

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 3 CONSTANTINE



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Mise en œuvre du procédé Fe(II)/Périodate dans un
microréacteur tubulaire**

Dirigé par :

Mr Merouani Slimane

Grade : **Professeur**

Belghit Aouattef

Grade : **Docteur**

Présenté par :

Gharbi Ghizlane

Baali Ghada

Chabbi Faten Zakia

Année Universitaire 2024/2025

Session : Juin

sommaire

Liste d'abréviation.....	I
Liste des annotations	II
LISTE DES FIGURES	III
LISTE DES TABLEAUX.....	V
Introduction Générale	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	4
I.1. Pollution des eaux.....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 Types depollution.....	4
a) Pollution physique.....	4
b) Pollution biologique	5
c) Pollution chimique	5
I.2. Les colorants	5
I.2.1 classification des colorant	6
a) Classification chimique.....	6
b) Classification tinctoriale.....	7
I.2.2 Impact environnemental des colorants textiles	8
I.2.3 Toxicité et écotoxicité des colorants textiles	8
I.3. Traitement des effluents colorés dansl'industrie textile	9
I.3.1. Définition des eaux usées	9
I.3.2. Méthodes conventionnelles de traitement	9
a) Traitements physiques.....	9
b)Traitements biologiques	9
c) Traitements chimiques.....	9

I.4. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	10
I.4.1. Définition et principe	10
I.4.2. Mécanisme d'action	10
I.4.3. Classification des (POA)	10
I.4.4. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée (POA).....	12
a) Avantages des POA	12
b) Inconvénients des (POA)	13
I.5. Les radicaux hydroxyles	14
I.5.1. Description	14
I.5.2. Caractéristiques	14
I.5.3. Mécanisme réactionnel des radicaux hydroxyles.....	15
a) Abstraction d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)	15
b) Addition électrophile sur une liaison insaturée (hydroxylation).....	16
c) Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction)	16
Références bibliographique	17

Chapitre II : Méthodes et Matériels

II.1. Introduction.....	19
II.2. Présentation du colorant étudié.....	19
II.3. Produits chimiques utilisés.....	20
II.4. Matériels	22
II.5. Montage expérimental	24
II.6. Préparation des solutions	25
II.6.1. Solution aqueuse du colorant.....	25
II.6.2. Solution de catalyseur (Fer (II)).....	26
II.6.3. Solution des oxydants	26
II.7. Mesure du pH.....	26

II.8. Mode opératoire	26
II.9. Méthodes d'analyse	27
II.9.1. La spectrophotométrie	27
Références bibliographiques	30

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction.....	31
III.2. Résultats et discussions.....	32
III.2.1. Comparaison des procédés	32
III.2.2. Effet du pH	33
III.2.3. Effet de la concentration de Fe(II) à l'entrée	34
III.2.4. Effet de la concentration de PI à l'entrée	36
III.2.5. Effet de la concentration de colorant à l'entrée	37
III.2.6. Effet du débit du colorant	38
III.2.7. Effet de la température	39
III.2.8. Effet de la longueur du réacteur.....	40
III.2.9. Effet des sels	41
III.2.10. Effet des piègeurs	43
III.2.11. Effet des tensions actives	45
III.2.12. Effet des matrices	46
Conclusion.....	47
Références bibliographiques	48
Conclusion générale	52

Résumé

Cet mémoire de master présente la mise au point et l'évaluation d'un micro- réacteur continu exploitant le procédé Fe(II)/périodate pour la dégradation rapide de colorants organiques dans les effluents industriels, en prenant le vert Cibacron H3G comme polluant modèle. Les études mécanistiques, reposant sur des piègeurs sélectifs et des tests avec tensioactifs, ont démontré que l'activation du périodate s'effectue essentiellement à la surface du nZVI, générant principalement Fe(IV) et radicaux $\text{IO}_3^\bullet$, tandis que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sont négligeables dans ces conditions.

En mode continu, les principaux paramètres opérationnels (débits de périodate et de colorant, pH, dosage en Fe(II)) ont été systématiquement optimisés. Un pH acide (pH 3) et un dosage de Fe(II) de 0,05 mM se sont révélés optimaux pour maximiser la conversion. Des débits élevés de périodate améliorent la dégradation jusqu'à ce que le temps de séjour devienne limitant, nécessitant un réglage précis pour concilier efficacité et durée de contact.

L'influence de matrices aqueuses réelles (eau minérale, eau de rivière, eau de mer, effluents secondaires de STEP) a été analysée : une inhibition croissante est observée avec la complexité de la matrice, attribuable à la matière organique naturelle et aux ions interférents. Toutefois, une augmentation de la dose de périodate compense partiellement ces effets, attestant la flexibilité du procédé tout en soulignant la nécessité de prétraitements ou de couplages pour des effluents très chargés.

Mots clés : Microréacteur continu, Vert Cibacron H3G, périodate, Fe(II), Radicaux $\text{IO}_3^\bullet$, Fe(IV).

Abstract

This Master thesis presents the development and evaluation of a continuous microreactor system based on the Fe(II)/periodate process for the rapid degradation of organic dyes in industrial effluents, using Cibacron Green H3G as the model pollutant. Mechanistic investigations, employing selective scavengers and surfactant tests, demonstrated that periodate activation occurs primarily at the surface of nZVI, generating mainly Fe(IV) and $\text{IO}_3^\bullet$ radicals, while hydroxyl radicals ($^\bullet\text{OH}$) are negligible under these conditions.

In continuous operation, the main operational parameters (periodate and dye flow rates, pH, Fe(II) dosage) were systematically optimized. An acidic pH (3) and an Fe(II) dosage of 0.05 mM proved optimal for maximizing pollutant conversion. High periodate flow rates enhanced degradation up to the point where residence time became limiting, indicating the need to balance oxidant dose and contact time to achieve maximum efficiency.

The influence of real water matrices (mineral water, river water, seawater, and secondary effluents from wastewater treatment plants) was analyzed: inhibition increased with matrix complexity, attributable to natural organic matter and competing ions. However, raising the periodate dose partially offset these inhibitory effects, demonstrating the process's flexibility while underscoring the need for pretreatment or coupling strategies when treating highly loaded effluents.

Keywords: Continuous microreactor, Cibacron Green H3G, periodate, Fe(II), $\text{IO}_3^\bullet$ radicals, Fe(IV)

الملخص

تقدم هذه الأطروحة تطوير وتقييم نظام مفاعل دقيق مستمر يعتمد على عملية الحديد الثنائي/اليودات الرباعية (Fe(II)/periodate) للحد السريع من الصبغات العضوية في مياه الصرف الصناعية، مع استخدام صبغة Cibacron Green H3G كنموذج للملوث. أظهرت الدراسات الميكانيكية، المعتمدة على عوامل مصيدة انتقائية وتجارب مع منظفات سطحية، أن تفعيل اليودات يحدث أساسًا عند سطح الحديد النانوي الصفري (nZVI)، منتجًا بالدرجة الأولى أنواع Fe(IV) وجذور IO_3^- ، في حين تبقى جذور الهيدروكسيل ($\text{OH}^\bullet$) ضئيلة الأثر في هذه الظروف.

في التشغيل المستمر، تم تحسين المعاملات التشغيلية الرئيسية (معدلات تدفق اليودات والصبغة، الرقم الهيدروجيني، جرعة Fe(II)) بشكل منهجي. لقد تبين أن pH حمضي (~ 3) وجرعة Fe(II) بقيمة 0.05 مليمول/لتر هما الأمثل لتحقيق أعلى نسبة تحويل للملوث. تساعد معدلات تدفق عالية لليودات على تحسين التحلل حتى تصل إلى نقطة يصبح عندها زمن الإقامة قصيرًا جدًا، مما يستلزم تحقيق توازن دقيق بين جرعة المؤكسد ومدة التلامس لضمان كفاءة قصوى.

تم تحليل تأثير مصفوفات المياه الحقيقية (المياه المعدنية، مياه الأنهار، مياه البحر، والمياه الثانوية من محطات معالجة المياه)، حيث لوحظ ازدياد التثبيط مع تعقيد المصفوفة بسبب وجود مادة عضوية طبيعية وأيونات متنافسة تستهلك المؤكسدة الفعالة. ومع ذلك، فإن زيادة جرعة اليودات عوّضت جزئيًا هذه التأثيرات المثبطة، مما يبرز مرونة العملية والحاجة إلى استخدام خطوات معالجة تمهيدية أو تكامل مع تقنيات أخرى عند معالجة مصارف ذات أحمال عالية من الملوثات.

الكلمات المفتاحية : الميكروالمفاعل المستمر، الصبغة الخضراء Cibacron H3G، البيريودات، الحديد الثنائي Fe(II) ، الجذور الحرة IO_3^- ، الحديد الرباعي Fe(IV) .