (zones saturée et non saturée) sans excavation. Cet oxydant va détruire totalement ou partiellement les polluants. Cette méthode permet donc d'aboutir à la destruction des polluants (aboutissant à la transformation en eau, gaz carbonique et sels) ou à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus facilement biodégradables. On distingue cinq procédés d'oxydation :

Oxydation par Permanganate $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2+ + 4 \text{H}_2\text{O}$

Oxydation par Peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Oxydation par Persulfate de sodium $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$

Oxydation par Ozone $O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$

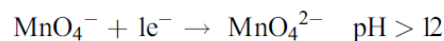
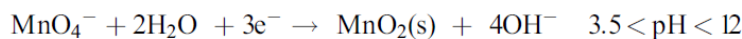
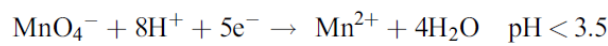
Oxydation par Radical hydroxyle $2 OH\bullet \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

II.5.1. Oxydation en utilisant 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 ($KMnO_4$, Na_2MnO_4) 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 heptavalente (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 carbon-carbonées et contiennent des électrons.

II.5.2- 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 peroxydisulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour

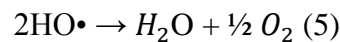
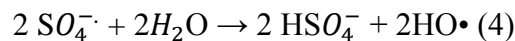
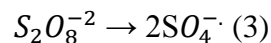
l'assainissement in situ, et l'application de PS d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ($Na_2S_2O_8$) est le premier choix pour le traitement d'oxydation chimique in situ (ISCO). Le PS est moins cher par rapport aux autres oxydants 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 kJ mol^{-1} et de $1,497 \text{ \AA}$ [19]

II.5.2.1- Génération du radical SO_4

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

a- Activation thermique du persulfate

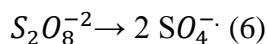
L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. Bartlett et Cotman (1949) proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en solution aqueuse suivant :



Kolthof et Miller (1951) ainsi que Price et Clifton (1996) rapportent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

b- Photolyse du persulfate

Il a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux $SO_4^{\cdot-}$ [Tsao et Wilmarth., 1959].



Les longueurs d'onde de phototransformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351 nm [20]

c- Activation par les ions métalliques :

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



II.5.2.2- Propriétés du radical sulfate

Le radical $SO_4^{\cdot-}$ 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 $HO\cdot$.

Standbury (1989) a déterminé le potentiel d'oxydoréduction du couple $SO_4/SO_4^{\cdot-}$ à 2,43 V à partir de la décomposition du persulfate. Huie *et coll.*, (1991b) ont déterminé ce potentiel à 2,41 V (I=0) et 2,43 V (I=0,1 M). Liang *et coll.*, (2007) cite une valeur voisine de 2,6 V.

II.5.2.3-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.5.2.4-Réactivité du radical sulfate

a. Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical $SO_4^{\cdot-}$, comme $HO\cdot$, réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins, $SO_4^{\cdot-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [21]D'après Neta *et coll.*, (1977) et Steenken *et coll.*, (1977), le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

b. Réactivité avec les alcools : [22]

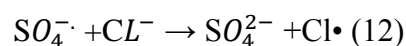
proposent un mécanisme en chaîne pour l'oxydation des alcools par les radicaux sulfate:



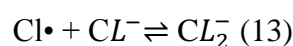
c. Réactivité avec les composés inorganiques :

- 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 $SO_4^{\cdot-}$ s'additionne sur l'anion. Le radical sulfate peut être utilisé pour produire des radicaux à partir de nombreux anions Inorganiques, notamment $Cl\cdot$. Alors que la réaction de $HO\cdot$ et Cl^- conduit au radical $Cl\cdot$ seulement en milieu acide; $SO_4^{\cdot-}$ permet la formation de ce radical en toutes conditions.

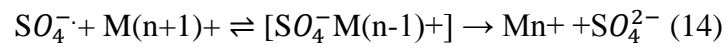


Cette réaction est suivie par la réaction :

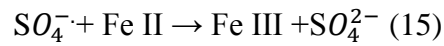


d. Réactivité avec les cations métalliques :

D'après [23] 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 $FeSO_4^+$. L'équation générale de réaction du radical sulfate avec un cation métallique est donnée par :

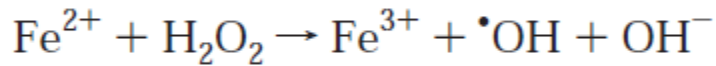


Exemples:



II.6. Dégradation de l'éosine en utilisant le persulfate activé par le fer

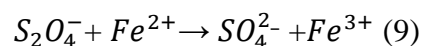
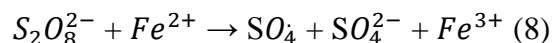
L'utilisation de métaux de transition, dans le traitement catalytiques, offre une autre option de génération de radicaux. Le plus connu de ces systèmes est peut-être le réactif de Fenton, qui conduit à la génération de radicaux hydroxyles selon la réaction suivante:



La formation de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en tant qu'espèce oxydante principale ne peut être réalisée que par catalyse par métal de transition. Le persulfate peut être activé par transfert à un électron en utilisant des métaux tels que l'argent, le cuivre, le fer, le zinc, le cobalt et le manganèse formant le radical sulfate. [24] ont également démontré que l'activation du persulfate peut être mieux soutenue en solution, en particulier lors de l'utilisation de systèmes bimétalliques et trimétalliques à base de fer rendant le processus plus efficace pour une application à long terme.

Le fer, le métal le plus étudié, est un activateur efficace, relativement non toxique, respectueux de l'environnement et plus rentable que toute autre transition.

Le procédé persulfate activé par Fe (II) a été utilisé dans le traitement des eaux usées, notamment pour l'oxydation chimique in situ à l'aide de radicaux sulfate[x]. 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 Fe^{2+} , abaissant ainsi la concentration de radicaux de sulfate qui sont disponibles pour dégrader les contaminants dans le système. De plus, il est très difficile de contrôler la vitesse de réaction car elle dépend fortement de la quantité de métaux de transition, principalement des composés ferreux.

Dans le travail de [Park] ont montré que plus la quantité du fer est grande plus la dégradation est moins efficace (Figure d). Pour résoudre ces problèmes, la génération électrochimique de Fe (II) à l'aide d'une anode en fer a été proposée dans cette étude car la concentration en Fe (II) influence grandement l'activation du PS. Donc l'activation du PS par une anode de fer pour dégrader l'éosine peut être réalisé.

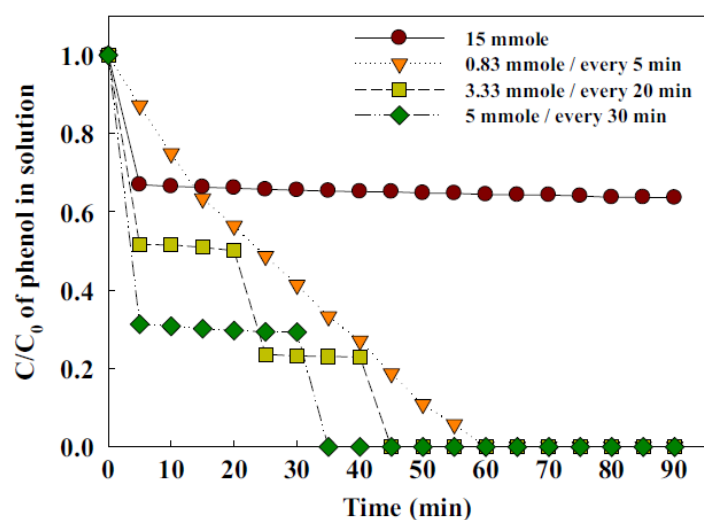


Figure 10 : Oxydation du phénol en fonction du débit d'injection par étapes de Fe (II).

L'activation du persulfate par une anode de fer, consiste à réaliser une cellule électrochimique dont l'anode est en fer. Le fer bimétallique est produit électrochimiquement et proportionnel à la quantité du courant injecté, réagit avec le persulfate pour produire en fin le radical sulfate.

A notre connaissance une seule étude à réaliser la dégradation de l'éosine en présence des espèces métalliques (le fer). [25] ont réalisé la dégradation de l'éosine par effet Fenton en utilisant le fer.

L'oxydation du colorant Eosin Y a été étudiée avec le procédé Fenton et le procédé photo-Fenton. Avec le procédé UV – Fenton et Fenton, 42,5% et 21,3% du colorant pourraient être éliminés de l'eau, respectivement. Cependant, 94,1% du colorant a été éliminé dans Solar-Fenton en 90 min. Sur la base du procédé solaire-Fenton, l'effet de la valeur du pH et de la concentration de colorant, Fe_2^+ , H_2O_2 ainsi que la concentration d'acide oxalique sur l'efficacité de dégradation de l'éosine Y ont été étudiés. En 60 min, 96% de l'éosine Y était dégradée lorsque la valeur du pH était de 3,5 et la concentration de Fe^{2+} , H_2O_2 et acide oxalique était de 10 mol / L, 600 mg / L et 300 mg / L, respectivement. La dégradation de l'éosine Y dépendait de la concentration de colorant. C'est-à-dire qu'une concentration plus élevée d'éosine Y a entraîné une efficacité de dégradation plus faible. Dans les conditions de pH 3,5, l'équation cinétique apparente de l'éosine Y était $-dC / dt = 0,000249 [Eosine Y]^{0,78} [Fe_2^+]^{1,14} [H_2O_2]^{1,26}$. Pendant ce temps, cette recherche a également prouvé que l'acide oxalique pouvait améliorer l'efficacité photocatalytique dans le processus solaire-Fenton.

Conclusion :

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 EOSINE par persulfate de potassium $K_2S_2O_8$.

D'après les résultats obtenus, nous concluons que la dégradation par le persulfate , en présence des métaux, peut être employée efficacement pour l'élimination de L'EOSINE.

.

References

Bibliographiques

References Bibliographiques

Reference est Bibliographies

- [1] Zollinger H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition, 2004].
- [2] Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 24 septembre 2004.]
- [3] I. Arslan Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. J. Hazard Mater., 2001, 85, 3, 229-241.]
- [4] Chakraborty, J.N., 20 Dyeing with natural dyes, in Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles. 2014, Woodhead Publishing India: p. 233-261.]
- [5] Fghire Rachid ; Elbouhali Hamid; Esshaimi Mohsine ; Khouhaddo, « Caractérisation d'un Colorant Naturel. »; Mémoire de la licence, Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc, 2006.]
- [6] Fatima Zahra Saidi « Elimination d'bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, 2013, 4.]
- [7] Fghire Rachid ; Elbouhali Hamid; Esshaimi Mohsine Khouhaddo, « Caractérisation d'un Colorant Naturel. »; Mémoire de la licence, Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc, 2006.]
- [8] Bousnoubra, I. étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire ère, université de Constantine (2010)].
- [9] Trabelsi, H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, université de Monastir Tunisie (2014)].
- [10] fr.wikipedia.org/wiki/Éosine (mot clef : l'Eosine).]

References Bibliographiques

- [11] [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].
- [12] [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].
- [13](Groves et Buckley, 1980 ; Calabro *et al.*, 1990).
- [14](Van Der Bruggen *et al.*, 2003)
- [15] [Z, 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, 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].
- [16] [. Singh, V.P. Singh, Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland (2015) 187-204].
- [17] [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.].
- [18][Chemistry of persulfate in water and wastewater treatment: Stanisław Waclawek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Gröbel, Vinod V.T. Padil, Miroslav Černík, Dionysios.D.

References Bibliographiques

Dionysiou]

[19] [Huieet *coll.*, 1989 ; Herrmann., 2007].

[20] [Degradation of bisphenol A using electrochemical assistant Fe(II)-activated peroxydisulfate process Chun-wei Yang, Water Science and Engineering 2015, 8(2):139e144].

[21]Netaet *coll.*, 1977].

[22] [Levey G et Hart E. J. Journal of Physical Chemistry 79 (1975) 1642-1646.] proposit

[23][Buxton G.V et Salmon G.A. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism

[24][Ayoub et Ghauch, 2014]

[25][Zheng et al,2007]

References Bibliographiques

Résumé :

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'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 (EOSINE), via des espèces radicalaires, générés par l'activation du persulfate.

Mots clés : Eosine, 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 the polyvalent dye (Eosin) by radical species generated by activation of persulfate.

Key words: Eosin, degradation, ISCO .

ملخص:

الأصبغ من أهم أسباب تلوث المياه الذي يعتبر احد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم الذي يسبب تدهور وفقدان حياة الحيوانات والنباتات .

ومن بين الحلول المستعملة الأوكسدة الكيميائية في الموقع هي تقنية معالجة تستخدم فيها على سبيل المثال (برمنغنات كبريتات و الأوزون) لإزالة الملوثات وذلك بتحفيز الجذور.