

ANNONCE de SOUTENANCE DE THESE DE DOCTORAT 3^{ème} cycle -ENPC

La soutenance de thèse de doctorat de Mr. Koliai Rayane du département Génie des procédés.

Filière: **Génie des procédés**, Spécialité: **Génie des procédés**,

Sur le thème: Etude expérimentale de la dégradation des polluants organiques émergents en solution aqueuses par différents procédés d'oxydation avancée.

aura lieu

Lundi 04 juillet 2024 à 17h

à la salle de conférences du 1^{er} étage.

Soutenance de thèse de doctorat de Mr. Koliai Rayane

Le 04/07/2024

THEME: Etude expérimentale de la dégradation des polluants organiques émergents en solution aqueuses par différents procédés d'oxydation avancée.

Filière: Génie des procédés, **Spécialité:** Génie des procédés,

Département: Génie des procédés

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
DERBAL Kerroum	Prof	ENP. Malek Benabi Constantine	Président
DJABALLAH Mohamed Larbi	MCA	ENP. Malek Benabi Constantine	Co-encadreur
MEROUANI Slimane	Prof	ENP. Malek Benabi Constantine	Examineur
BENAISSA Akila	Prof	Université Salah Boubnider Constantine 3	Examineur
SAOULI Ouacil	MCA	ENP. Malek Benabi Constantine	Examineur
BEKKOUCHE Salim	MCA	Université Salah Boubnider Constantine 3	Examineur

Toute personne intéressée est cordialement invitée.

RESUME

L'objectif principal de cette thèse est de mener une analyse expérimentale visant à évaluer et à comparer l'efficacité de divers procédés d'oxydation avancée (POA) appliqués à la décomposition de deux colorants azoïques dans des solutions aqueuses. Une attention particulière sera portée à l'utilisation du procédé d'oxydation combinant l'irradiation UV avec un oxydant puissant, tels que l'UV/Chlore, l'UV/Periodate, l'UV/Persulfate et l'UV/Peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés pour l'étude de l'impact de l'irradiation UV (à 254 nm) et d'une dose modérée de chlore (HOCl) sur la dégradation du colorant Vert Cibacron H3G(VC-H3G). Les résultats ont démontré que des conditions de concentrations élevées en chlore, de pH légèrement acide et de basse température, favorisent considérablement le taux de dégradation du colorant ainsi que l'effet synergique, conduisant à plus de 70 % de minéralisation après 60 minutes d'irradiation. Les radicaux $\bullet\text{OH}$ / $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet$ ont été identifiés comme les principaux agents oxydants, avec une présence majoritaire des radicaux $\text{ClO}\bullet$ mais avec une faible contribution dans la dégradation du colorant.

L'application pratique de la dégradation du colorant VC-H3G par le procédé d'oxydation UV/Chlore en environnement naturel a été examinée dans la seconde partie de cette étude. La présence de fortes concentrations de sels dans l'eau de mer a montré une amélioration significative de la dégradation du colorant, surtout à un pH de 5. Cependant, cette efficacité de dégradation est réduite par l'existence de concurrents naturels tels que le MON et l'acide humique dans l'eau de rivière, un effet qui s'accroît avec l'augmentation du pH. Des résultats prometteurs ont été obtenus avec de l'eau minérale, où une concentration de 20 mg/l en VC-H3G a été entièrement oxydée après seulement 10 minutes de traitement à un pH de 7, bien que des précipitations sous conditions alcalines puissent limiter son efficacité dans diverses matrices naturelles étudiées. Concernant l'influence de la température, une augmentation jusqu'à 50°C n'a pas eu d'effet significatif sur la vitesse de dégradation du colorant pour les différentes matrices testées, à des pH de 5 et 7.

La combinaison du système UV/Chlore avec les ions bromure (UV/Chlore/KBr) en tant que méthode novatrice d'oxydation avancée pour la décontamination rapide du VC-H3G a révélé des résultats prometteurs au sein de la troisième étude. L'ajout des ions bromure (Br^-) au système UV/Chlore a nettement accéléré l'élimination du contaminant, conduisant à une dégradation presque complète après seulement une minute d'exposition. Ce résultat représente une amélioration considérable de l'efficacité de dégradation du colorant, surpassant de plus de 40% les techniques dépourvues d'ions bromure. Une évaluation approfondie des conditions expérimentales a enrichi notre compréhension de leur impact sur la performance du traitement. Il est à noter que cette méthode a montré une performance optimale sous des conditions de pH acide, des concentrations élevées en chlore et de bromure et de faibles concentrations en polluant. Contrairement à d'autres méthodes d'oxydation avancée, une augmentation de la température du liquide a nettement amélioré l'efficacité de la dégradation.

Une autre étude a également été menée, visant à quantifier et comparer les performances de différents procédés d'oxydation tels que l'UV/HOCl, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ et UV/IO₄⁻, sur la dégradation d'une nouvelle molécule modèle Reactive Green 12 (RG12). Nos résultats ont montré que le pH joue un rôle controversé dans le processus de dégradation. En effet, un milieu acide de pH égal à 3 favorise une dégradation optimale lors des procédés UV/HOCl, UV/IO₄⁻ et UV/H₂O₂, tandis qu'un pH neutre est le plus adapté pour le procédé UV/S₂O₈²⁻. Les procédés UV/chlore et UV/periodate ont permis une élimination presque totale du colorant RG12 après 5 minutes de traitement. Le taux de dégradation de colorant a augmenté en proportion de la concentration croissante des oxydants. Ainsi, une concentration de 500 μM a provoqué une dégradation d'environ 95 %, 93 %, 80 % et 58 % pour RG12 après 5 minutes de traitement. L'efficacité de la dégradation du colorant (RG12) sous des conditions identiques de pH, de concentration du polluant et de concentration initiale des réactifs oxydants varie selon le schéma suivant: UV/HOCl > UV/IO₄⁻ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ > UV.

Mots clés : procédés d'oxydation avancés (POAs), UV/chlore/bromure, Vert Cibacron H3G, Réactif Green 12 (RG12), dégradation, colorants.

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to carry out an experimental analysis aimed at evaluating and comparing the efficiency of various advanced oxidation processes (AOPs) applied to the decomposition of two azo dyes

in aqueous solutions. Particular attention will be paid to the use of oxidation processes combining UV irradiation with a powerful oxidant, such as UV/Chlorine, UV/Periodate, UV/Persulfate and UV/Hydrogen Peroxide.

Several experimental tests were carried out to study the impact of UV irradiation (at 254 nm) and a moderate dose of chlorine (HOCl) on the degradation of Green CibacronH3G(GC-H3G) dye. The results showed that conditions of high chlorine concentrations, slightly acidic pH and low temperature considerably favored the dye degradation rate as well as the synergistic effect, leading to over 70% mineralization after 60 minutes of irradiation. $\bullet\text{OH}$ / $\text{Cl}\bullet$ and $\text{Cl}_2\bullet$ radicals were identified as the main oxidizing agents, with a majority presence of $\text{ClO}\bullet$ radicals but with a low contribution in dye degradation.

The practical application of GC-H3G dye degradation by the UV/Chlorine oxidation process in the natural environment was examined in the second part of this study. The presence of high concentrations of salts in seawater showed a significant improvement in dye degradation, especially at pH 5. However, this degradation efficiency is reduced by the existence of natural competitors such as MON and humic acid in river water, an effect that increases with increasing pH. Promising results were obtained with mineral water, where a GC-H3G concentration of 20 mg/l was fully oxidized after just 10 minutes of treatment at pH 7. However, precipitation under alkaline conditions may limit its effectiveness in the various natural matrices studied. Regarding the influence of temperature, an increase to 50°C had no significant effect on the dye degradation rate for the various tested matrices at pH 5 and 7.

Combining the UV/Chlorine system with bromide ions (UV/Chlorine/KBr) as an innovative advanced oxidation method for the rapid decontamination of GC-H3G revealed promising results in the third study. The addition of bromide ions (Br^-) to the UV/Chlorine system significantly accelerated contaminant removal, leading to almost complete degradation after just one minute of exposure. This result represents a considerable improvement in dye degradation efficiency, outperforming techniques without bromide ions by over 40%. A thorough evaluation of the experimental conditions has enriched our understanding of their impact on treatment performance. It is worth noting that this method showed optimal performance under conditions of acid pH, high chlorine and bromide concentrations and low pollutant concentrations. Unlike other advanced oxidation methods, an increase in liquid temperature significantly improved degradation efficiency.

Another study was also carried out, aimed at quantifying and comparing the performance of different oxidation processes, such as UV/HOCl, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ and UV/IO₄⁻, on the degradation of a new model molecule Reactive Green 12 (RG12). Our results showed that pH plays a controversial role in the degradation process. Indeed, an acidic medium with a pH equal to 3 favors optimal degradation in the UV/HOCl, UV/IO₄⁻ and UV/H₂O₂ processes, while a neutral pH is most suitable for the UV/S₂O₈²⁻ process. The UV/chlorine and UV/periodate processes achieved almost total elimination of the RG12 dye after 5 minutes of treatment. The dye degradation rate increased in proportion to the increasing concentration of oxidants. Thus, a concentration of 500 μM caused degradation of around 95%, 93%, 80% and 58% for RG12 after 5 minutes of treatment. The degradation efficiency of the dye (RG12) under identical conditions of pH, pollutant concentration and initial concentration of oxidizing reagents varies according to the following scheme: UV/HOCl > UV/IO₄⁻ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ > UV.

Keywords: advanced oxidation processes (POAs), UV/chlorine/bromide, Green Cibacron H3G, Reactive Green 12, degradation, dyes.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو إجراء تحليل تجريبي يهدف إلى تقييم ومقارنة كفاءة مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) المطبقة على تحلل اثنين من الأصباغ الأزو في المحاليل المائية. سيتم إيلاء اهتمام خاص لاستخدام عمليات

الأكسدة التي تجمع بين الأشعة فوق البنفسجية ومؤكسدات قوية، مثل الأشعة فوق البنفسجية/الكلور، الأشعة فوق البنفسجية/البيريودات، الأشعة فوق البنفسجية/البيرسلفات والأشعة فوق البنفسجية/بيروكسيد الهيدروجين. تم إجراء العديد من الاختبارات التجريبية لدراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية (عند 254 نانومتر) وجرعة معتدلة من الكلور (HOCl) على تحلل صبغة سيباكرون الأخضر (VC-H3G). أظهرت النتائج أن ظروف التركيزات العالية للكلور والحموضة الخفيفة ودرجة الحرارة المنخفضة تعزز بشكل كبير معدل تحلل الصبغة بالإضافة إلى التأثير التآزري، مما أدى إلى تمعدن أكثر من 70% بعد 60 دقيقة من التشعيع. تم تحديد جذور $\cdot\text{OH}/\text{Cl}$ و Cl_2^- كعوامل مؤكسدة رئيسية، مع وجود أغلبية جذور $\text{ClO}\cdot$ ولكن مع مساهمة صغيرة في تحلل الصبغة.

في الجزء الثاني من هذه الدراسة، تم فحص التطبيق العملي لتحلل الصبغة VC-H3G بواسطة عملية الأكسدة بالأشعة فوق البنفسجية/الكلور في بيئة طبيعية. أظهر وجود تراكيز عالية من الأملاح في مياه البحر تحسناً كبيراً في تحلل الصبغة، خاصة عند درجة حموضة 5، إلا أن كفاءة التحلل هذه تقل بسبب وجود منافسين طبيعيين مثل المواد العضوية الطبيعية وحمض الهيوميك في مياه النهر، وهو تأثير يزداد مع زيادة درجة الحموضة. تم الحصول على نتائج واعدة مع المياه المعدنية، حيث تأكد تركيز 20 مجم/لتر من VC-H3G بالكامل بعد 10 دقائق فقط من المعالجة عند درجة حموضة 7، على الرغم من أن الترسيب في الظروف القلوية قد يحد من فعاليته في مختلف المصفوفات الطبيعية التي تمت دراستها. وفيما يتعلق بتأثير درجة الحرارة، لم يكن لزيادة درجة الحرارة إلى 50 درجة مئوية أي تأثير كبير على معدل تحلل الصبغة في مختلف المصفوفات المختبرة، عند الأس الهيدروجيني 5 و7.

أظهر الجمع بين نظام الأشعة فوق البنفسجية/الكلور مع أيونات البروميد (UV/Chlorine/KBr) كطريقة أكسدة مبتكرة متقدمة لإزالة التلوث السريع من صبغة VC-H3G نتائج واعدة في الدراسة الثالثة. فقد أدت إضافة أيونات البروميد إلى نظام الأشعة فوق البنفسجية/الكلور إلى تسريع إزالة الملوثات بشكل كبير، مما أدى إلى تحلل كامل تقريباً بعد دقيقة واحدة فقط من التعرض. وتمثل هذه النتيجة تحسناً كبيراً في كفاءة تحلل الصبغة، متفوقاً على التقنيات التي لا تحتوي على أيونات البروميد بأكثر من 40%. وقد أدى التقييم الشامل للظروف التجريبية إلى إثراء فهمنا لتأثيرها على أداء المعالجة. وتجدر الإشارة إلى أن هذه الطريقة أظهرت الأداء الأمثل في ظل ظروف الأس الهيدروجيني الحمضي، وتركيزات عالية من الكلور والبروميد، وتركيزات منخفضة من الملوثات. وعلى عكس طرق الأكسدة المتقدمة الأخرى، أدت زيادة درجة حرارة السائل إلى تحسين كفاءة التحلل بشكل كبير.

تم إجراء دراسة أخرى أيضاً، تهدف إلى قياس ومقارنة أداء عمليات الأكسدة المختلفة مثل $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، UV/HOCl ، $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و UV/IO_4^- في تحلل جزيء نموذجي جديد، الأخضر التفاعلي 12 (RG12). أظهرت نتائجنا أن درجة الحموضة تلعب دوراً جدياً في عملية التحلل. فعلى سبيل المثال، يفضل الوسط الحمضي بدرجة 3 لتحلل مثلي خلال عمليات UV/HOCl ، UV/IO_4^- و $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، بينما يكون الوسط القاعدي الأنسب لعملية $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. أدت عمليات الأشعة فوق البنفسجية/الكلور والأشعة فوق البنفسجية/البيريودات إلى إزالة شبه كاملة لصبغة RG12 بعد 5 دقائق من المعالجة. زاد معدل تحلل الصبغة مع زيادة تركيز المؤكسدات. وبالتالي، أدت تركيزات 500 ميكرومولار إلى تحلل بنسبة حوالي 95%، 93%، 80% و 58% لصبغة RG12 بعد 5 دقائق من المعالجة. تختلف كفاءة تحلل الصبغة (RG12) تحت ظروف متطابقة من الأس الهيدروجيني، تركيز الملوث، وتركيز المؤكسدات الابتدائية وفقاً للنمط التالي: $\text{UV} > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV}/\text{IO}_4^- > \text{UV}/\text{HOCl}$.

الكلمات الدالة: عمليات الأكسدة المتقدمة (POAs)، الأشعة فوق البنفسجية/الكلور/البروميد، سيباكرون الأخضر H3G، الأخضر التفاعلي 12، التحلل، الأصباغ.