

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA

FACULTE DESSCIENCES

N°...../2018

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Thème

**Dégradation du bleu de bromothymol par le
persulfate de potassium**

Réalisée par:

BELOUADAH Mounir

BEN YETTOU Yassine

Soutenue publiquement le : 28 /06/2018 devant le jury composé de :

H.Seghouani	MCA	Université M ^{ed} Boudiaf-M'sila	Président
M. Djehiche	MCA	Université M ^{ed} Boudiaf-M'sila	Rapporteur
K. Berarma	MCA	Université M ^{ed} Boudiaf-M'sila	Examineur

Année : 2017 / 2018

Remerciement

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage qu'il m'a donné pour mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail.

Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur monsieur DJEHICHE MOKHTAR de son encadrement, sa disponibilité et son aide. J'ai beaucoup appris. Merci encore.

Je tiens à remercier l'ingénieur de laboratoire NAZIHA et ZAHRA pour son aide, et son soutien.

Mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.

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.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses

Sommaire

Introduction.....	1
I. Les colorants.....	2
I.1. Définition.....	2
I.2. Principaux colorants.....	2
I. 2. 1. Les colorants à mordant.....	2
I. 2.2 .Colorants azoïques insolubles.....	2
I. 2.3. Colorants de cuve et leurs leuco-esters.....	3
I. 2. 4. Colorants acides (anioniques).....	3
I.3. Toxicité et dangers des colorants.....	4
I.4. Le bleu de bromothymol (BBT).....	5
II. Techniques de traitement des eaux.....	6
II.1. Techniques conventionnelles.....	6
II.1.1. Traitement biologique.....	6
III.1.2. Traitement par adsorption sur charbon actif.....	6
III.1.3. Oxydation électrochimique.....	6
III.1.4.Filtration sur membrane.....	6
II.2. Techniques non conventionnelles (Oxydation chimique In-Situ (ISCO)).....	7
III.2.1. Oxydation par peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	7
III.2.1.1. Le procédé photochimique H ₂ O ₂ / UV	7
III.2.1.2.Le procédé de Fenton H ₂ O ₂ / Fe(II).....	7
III.2.1.3. Le procédé photo-catalytiqueTiO ₂ / UV :.....	7
III.2.2. Oxydation par permanganate de potassium (KMnO ₄).....	8
III.2.3 Oxydation par l'ozone.....	8
III.2.4. Oxydation par persulfate.....	9
III.2.4.1.Propriétés physiques et chimiques du persulfate.....	9
III.2.4.2.Activation du persulfate et génération du radical SO ₄ -•.....	10

a) Activation thermique du persulfate.....	10
b)Activation par photolyse du persulfate.....	11
c)Activation par les ions métalliques.....	11
III.2.4.3. Propriétés du radical sulfate.....	11
III.2.4.4.Modes d'action du radical sulfate.....	12
a)Réactivité avec les composés aromatiques.....	12
b)Réactivité avec les alcools.....	12
c)réactivité avec les composés inorganiques.....	12
IV. Matériels et méthodes.....	14
IV.1. Matériels.....	14
IV.1.2. Techniques d'analyse.....	14
IV.1.2. 1. Spectroscopie UV-Visible.....	14
IV.1.2. 2. Le spectrophotomètre Visible.....	14
IV.1.2. PH mètre.....	15
IV.1.1. Produits.....	15
IV.2.. Les méthodes.....	16
IV.2.1.Préparation de la solution mère.....	16
IV.2.2.Réalisation des courbes d'étalonnage.....	16
IV.2.3.Méthode de dégradation de BBT.....	16
V. Résultats expérimentaux.....	17
V.1. Spectre d'absorption de BBT.....	17
V.2. Droite d'étalonnage et coefficient d'extinction molaire.....	18
V.3. Dégradation de BBT en milieu acide.....	19
V.3.1. Effet de la concentration initiale de BBT.....	20
V.3.2. Effet de la concentration initiale de persulfate (PS).....	21
V.3.3. Effet de la température.....	22
V.3.4. Effet du pH sur la dégradation du BBT.....	22

V.3.5. Effet de la nature de l'acide.....	23
V.3.6. Effet de chlorure de potassium sur la dégradation du BBT.....	24
V.3.7. Effet de sulfate de fer sur la dégradation du BBT.....	25
V.3.8. Produit de dégradation du BBT.....	26
V.4. Dégradation du BBT en milieu basique	27
V.5. Constante de vitesse apparente et comparaison entre l'efficacité de dégradation dans les deux milieux.....	30
V.6. Test sur un colorant commerciale.....	32
Conclusion.....	33
Référence.....	34

LISTE DES FIGURES

Figure.01. Blue DeMordant.....	2
Figure.02.Colorant Azoïque.....	3
Figure 03: Colorant Réactif.....	3
Figure 04: Colorants acides.....	4
Figure 05: Colorants acides $\text{PH} \approx 5$	4
Figure 06: Colorants acides $\text{PH} \leq 3$	4
Figure 07: Le bleu de bromothymol	6
Figure 8 : mécanismes de dégradation de composés organiques par les rayons UV en présence de TiO_2	9
Figure 09 : Spectroscopie UV-Visible.....	15
Figure 10 : Le spectrophotomètre Visible	16
Figure 11 : PH mètre.....	16
Figure 12 : Méthode de dégradation de BBT.....	18
Figure 13 : Spectre du BBT dans l'UV et visible.....	19
Figure 14 : Droite d'étalonnage du BBT à différentes pH.....	20
Figure 15: Effet de la concentration initiale du BBT sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales: $\text{PS} = 1\text{g/l}$ ($3,7 \cdot 10^{-3}\text{ M}$), $\text{pH} = 3$ et $T = 60^\circ\text{C}$).....	21
Figure 16 : Effet de la concentration initiale de persulfate de potassium sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : $[\text{BBT}] = 30\text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$, et température, 60°C).....	22
Figure 17 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : $[\text{BBT}] = 30\text{ mg/l}$, $[\text{PS}] = 1\text{g/l}$ et $\text{pH} = 3$).....	23
Figure 18 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : $[\text{BBT}] = 30\text{ mg/l}$, $[\text{PS}] = 1\text{g/l}$ et $T = 60^\circ\text{C}$).....	24
Figure 19 : Effet la nature de l'acide sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : $[\text{BBT}] = 30\text{ mg/l}$, $[\text{PS}] = 1\text{g/l}$ et $T = 60^\circ\text{C}$).....	25
Figure 20 : Effet KCl sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : $[\text{BBT}] = 30\text{ mg/l}$, $[\text{PS}] = 1\text{g/l}$ et $T = 60^\circ\text{C}$).....	25

Figure 21 : Effet de sulfate de fer sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l).....	26
Figure 22 : Produits de la dégradation de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).....	26
Figure 23 : Dégradation de BBT à différents conditions.....	28
Figure 24 : Produits de la dégradation de BBT ([BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).....	29
Figure 25 : Comparaison entre les produits de la dégradation de BBT en milieu acide et milieu basique (pH=3 et 10) ([BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l).....	30
Figure 26 : Dégradation d'une pate colorante en milieu acide (pH=3 et T=70°C).....	32
Figure 27: Dégradation d'une pate colorante en milieu basique (pH=10 et T=70°C).....	32

Introduction :

L'augmentation de la population mondiale et les activités industrielles, de même que les traitements chimiques utilisés en agriculture, nécessitent de nouvelles recherches dans la mise au point de procédés de traitements des eaux. Les contraintes réglementaires en matière de qualité ont été fortement renforcées ces dernières années, tant en Algérie qu'au niveau mondial.

Aujourd'hui, les paramètres physico-chimiques permettant l'appréciation de la qualité des eaux sont nombreux ; on peut citer la DCO (demande chimique en oxygène), la DBO la demande biologique en oxygène, la dureté de l'eau, la température et le PH,...).

Pour améliorer la qualité de l'eau et préserver sa quantité sur terre, le traitement des eaux usées fait objet d'un grand nombre de travaux de recherche. Actuellement, on se sert des techniques et des méthodes de traitement, plus au moins efficaces et parfois non écologique. Les techniques de traitement des eaux varient de techniques simples tels que le dégrillage et le tamisage aux techniques plus complexes tel que le traitement bactériologique.

A l'heure actuelle la méthode la plus répandue pour éliminer les substances organiques est la méthode biologique. Deux problèmes sont liés à ce procédé : 1) recyclage impossible. 2) composés bio réfractaires.

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

Le BBT est un dérivé de colorant textile et souvent déployé comme un indicateur de pH, En raison de sa large application et les risques de liaison avec d'autres colorants (en particulier les colorants à base azoïque), sa minéralisation est considérée comme importante.

Dans ce travail nous avons étudié la dégradation du BBT par le persulfate de potassium, pour cette raison nous avons divisé le manuscrit en cinq chapitres:

Le premier chapitre a été consacré à la définition des colorants, puis le deuxième chapitre qui a éclairé le cadre législative pour préserver l'environnement. Les techniques de traitement des eaux ont été traitées dans le troisième chapitre ensuite les méthodes expérimentales et la partie résultat ont été discutés dans les chapitres quatre et cinq respectivement.

I. Les colorants :

I.1. Définition :

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 : C=O, C=S, -C=N, -N=N-, -N=O, -NO₂, les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

I.2. Principaux colorants :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques [1].

I. 2. 1. Les colorants à mordant :

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

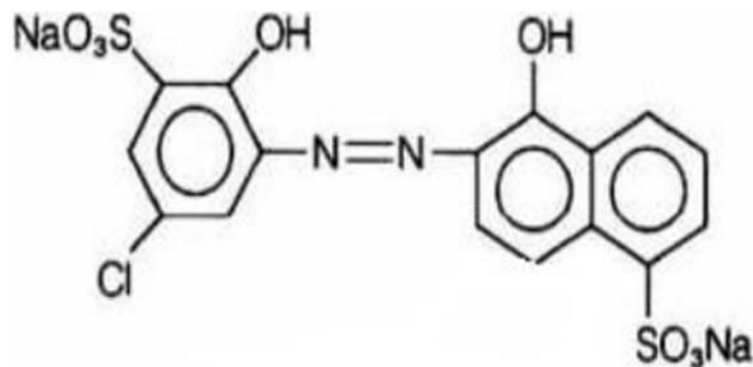


Figure 01: Formule chimique du Blue de mordant.

I. 2.2. Colorants azoïques insolubles :

Il est possible de traiter les métaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptible de former in situ un colorant azoïque insoluble emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation copulation. On prépare une fibre avec une

combinaison copulant (naphtol), et l'on fait ensuite agir dans un second bain, une combinaison de diazonium, il se forme un colorant azoïque sur la fibre.

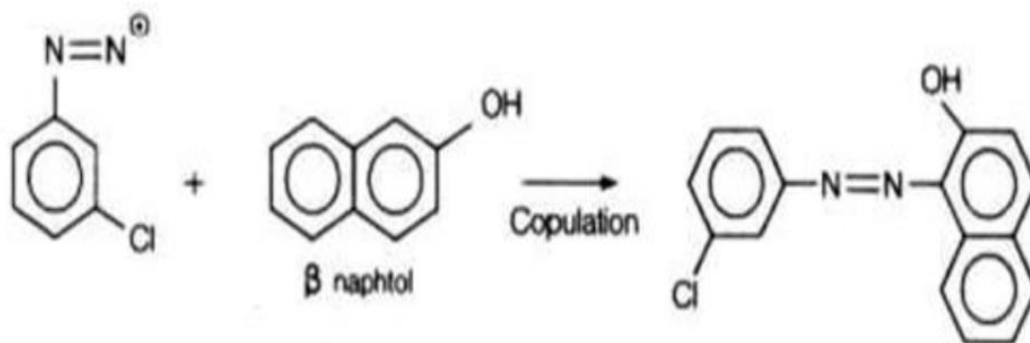


Figure 02: Formation d'un colorant Azoïque.

I. 2.3. Colorants de cuve et leurs leuco-esters :

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservé pour désigner toute une série de colorant ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.

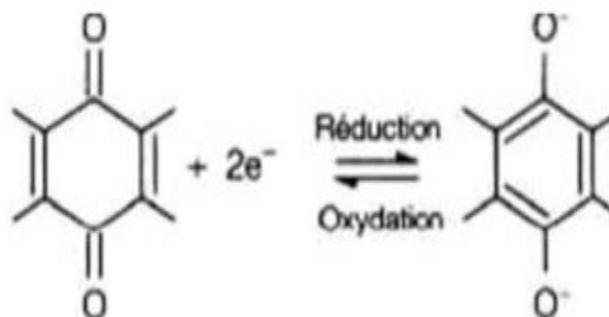


Figure 03: Formation d'un colorant de cuve

I. 2. 4. Colorants acides (anioniques) :

Un colorant acide possède un à quatre groupes sulfonâtes. Ceci n'implique pas forcément le Caractère acide ou basique de la solution colorante. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium. Leur nature acide explique leur affinité

pour les fonctions basiques des fibres de polyamide et de laine. En général avec ces colorants, la teinture s'effectue en bain acide.

Pour le polyamide, cela s'effectue sous différentes conditions de pH :

pH \approx 5 :

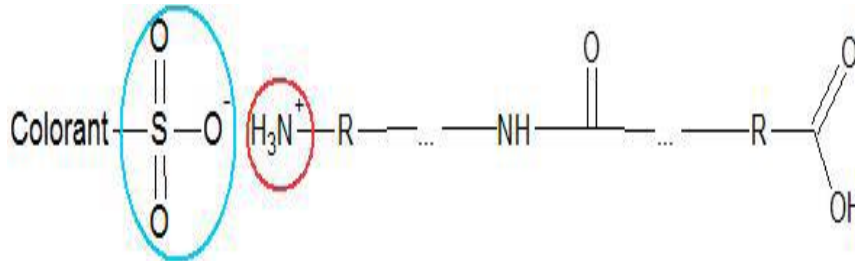


Figure 05: Mécanisme de réaction avec le polyamide à pH \approx 5.

pH \leq 3 :

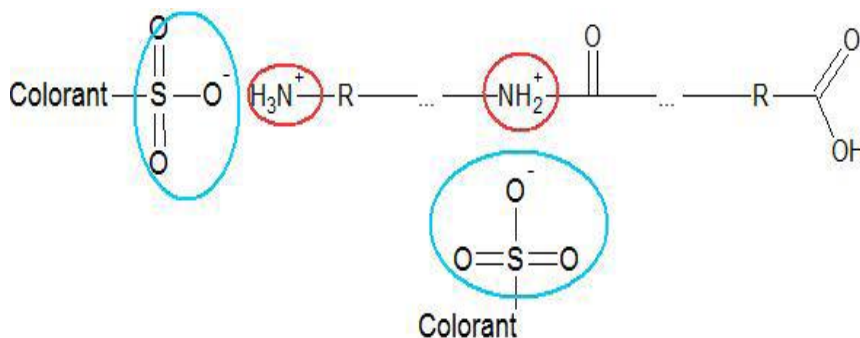


Figure 06: Mécanisme de réaction avec le polyamide à pH \leq 3.

L'interaction fibre/colorant est également basée sur des liaisons secondaires telles que les forces de Van der Waals. Ces liaisons secondaires s'établissent préférentiellement avec des colorants de poids moléculaire plus élevé, qui forment des agrégats à forte affinité avec la fibre.

I.3. Toxicité et dangers des colorants :

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les

colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître une pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [2].

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements Phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [3].

Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risques de cancer [4].

L'E150 : (Caramel) : C'est un colorant culinaire traditionnel obtenu par chauffage du saccharose. Il y a formation du pyrazine et surtout diméthyle imidazole à raison de 50 à 70 mg/kg de colorant. Ce composé est responsable de convulsions chez diverses espèces animales [5].

I.4. Le bleu de bromothymol (BBT) :

Le bleu de bromothymol ou dibromothymol sulfone phtaléine; est un colorant de la famille des sulfonephtaléines (structure de base le triphénylméthane (Figure 7)), souvent utilisé comme indicateur coloré de pH. En effet, il possède des propriétés halo chromiques.[6]

Formule moléculaire : $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$.

Masse molaire : 624.38 g/mol.

Constante d'acidité (Pka) : 7.1.

Le BBT présente une couleur jaune dans sa forme acide ($pH < 7$) et une couleur bleu dans sa forme basique ($pH > 7$). La figure 7 montre la structure moléculaire du BBT dans les deux formes.

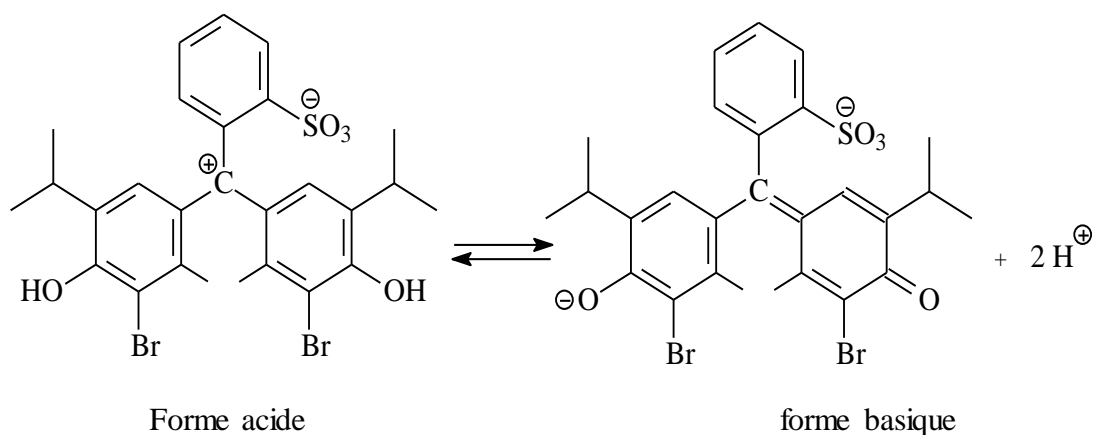


Figure 07: Formule chimique du bleu de bromothymol.

Selon la directive Européenne 91/155/CEE

- Le BBT est une substance sans danger.
- Mesures à prendre en cas de déversement accidentel : Eviter la contamination du sol, des eaux et des égouts.
- Risque pour le milieu aquatique et pour le milieu terrestre.

III. Techniques de traitement des eaux :

III.1. Techniques conventionnelles :

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

III.1.1. Traitement biologique :

L'épuration biologique des eaux usées a pour but d'éliminer les matières organiques biodégradables. Cette élimination est confiée à des micro-organismes utilisant les matières organiques comme nutriments. Cette dégradation biologique entraîne donc une transformation de matière.

III.1.2. Traitement par adsorption sur charbon actif :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs).

III.1.3. Oxydation électrochimique :

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe (oxydation anodique) ou indirecte (production des espèces radicalaires).

III.1.4. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse.

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

Sont des procédés de traitement - de l'eau ou bien de l'air - dont le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes. Ces techniques permettent la production d'un oxydant puissant (OH^\cdot , Cl^\cdot , SO_4^\cdot ...) à partir d'un réactif primaire. [7]

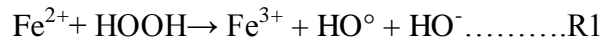
II.2.1. Oxydation par peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

II.2.1.1. Le procédé photochimique H_2O_2 / UV :

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

II.2.1.2. Le procédé de Fenton H_2O_2 / Fe(II) :

Le procédé Fenton fait réagir du peroxyde d'hydrogène avec des ions Fe(II) selon la réaction suivante [7]:



II.2.1.3. Le procédé photo-catalytique TiO_2 / UV :

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur, non-toxique, utilisé souvent dans la photo dégradation des composés organiques. L'incidence d'un photon dont l'énergie est comprise dans la bande d'absorption du semi-conducteur permet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la libération d'un électron et à la création d'une lacune.

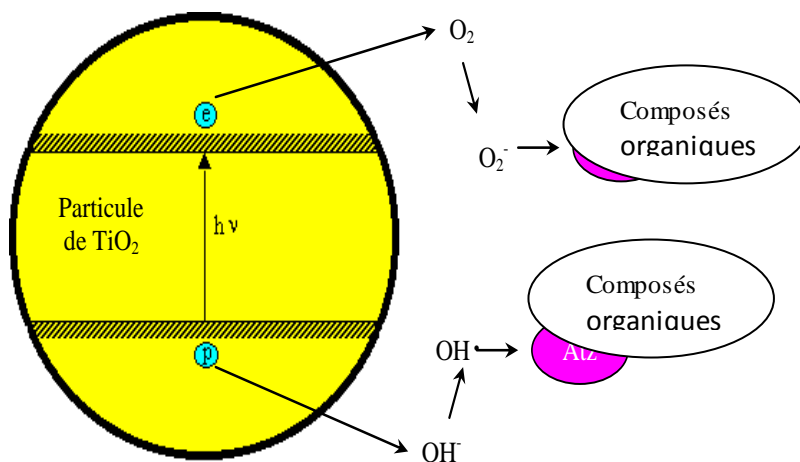
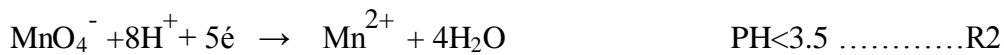


Figure 8 : mécanismes de dégradation de composés organiques par les rayons UV en présence de TiO_2

II.2.2.Oxydation par permanganate de potassium (KMnO₄) :

Le permanganate de potassium est un oxydant chimique, il a été utilisé depuis longtemps dans le traitement des eaux usées et également dans les applications industrielles. Il réagit principalement par des réactions directes de transfert d'électrons plutôt que par des intermédiaires radicalaires. Le nombre d'électrons transférés, ainsi que les mécanismes de réaction qui dominent, dépendent du PH du système. Généralement, plus d'électrons sont transférés dans des conditions de PH acide comme le montrent les demi-réactions suivantes:



II.2.3.Oxydation par l'ozone :

L'oxydation chimique in situ (ISCO) utilisant l'ozone implique l'introduction de ce gaz (O₃) dans le sous-sol pour dégrader les contaminants organiques préoccupants. L'ozone est l'oxygène tri-moléculaire et un oxydant fort qui est un gaz dans les conditions atmosphériques.

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

➤ Réactions d'oxydation directe :

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

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

➤ Réactions radicalaires :

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



Par exemple :



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

II.2.4. Oxydation par 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 de l'est moins connus.

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.2.4.1. Propriétés physiques et chimiques du persulfate :

a) Chimiques :

Formule brute : $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

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

b) Physiques :

Masse molaire : $270,322 \text{ g/mol}$

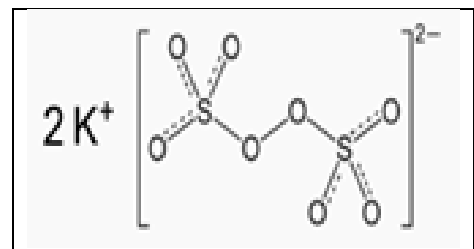
Température de décomposition : $\sim 100^\circ\text{C}$

Densité : 2,48

Solubilité :

Eau : 47 g/L à 20°C

Aspect : incolore



Le persulfate (PS) ou le peroxosulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour l'assainissement in

situ, et l'application de PS d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est le premier choix pour le traitement d'oxydation chimique in situ (ISCO). Le PS est moins cher par rapport aux autres oxydants utilisés in situ, mais il est encore plus cher que le peroxyde d'hydrogène pour les applications à grande échelle.

L'énergie de dissociation de liaison et la longueur de liaison de PS ont été respectivement déterminées comme étant de 140 kJ mol^{-1} et de $1,497 \text{ \AA}$ [8]

II.2.4.2. 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.

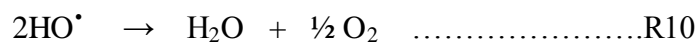
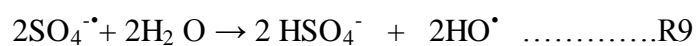
L'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Toutefois, ce sel est très stable à température ambiante et les réactions avec cet ion sont généralement lentes. Peu de données sont disponibles sur les constantes d'acidité de cet anion.

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 [9]:



a) Activation thermique du persulfate :

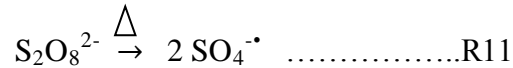
L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. [10] proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en solution aqueuse suivant :



[11] rapporte 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) Activation par photolyse du persulfate :

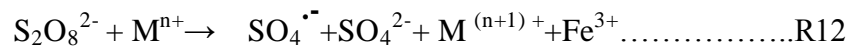
Il n'a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [12].



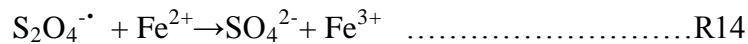
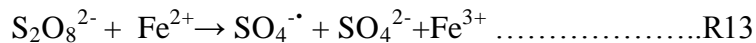
Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351 nm [13].

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.



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 [14]

II.2.4.3. 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 HO^{\cdot} . Le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{SO}_4^{\cdot-} / \text{SO}_4^{2-}$ est égale à 2,4 V [13].

II.2.4.4. 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

a) Réactivité avec les composés aromatiques :

Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, comme 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 [15] le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

b) Réactivité avec les alcools :

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

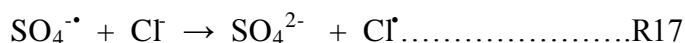


c) Réactivité avec les composés inorganiques :

- Les anions :

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

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

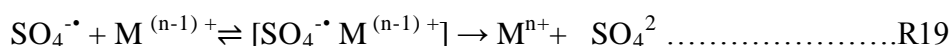


Cette réaction est suivie par la réaction

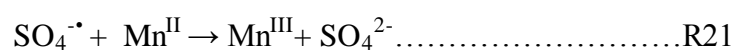


- Les cations métalliques :

D'après [17], 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 donné par :



Exemples:



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 09) 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 09 : Spectroscopie UV-Visible

III.1.2. 2. Le spectrophotomètre Visible :

Le spectrophotomètre visible DR2800TM technologie RBT est destiné à identifier les composés chimiques présents dans l'eau, par balayage de longueurs d'onde.  tant un appareil indispensable, ce spectromètre permet de donner la concentration de ces espèces dans l'eau analys e.

Gr ce 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 10 : Le spectrophotomètre Visible

III.1.2.3. PH mètre :

L'instrument Hanna PH 2.11 est un PH-mètre de laboratoire à microprocesseur conçu pour la mesure du PH et de la température. Les mesures du PH sont compensées en température, manuellement ou automatiquement grâce à la sonde de température. L'instrument est équipé de larges afficheurs à cristaux liquides, permettant d'afficher simultanément le PH. L'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de PH 2.7 et 10.



Figure 11: PH mètre

III.1.1. Produits :

Dans ce projet nous avons utilisé des produits chimiques afin de réaliser l'étude de dégradation du BBT:

Persulfate de potassium (Merck)
Bleu de bromothymol (Merck)
Hydroxyde de sodium (Merck)
Sulfate ferreux (SIGMA-ALDRICH)
Acide sulfurique (SIGMA-ALDRICH)
Acide benzoïque (Merck)
Hydrochlorique acide (SIGMA-ALDRICH)

III.2. Les méthodes :

III.2.1. Préparation de la solution mère :

Au départ on prépare 1 litre de la solution mère du BBT en pesant 30 mg de ce dernier. La quantité du BBT est ensuite versée dans une fiole jaugée d'un litre, sous agitation magnétique et chauffage entre 40 et 60 °C pendant 5 heures. Le BBT donne une couleur jaune à PH acide, une couleur verte à PH neutre et couleur bleu à PH basique.

Pour ajuster le PH de la solution on prépare des solutions diluées de 0,1 M pour l'acide et la base. Concernant le persulfate et pour éviter sa réactivité en solution, on l'injecte au dernier moment dans le mélange réactionnel.

III.2.2. 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 BBT (30, 15 mg, 10 et 6 mg/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 BBT $A=f(C)$.

III.2.3. Méthode de dégradation de BBT :

La dégradation du BBT s'effectue, dans un bécher de 100 ml, via la décomposition thermique du persulfate. Tout d'abord on chauffe le BBT de PH connus à la température désiré, puis on ajoute la masse souhaitée du persulfate. Le mélange réactionnel est maintenu sous chauffage et agitation magnétique pour obtenir une température et mélange homogènes (voir Figure 12).

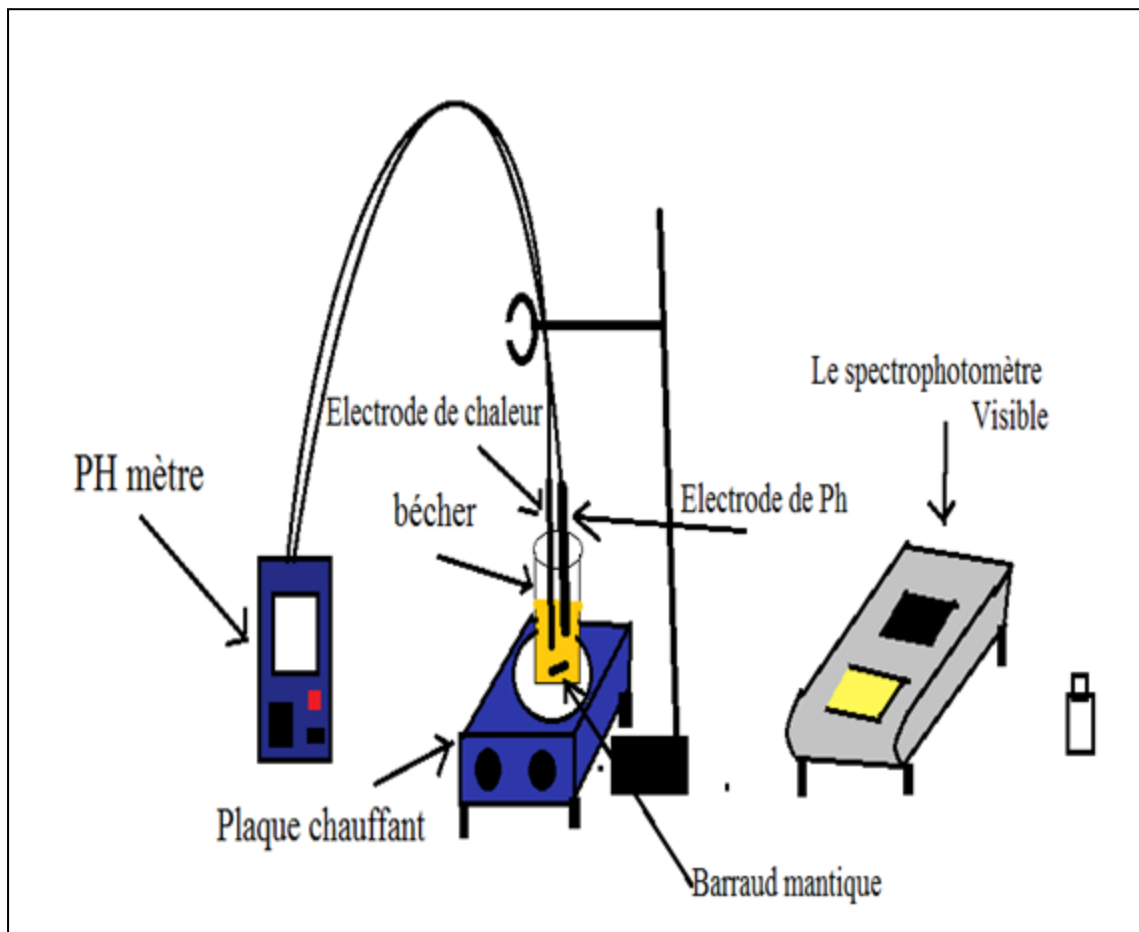


Figure 12 : Montage expérimental de la dégradation de BBT.

Pour suivre l'évolution du BBT au cours de l'expérience on mesure l'absorbance chaque 2 minute pendant 10 minute puis chaque 5 minute jusqu'à la disparition du BBT.

IV. Résultats expérimentaux :

IV.1. Spectre d'absorption de BBT :

Considérons l'expérience dont les résultats sont présentés sur la figure 13. Dans cette expérience, l'absorbance d'une solution du bleu de bromothymol est mesurée au fur et à mesure que le pH de la solution varie. Lorsque le pH de la solution change, on observe une évolution dans le spectre UV-Vis (variation de λ_{\max}) et en conséquence une évolution dans la couleur de la solution de BBT (Figure 13). La forme basique possède un pic de λ_{\max} égale à 615 nm, tandis que la forme neutre et la forme acide possèdent des pics superposés dont λ_{\max} est égale à 430 nm.

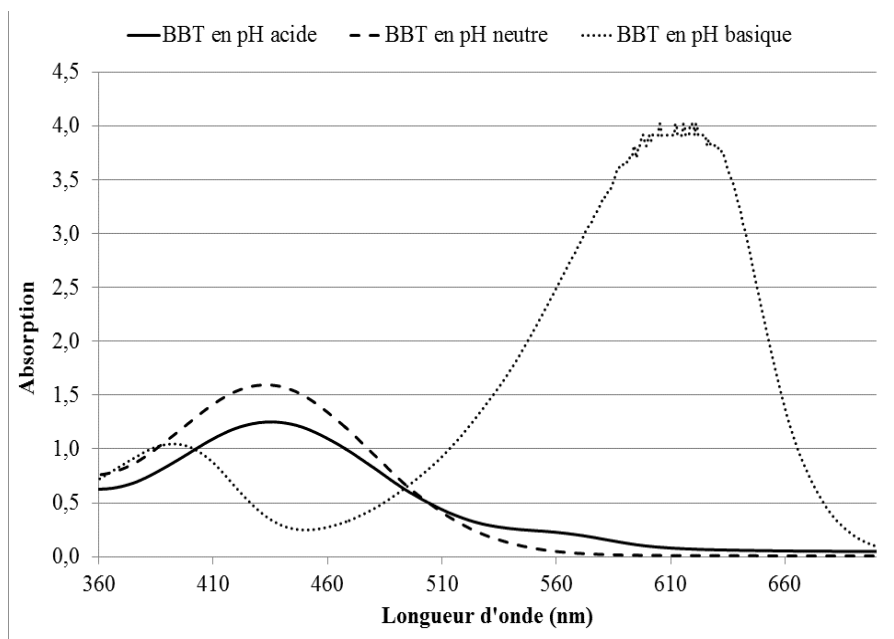
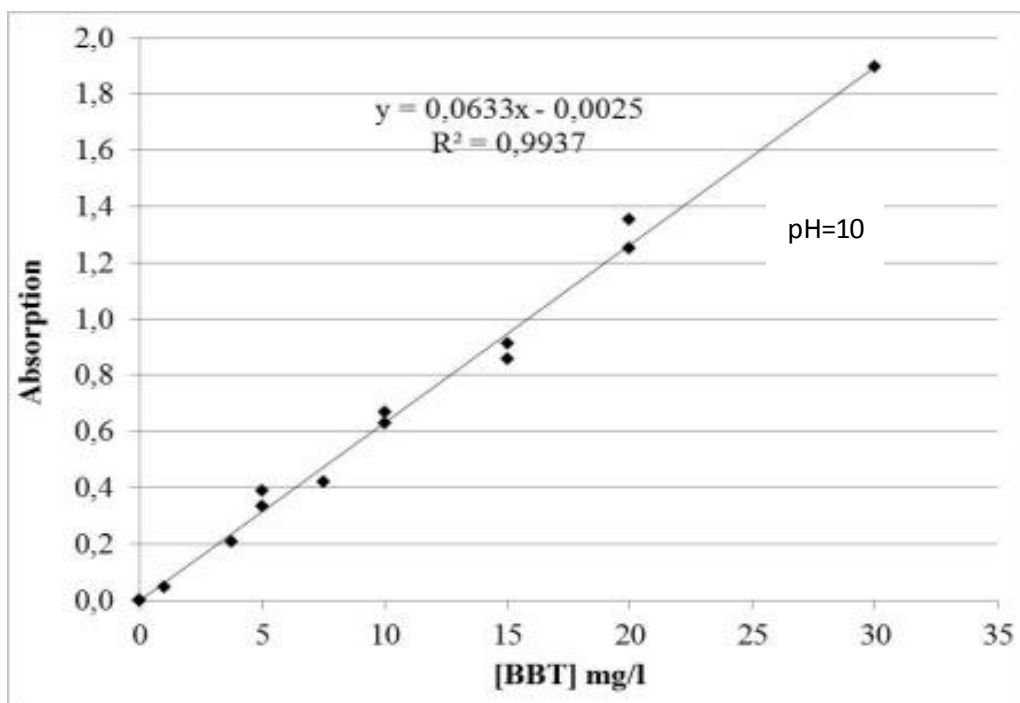


Figure 13 : Spectre du BBT dans l'UV et visible

IV.2. Droite d'étalonnage et coefficient d'extinction molaire :

Cette étude a été réalisée à pH=3,7 et 10, donc nous devons mesurer le coefficient d'extinction molaire pour chaque longueur d'onde, afin de déterminer la concentration de BBT dans le milieu réactionnel (Figure 14).



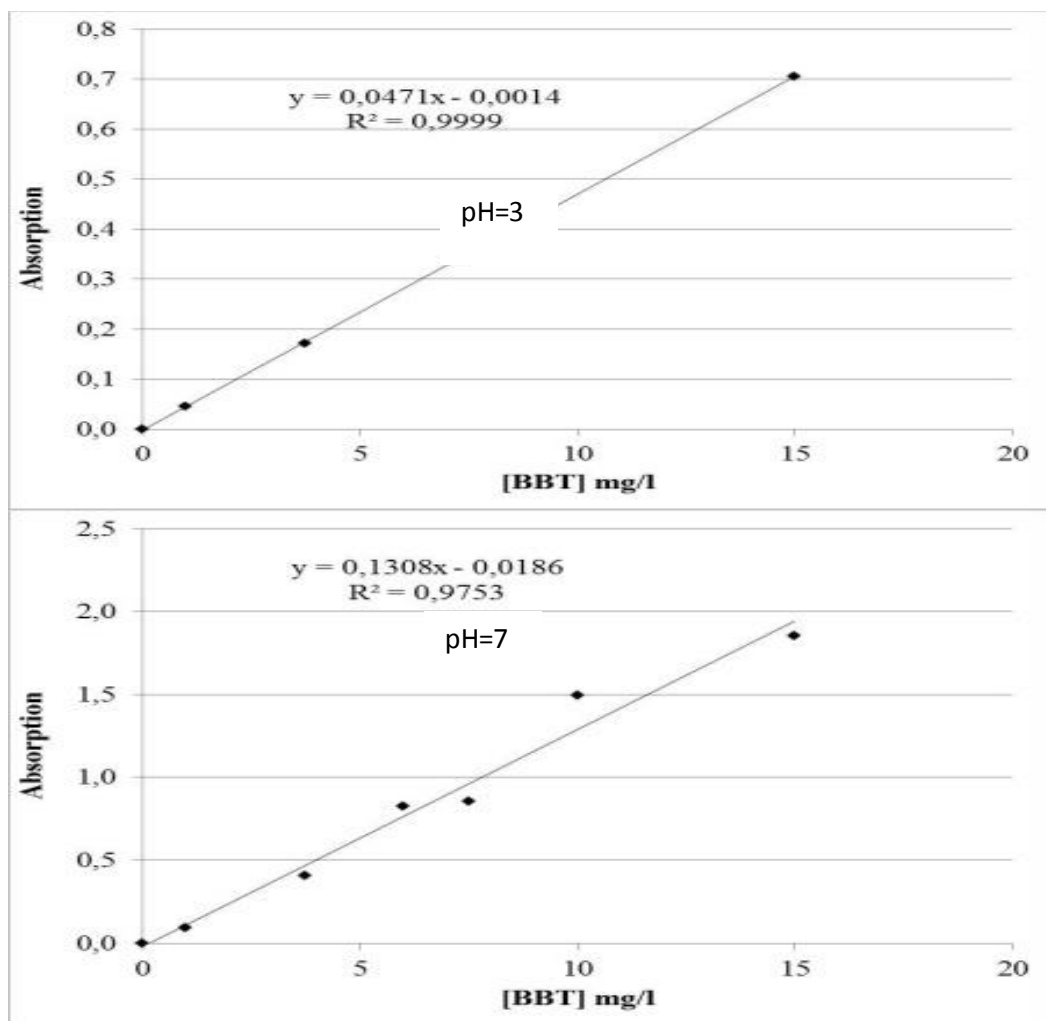


Figure 14 : Droite d'étalonnage du BBT à différentes pH

En partant de l'équation de Béer-Lambert ($A=\epsilon LC$) et en traçant la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration de BBT, on peut déterminer le coefficient d'extinction molaire de BBT (Tableau 1) pour chaque longueur d'onde.

Tableau 1 : Pente et coefficient d'extinction molaire du BBT à différents PH

PH	λ_{\max} (nm)	pente	ϵ (l, mg^{-1}, cm^{-1})
3	430	0,0633	0,03165
7	430	0,0471	0,02355
10	615	0,1308	0,0654

IV.3. Dégradation de BBT en milieu acide :

Comme nous l'avons mentionné en bibliographie, la dégradation de BBT consiste à mélanger ce dernier avec le persulfate de potassium, tout 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.3.1. Effet de la concentration initiale de BBT :

Dans ces expériences, la dégradation du BBT a été réalisée à différentes concentrations de BBT (6, 15, 30 et 45 mg/l) en gardant la concentration du persulfate (PS) constante (1g/l) et en chauffant à 60 °C. La figure 15 montre la cinétique de disparition du BBT à différentes concentrations initiales.. Sachons que $(\text{BBT}(\%) = \frac{[\text{BBT}_0]}{[\text{BBT}_t]} * 100)$, $[\text{BBT}_0]$ est la concentration du BBT à l'instant 0 et $[\text{BBT}_t]$ est la concentration du BBT à l'instant t.

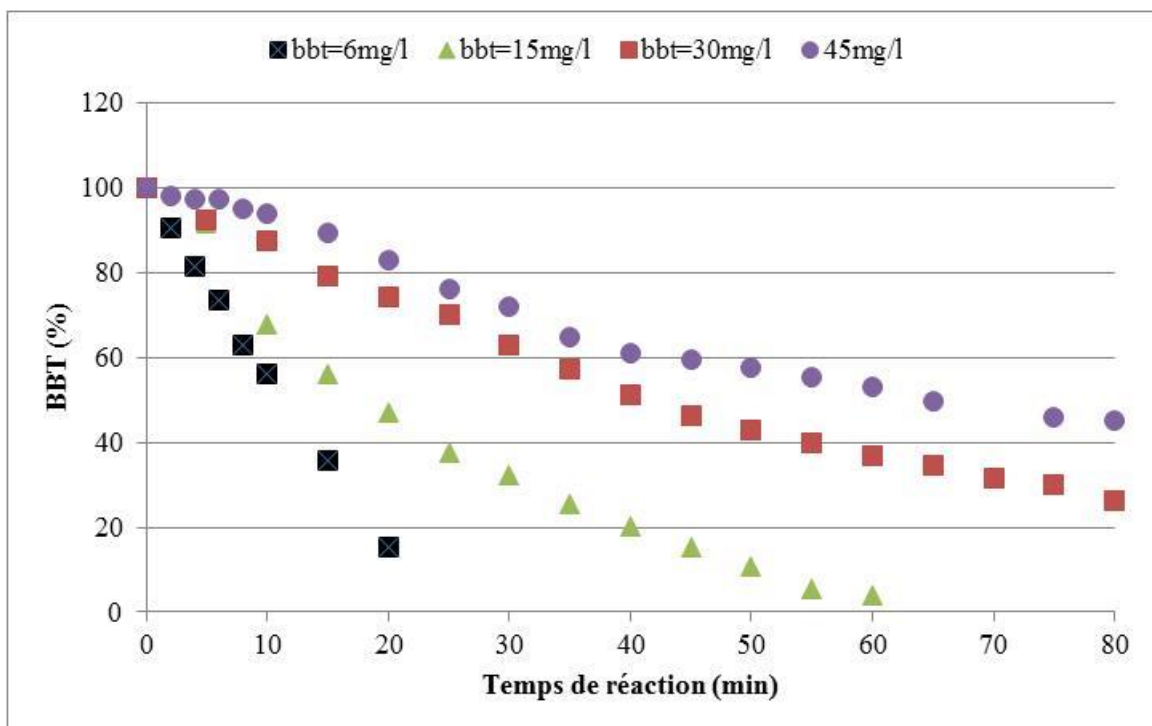


Figure 15: Effet de la concentration initiale du BBT sur l'efficacité de son élimination (les conditions initiales: PS= 1g/l ($3,7 \cdot 10^{-3}$ M), pH=3 et T=60 ° C).

On remarque sur la figure 15 que la dégradation de BBT est complète sur des périodes de temps différentes 20 minute pour 6 mg/l du BBT et plus de 80 minute pour 30 et 45 mg/l. Plus la quantité du BBT 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 est indépendante de la concentration du BBT, donc plus on augmente la quantité de BBT dans le mélange plus les radicaux sulfate passent plus de temps pour dégrader les molécules du BBT.

D'autre part, on remarque sur les quatre courbes que la cinétique de dégradation et après un moment devient lente et forme un plateau surtout pour les concentrations élevées du BBT. Cela peut s'expliquer par la formation des produits de dégradation du BBT qui réagissent avec le radical SO_4° en créant une compétition avec la réaction du BBT et le radical SO_4°

IV.3.2. Effet de la concentration initiale de persulfate (PS) :

La concentration initiale de persulfate joue un rôle important en tant que source de génération de radicaux libres actifs dans le processus de décoloration.

Afin de connaître l'effet de la concentration initiale de PS sur la dégradation de BBT, nous avons effectué des expériences dont on fixe la concentration du BBT à 30 mg/l, la température du chauffage du mélange à 60 °C et on varie la concentration initiale de PS (0.5, 1, 2 et 4 g/l). La figure 16 montre la cinétique de disparition du BBT à différentes concentrations initiales de PS.

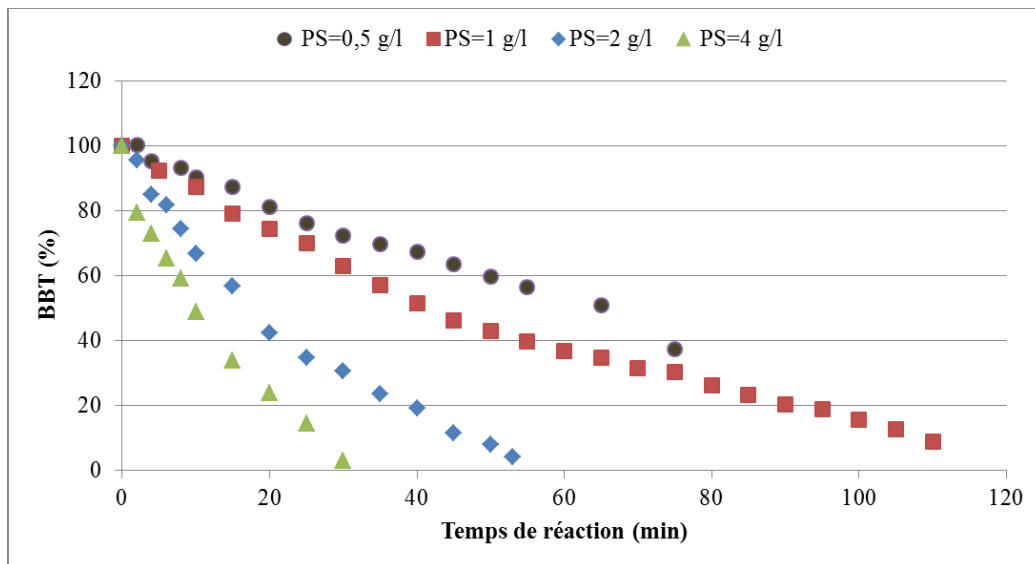


Figure 16 : Effet de la concentration initiale de persulfate de potassium sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, pH =3, et température, 60 °C).

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 du BBT de plus de 2 heures à 30 min. Cela peut être expliqué par la présence des radicaux SO_4° , liés à la concentration initiale du persulfate. Il est raisonnable, car à mesure que la concentration de l'ion persulfate augmente, davantage les radicaux sulfate sont disponibles pour attaquer les molécules de BBT et l'efficacité de la décoloration augmente.

IV.3.3. Effet de la température :

L'effet de la température sur la décoloration du BBT a été étudié à différentes températures de chauffage 50, 60, 70 et 80 °C. Nous avons fixé la concentration du BBT (30 mg/l) et la concentration du persulfate (1g/l) toute au long de l'expérience.

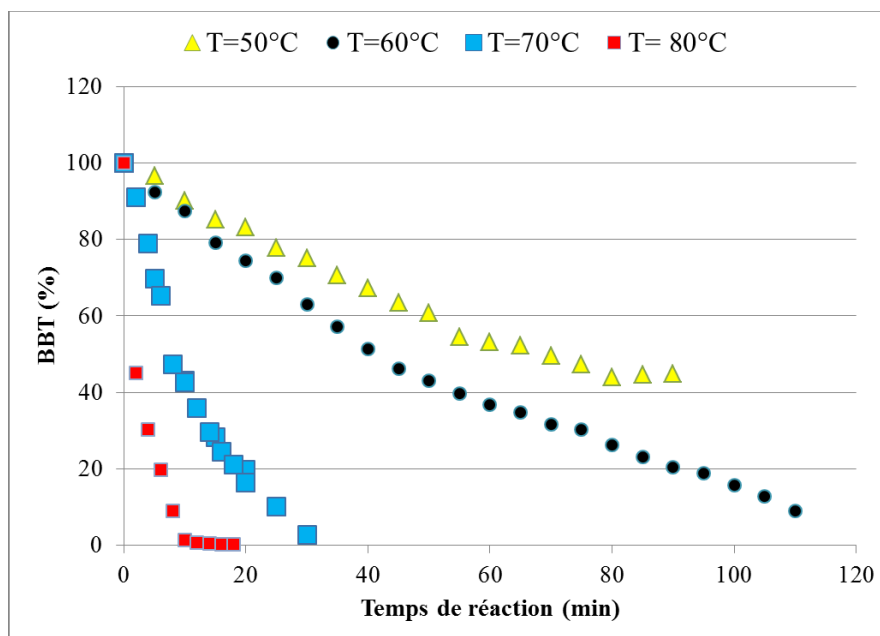


Figure 17 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/let pH =3).

Dans ces expériences on aperçoit bien l'effet positif de l'augmentation du chauffage sur la disparition du BBT 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° .

IV.3.4. Effet du pH sur la dégradation du BBT :

La dégradation du BBT sous différents pH initiaux (2, 3 et 10), pour 30 mg/l de BBT, 1 g/l de PS et 60°C de chauffage a été discutée (Figure 18).

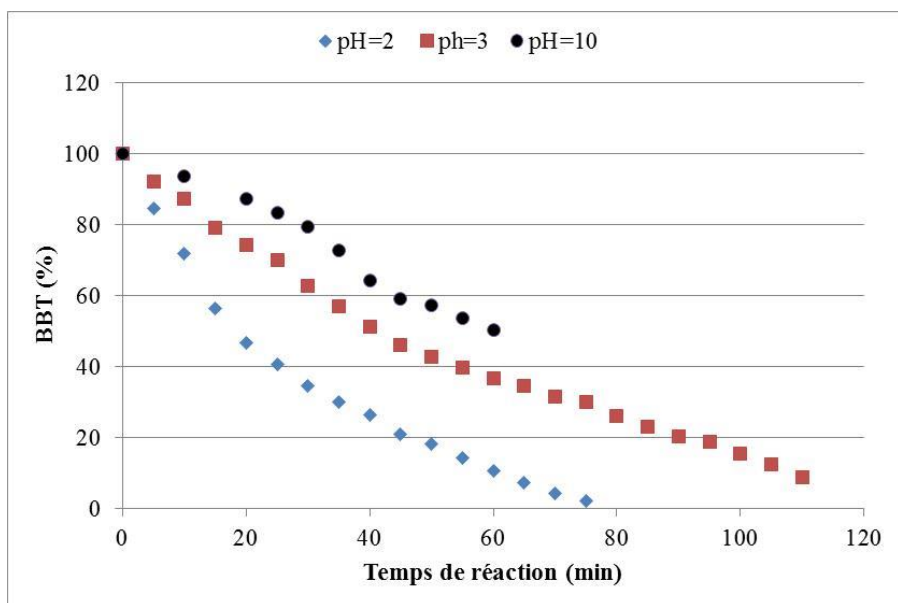
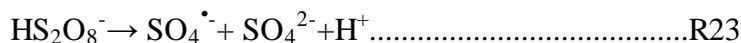


Figure 18 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).

Le taux de dégradation du BBT était le plus élevé au pH initial le plus bas (pH=2), et il diminuait avec l'augmentation du pH. Il est à noter que dans une solution acide, des radicaux de sulfate supplémentaires pourraient être formés à partir de la catalyse acide, comme indiqué dans les réactions 22 et 23.



Avec une augmentation du pH, les radicaux sulfates peuvent réagir avec l'anion hydroxyle OH⁻ pour former des radicaux hydroxyles OH[•], comme indiqué dans la réaction 24



Apparemment, les radicaux hydroxyles ont une faible réactivité avec le BBT dans les solutions aqueuses. Par conséquent, dans une solution alcaline, OH⁻ peut jouer le rôle de piègeur et entraîner une diminution des taux de dégradation du BBT.

IV.3.5. Effet de la nature de l'acide :

Dans cette partie expérimentale nous souhaitons connaître l'effet de la nature de l'acide qu'on utilise pour ajuster le PH du mélange réactionnel (acide chlorhydrique et acide sulfurique) (Figure 19).

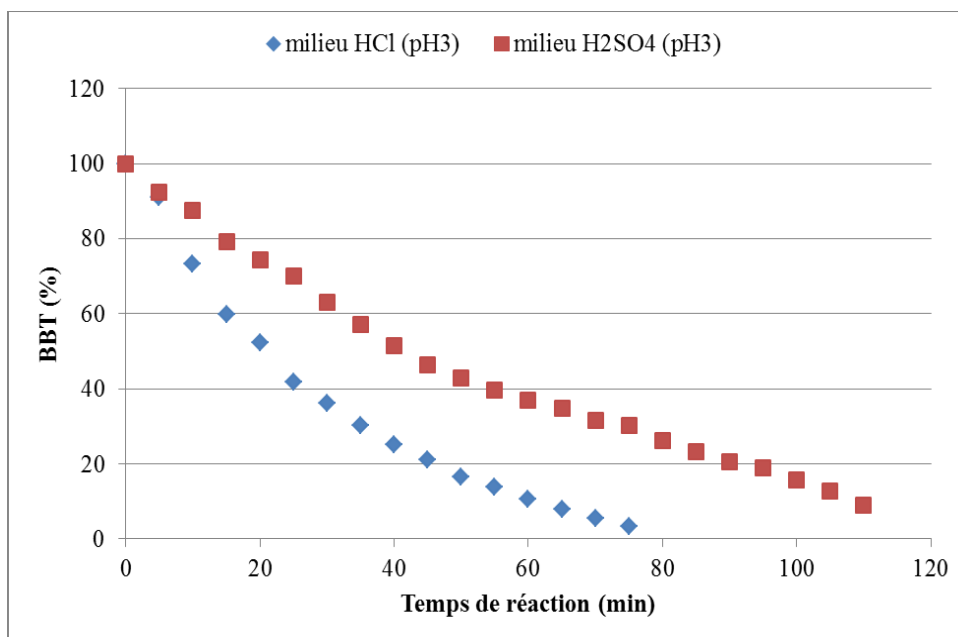
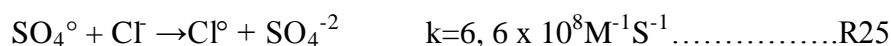


Figure 19 : Effet de la nature de l'acide sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).

Dans les deux cas le mélange réactionnel a le même pH, mais on aperçoit des cinétiques de disparition du BBT différentes; il se dégrade plus rapidement dans le HCl que dans le H₂SO₄. D'après la bibliographie, les atomes de chlore réagit avec le radical sulfate (Réaction 25) en donnant le radical chlore [18], ce dernier réagit sur le BBT.



IV.3.6. Effet de chlorure de potassium sur la dégradation du BBT :

Les résultats obtenus dans la partie précédente nos conduisent à approfondir nos connaissances sur l'effet du chlore sur la dégradation du BBT. Pour cette raison nous avons réalisé plusieurs expériences dont on varie la concentration du chlorure de potassium, toute en conservant les conditions initiales (30 mg/l de BBT, 1 g/l PS et 60 °C de température) (Figure 20).

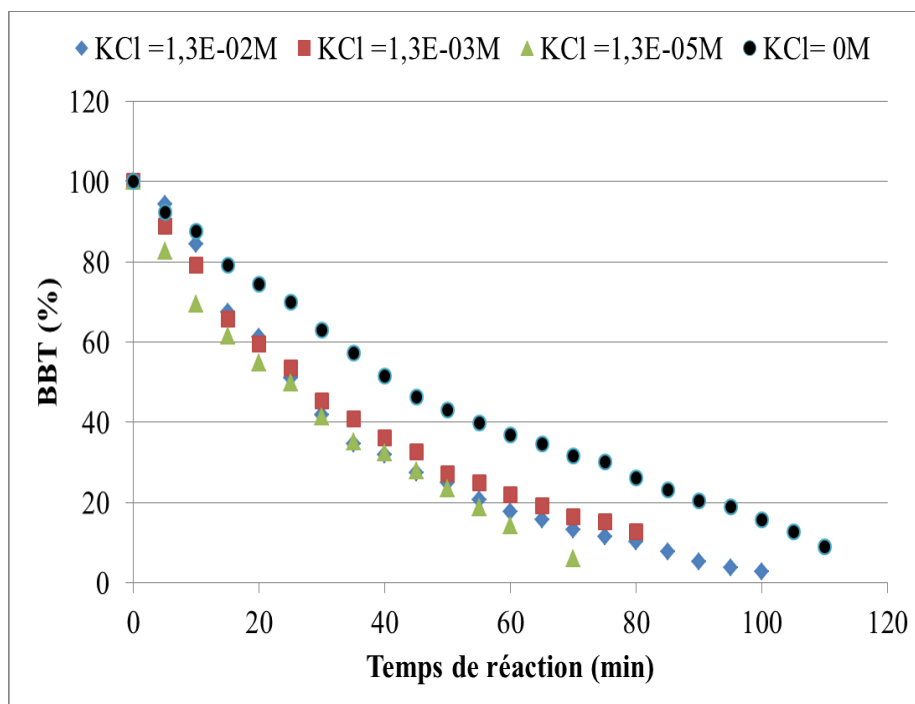
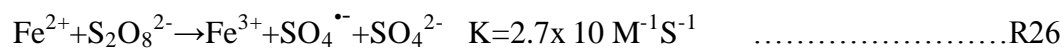


Figure 20 : Effet KCl sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).

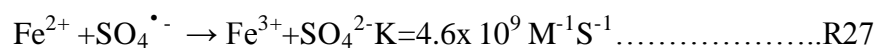
La Figure 20 confirme le résultat obtenu dans la partie précédente, on remarque que la cinétique de disparition du BBT est plus rapide en présence du KCl par rapport à l'expérience où le KCl est absent. Toutefois, on voit une légère différence entre les trois expériences dont on varie la concentration du KCl.

IV.3.7. Effet de sulfate de fer sur la dégradation du BBT

Pour étudier la cinétique de dégradation du BBT par persulfate activé par le fer (II), nous avons utilisé deux concentrations initiales de sulfate de fer (FeSO₄) 0,9 et 1,9 mg/l. On doit préciser que la dégradation s'effectue sans chauffage et dans ce cas c'est le fer (2+) qui active le persulfate et génère le radical sulfate.



D'après la Figure 21 on voit bien la dégradation du BBT dans les deux concentrations de sulfate de fer, ce qui est en accord avec la littérature [19]. D'autre part, on remarque que la concentration la plus faible de FeSO₄ est plus efficace dans la dégradation du BBT, ce phénomène peut être expliqué par la réaction du fer (+2) sur le radical sulfate.



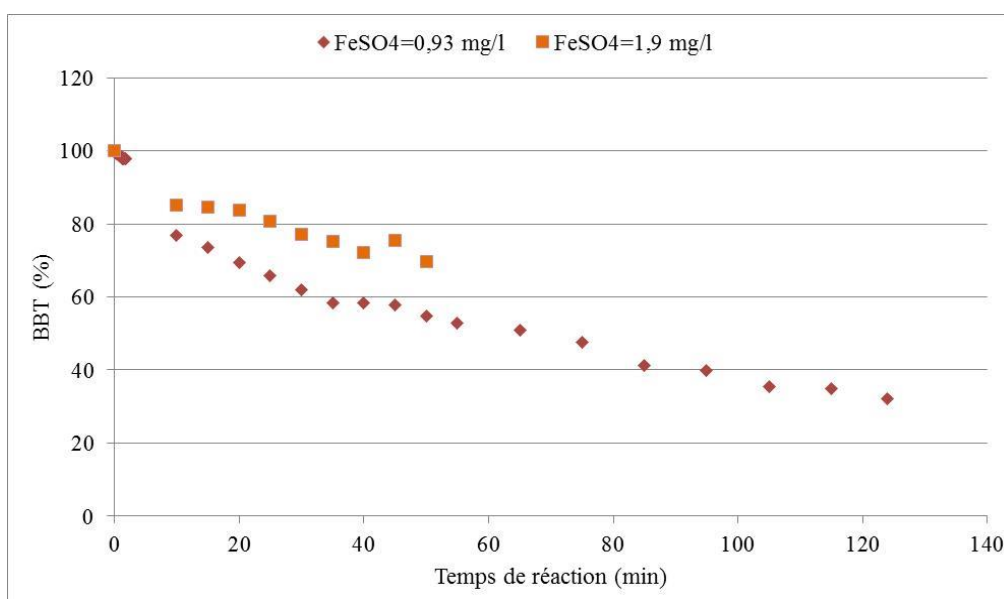


Figure 21 : Effet de sulfate de fer sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l).

IV.3.8. Produit de dégradation du BBT

Dans cette expérience nous avons réalisé un spectre UV-Visible du mélange réactionnel (30 mg/l de BBT, 1 g/l du PS et 70 °C de température) avant le chauffage et après la dégradation complète du BBT, et la figure 22 montre bien la disparition complète du BBT (Figure 22)

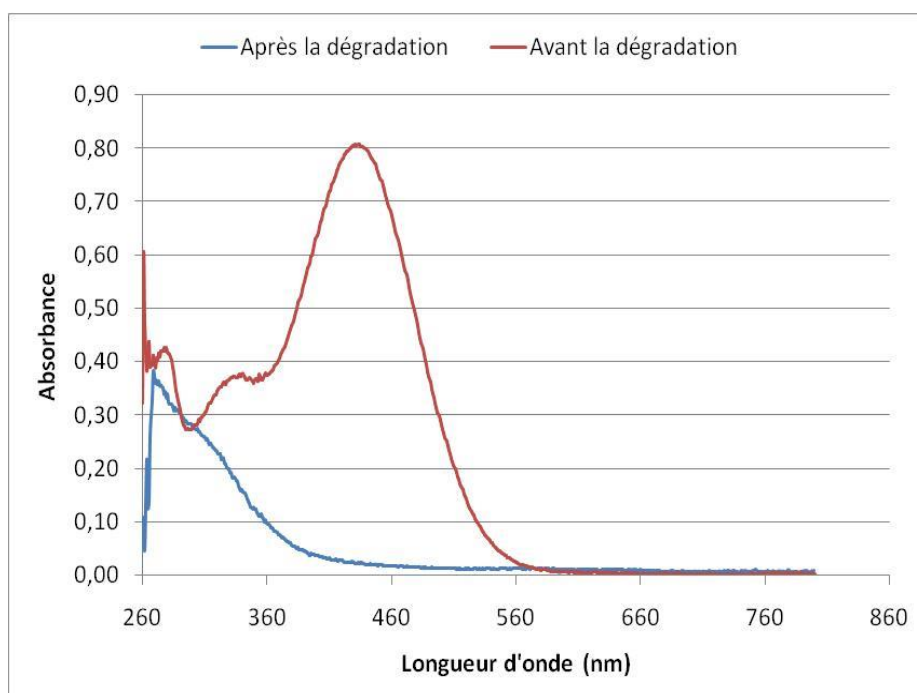


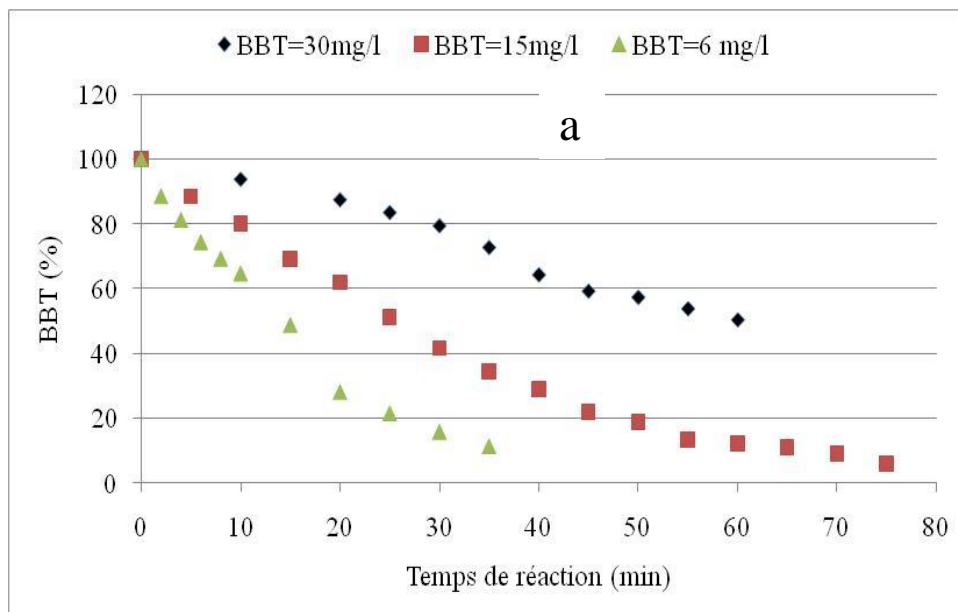
Figure 22 : Produits de la dégradation de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).

On voit bien la disparition complète du spectre de BBT et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans l'ultraviolet à 270 nm. Cette courbe montre l'efficacité du persulfate dans l'élimination des colorants.

IV.4. Dégradation du BBT en milieu basique :

Dans une solution alcaline $\text{pH} > 7$, l'anion OH^- réagit avec le radical SO_4° pour former le radical hydroxyle OH° , sa concentration peut varier selon le pH basique qu'on utilise. Comme nous avons fait en milieu acide, nous allons étudier la dégradation du BBT à différentes condition en milieu basique ($\text{pH}=10$).

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale du BBT 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.



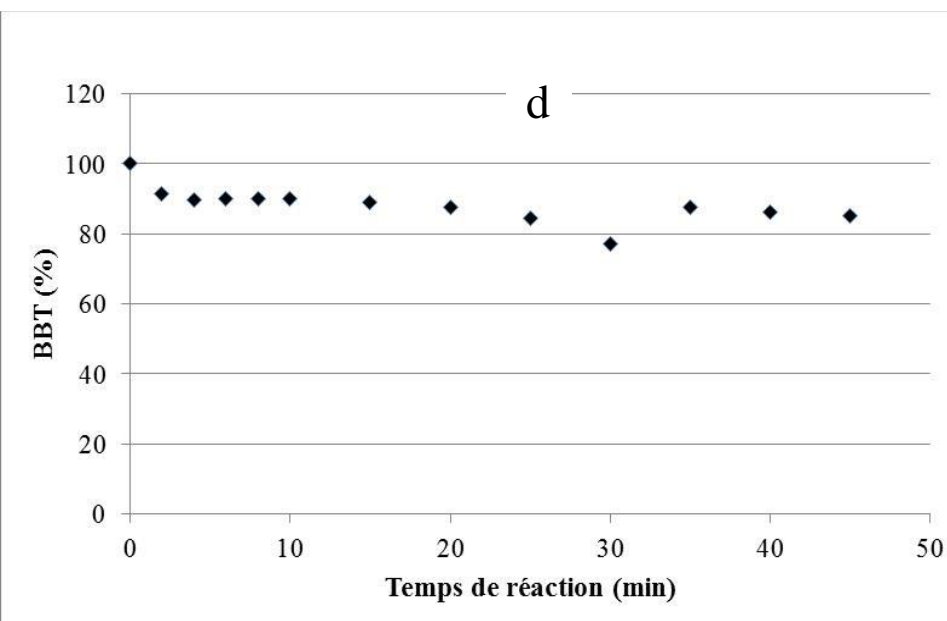
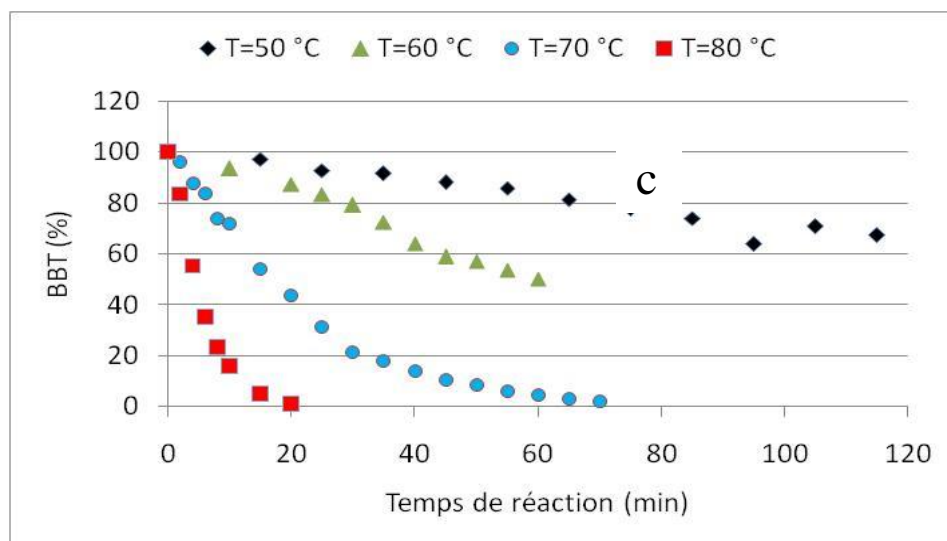
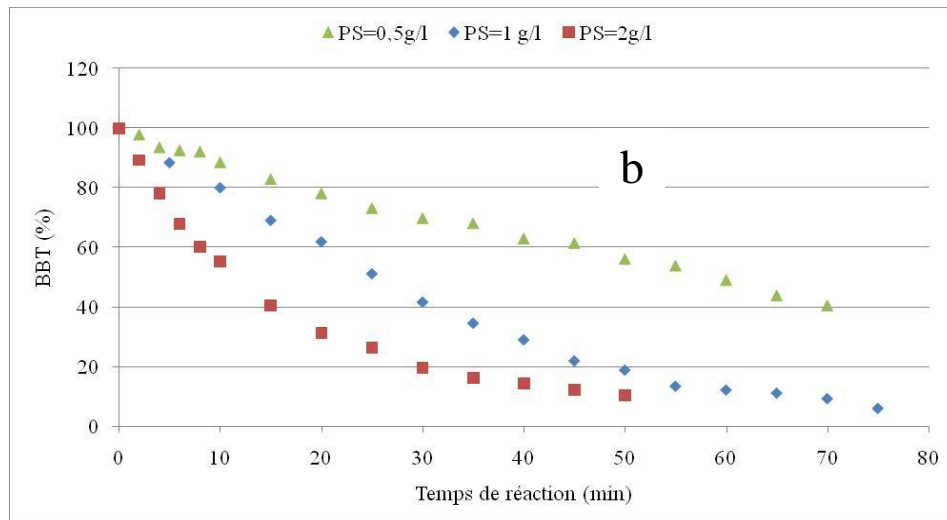


Figure 23 : Dégradation de BBT à différents conditions

- a) Effet de la concentration initiale de persulfate sur l'efficacité d'élimination de BBT ([BBT]=30 mg/l, PH=10, et température, 60 ° C).
- b) Effet de la concentration initiale du BBT sur l'efficacité d'élimination de BBT (les conditions initiales : [BBT]=30 mg/l, PH=10, et température, 60 ° C).
- c) Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de BBT ([BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et PH=10).
- d) Effet de sulfate de fer sur l'efficacité d'élimination de BBT ([BBT]=15 mg/l, [PS]=1g/l, PH=10 et [FeSO₄]= 3,2 mg/l).

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 sulfate et les radicaux hydroxyle sont présents à PH =9, alors que les radicaux hydroxyle sont les radicaux prédominant dans un système alcalin (pH> 12) [20]. Il est claire d'après les trois figures 23 que plus on augmente la concentration initiale du BBT on diminue l'efficacité de dégradation du BBT car on diminue l'effet des espèces réactifs. Tan disque lorsqu'on augmente la concentration initiale du PS et la température du chauffage, là on améliore l'efficacité de dégradation du BBT car on augmente le taux des espèces réactifs.

➤ **Produit de dégradation du BBT en milieu basique**

Dans cette expérience nous avons réalisé un spectre UV-Visible du mélange réactionnel (30 mg/l de BBT, 1 g/l du PS et 70 °C de température) avant le chauffage et après la dégradation complète du BBT, et la figure 24 montre bien la disparition complète du BBT

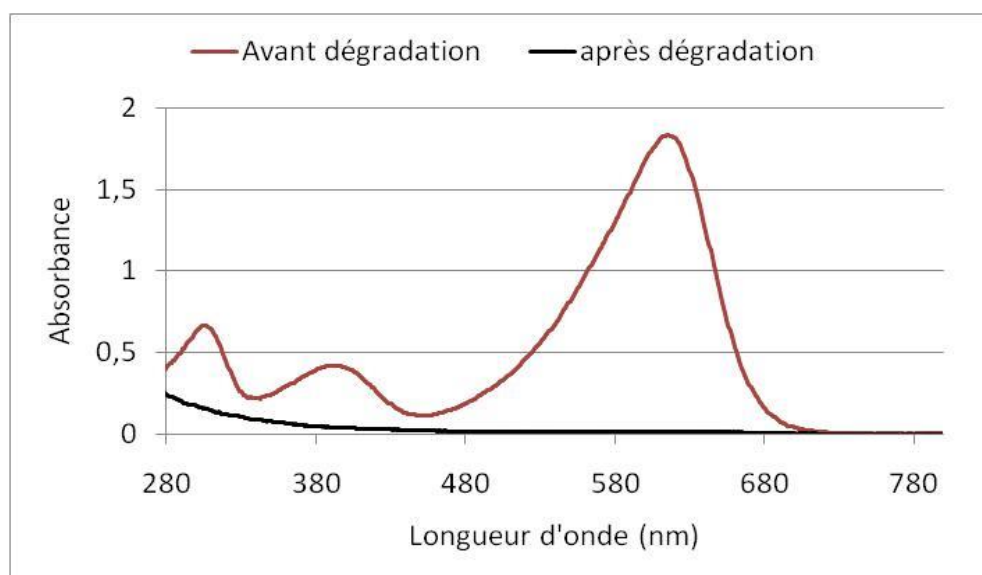


Figure 24 : Produits de la dégradation de BBT ([BBT]=30 mg/l, [PS]=1g/l et T=60°C).

On voit bien la disparition complète du spectre de BBT et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans l'ultraviolet à 270 nm. Cette courbe montre l'efficacité du persulfate dans l'élimination des colorants. D'autre part la Figure 25 montre un bon accord entre les produits de dégradation du BBT en milieu acide (PH=3) et en milieu basique (PH=10). On peut dire sans le confirmer que l'oxydation du BBT par le persulfate se fait via le radical sulfate qui domine dans les deux milieux.

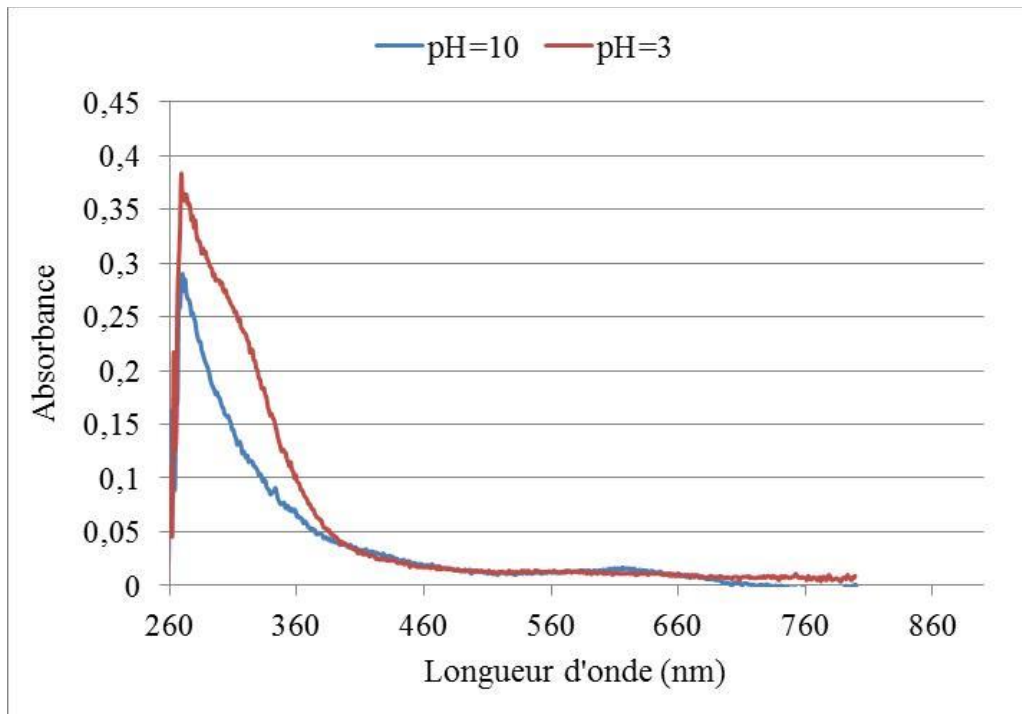


Figure 25 : Comparaison entre les produits de la dégradation de BBT en milieu acide et milieu basique (pH=3 et 10) ($[BBT]=30 \text{ mg/l}$, $[PS]=1 \text{ g/l}$)

IV.5. Constante de vitesse apparente et comparaison entre l'efficacité de dégradation dans les deux milieux :

Dans des conditions acides ou basique en présence des espèces radicalaires X° ; il est donc supposé que la dégradation de BBT est induite par l'oxydation du radical X et l'équation de vitesse peut être écrite comme suit :

$$-\frac{dC_{BBT}}{dt} = kC_{X^\circ}C_{BBT}$$

Où k est la constante de vitesse de second ordre entre BBT et X°

La constante de vitesse de dégradation de BBT peut être exprimée par une équation de pseudo-premier ordre

$$-\frac{dC_{\text{BBT}}}{dt} = k_{\text{Obs, BBT}} C_{\text{BBT}}$$

D'où $k_{\text{app, BBT}} = k C_X^\circ$

K_{app} est la constante de dégradation de BBT observé par l'expérimentation

Afin de comparer l'efficacité de dégradation du BBT, nous allons répertorier les constantes de vitesse apparente dans le tableau 2.

Tableau 02 : Valeurs de constante apparente de premier ordre à pH 3 mesurées lors de la dégradation du BBT

pH	T °C	[BBT] mg/l	[PS] g/l	$K_{\text{app}} (s^{-1})$
3	60	45	1	0,0001
3	60	30	1	0,0003
3	60	15	1	0,0006
3	60	6	1	0,0009
3	60	30	0,5	0,0002
3	60	30	1	0,0003
3	60	30	2	0,0007
3	60	30	4	0,0012
3	50	30	1	0,0002
3	60	30	1	0,0003
3	70	30	1	0,0014
3	80	30	1	0,0049

IV.6. Test sur un colorant commercial :

Pour vérifier l'efficacité du persulfate sur des produits commerciaux nous avons testé une pate colorante concentrée pour peinture de bâtiment dans une eau de robinet. D'après les deux figure 26 et 27 on constate l'efficacité en milieu acide que en milieu basique.

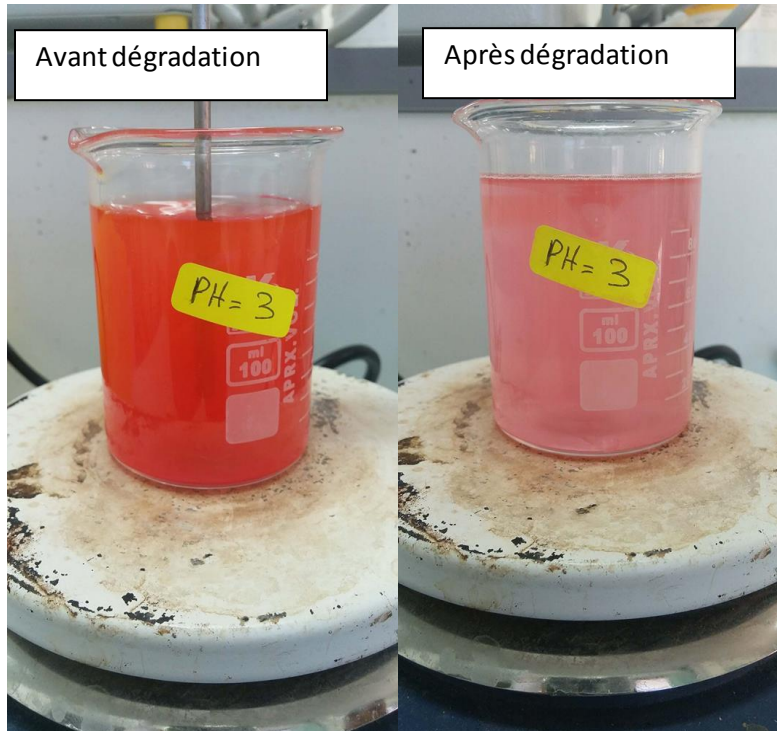


Figure 26 : Dégradation d'une pate colorante en milieu acide (pH=3 et T=70°C).

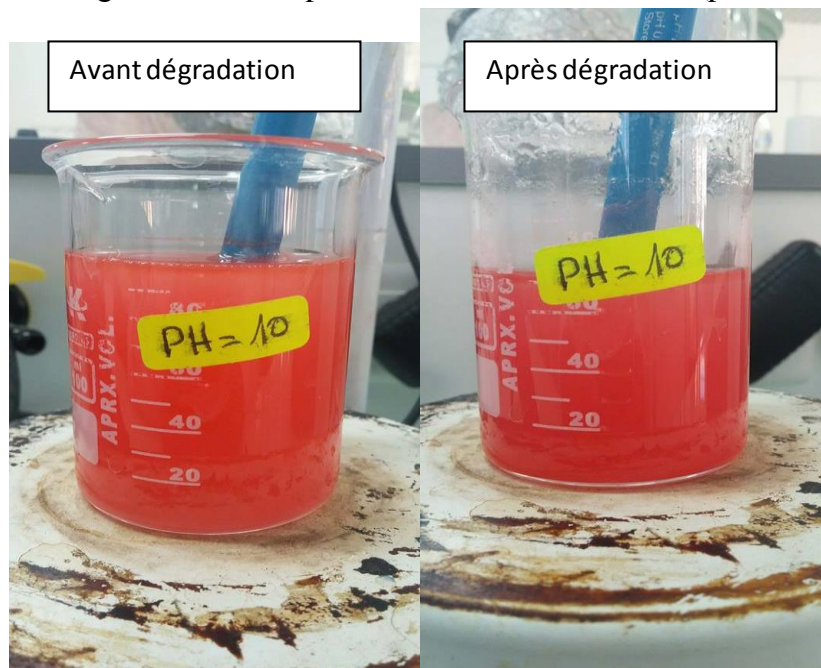


Figure 27: Dégradation d'une pate colorante en milieu basique (pH=10 et T=70°C)

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation du BBT par le persulfate de potassium et de comprendre le mécanisme, en effet nous avons réalisé la dégradation dans 3 milieux réactionnels acides, neutres et basiques. Les expériences de la dégradation en milieu neutre (PH=7) ont été écartées, car le pH du milieu est toujours inférieur à 7 (environ 5) et pour avoir le PH 7 nous devons ajouter une base telle que NaOH.

Les expériences réalisées dans les milieux acide et basique ont été étudiée et interprétées et nous avons constaté la domination du radical Sulfate SO_4 par rapport au radical OH.

Référence

- [1] A. P. BLACK et R. F. CHRISTMAN, Characteristics of colloid surface waters, J. AM. Water works Assoc., 55:753(1963).
- [2] M. MAES. Les résidus industriels. Edition EMETED, Paris. (1999).
- [3] DUCLOS, La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte, Paris, 1989.
- [4] A. BENABDESSALEM, Cours d'écologie. USTHB, OPU. 1989.
- [5] K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEKE. Source: Chemische Technik, (Berlin DDR, 1949).
- [6], Sustain. Environ. Res., 22(4), 199-208 (2012) Kinetic model for sulfate/hydroxyl radical oxidation of methyleneblue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures
Chen-Ju Liang* and Shun-Chin Huang Across Organiques, Reference Hand-book of Fine Chemicals, p.340).
- [7] S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau, techniques de l'ingénieur, 2010).
- [8] Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: Stanisław Waclawek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Grübel, Vinod V.T. Padil, Miroslav Černík, Dionysios D. Dionysiou
- [9] Gall J.F., Church G.L et Brown R.L. (1943). 645-649.7
- [10] Bartlett P.D et Cotman J.D. Journal of the American Chemical Society, 71 (1949) 1419-1422.
- [11] Kolthoff I.M et Miller I.K. Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 3055-3059.
- [12] Tsao M.S et Wilmarth W.K. Journal of Physical Chemistry 63 (1959) 346-353
- [13] Huie R. E., Clifton C. L et Neta P. Radiation Physics and Chemistry 38 (1991b) 477-481.
- [14] Degradation of bisphenol A using electrochemical assistant Fe(II)-activated peroxydisulfate process Chun-wei Yang, Water Science and Engineering 2015, 8(2): 139e144].
- [15] Neta P., Madhavan V., Zemel H et Fessenden R.W. Journal of the American Chemical
- [16] Levey G et Hart E. J. Journal of Physical Chemistry 79 (1975) 1642-1646.
- [17] Buxton G.V et Salmon G.A. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism 28 (2003) 257-297.

- [18], Mechanisms on the Impacts of Alkalinity, pH and Chloride on Persulfate-based Groundwater Remediation Wei Li, Ruben Orozco, Natalia Camargos, and Haizhou Liu
- [19] Iron Anode-Mediated Activation of Persulfate Sang-Min Park & Su-Won Lee & Pil-Yong Jeon & Water Air Soil Pollut (2016) 227: 462
- [20] Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil DanZhao^{a,b}, XiaoyongLiao^{a,*}, XiulanYan^b, Scott G. Huling^c, TuanyaoChai^{a,**}, HuanTao^a Journal of Hazardous Materials 254– 255 (2013) 228– 235

Résumé

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t•an-1 et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %.

L'oxydation chimique in situ (ISCO) est une technologie d'assainissement qui utilise des oxydants (par exemple permanganate, peroxyde d'hydrogène, persulfate et ozone pour obtenir la destruction des contaminants. Les radicaux sulfates et hydroxyles peuvent être générés dans le système d'oxydation du persulfate thermiquement activé en fonction des conditions de pH.

Cette étude a porté sur l'utilisation du persulfate de potassium pour l'oxydation chimique du BBT en variant plusieurs paramètres, tels que la température, le pH et les concentrations initiales des réactifs

ملخص

تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعات الطباعة والغذاء ومستحضرات التجميل، ولكن بشكل خاص في صناعات النسيج من أجل استقرارها الكيميائي وسهولة تركيبها وتنوع ألوانها. ومع ذلك، فإن هذه الأصباغ هي مصدر التلوث بمجرد إخلائها في البيئة. ويقدر إنتاج الصبغات في جميع أنحاء العالم بأكثر من 800000 طن سنوياً والأصباغ أزو تمثل الغالبية. الأكسدة الكيميائية في الموقع هي تقنية معالجة تستخدم المؤكسدات (على سبيل المثال، برمنغنات، بيروكسيد الهيدروجين، كبريتات، وأوزون) لتدمير الملوثات. يمكن توليد جذور الكبريت والهيدروكسيل في نظام الأكسدة للكبريتات المفصلة حرارياً اعتماداً على ظروف pH.

بحث هذه الدراسة في استخدام كبريتات البوتاسيوم للأكسدة الكيميائية لBBT من خلال تغيير عدة عوامل، مثل درجة الحرارة، ودرجة الحموضة، والتراكيز الأولية للمتفاعلات.

Abstract

Dyes are widely used for industrial, printing, food, cosmetic and clinical purposes as well as textile dyeing because of their chemical stability, ease of synthesis, and versatility. Their stability, however, causes pollution once the dyes are released into the environment in effluents. More than 800,000 tons of dyes are annually produced worldwide, of which 60 to 70% are azo dyes.

In situ chemical oxidation (ISCO) is a remediation technology that utilizes oxidants (e.g., permanganate, hydrogen peroxide, persulfate and ozone) to achieve destruction of contaminants. Sulfate and hydroxyl radicals can be generated in the thermally activated persulfate oxidation system depending upon pH conditions.

This study investigated the use of potassium persulfate for chemical oxidation of BBT by varying several parameters, such as temperature, pH, and initial concentrations of reagents.