République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université de Médéa
Faculté de la Technologie
Département génie des procédés et environnement

Mémoire

de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master en génie des procédés
Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Dégradation d'un colorant triphénylméthane par procédé d'oxydation avancée

Proposée et dirigée par :

Dr :KERMET SAID Hadjira

Réalisé par :

M^{elle} : CHOUIH Zineb

M^{elle} : BOUGHAZI Ilham

Promotion Juin 2022

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements à :

Notre promoteur ***Dr KERMET SAID .H*** *qui nous a guidé de ses précieux conseils et suggestions et, la confiance qu'il nous a témoigné tout au long de ce travail.*

Nous tenons également à exprimer nos reconnaissances aux membres de jury

Qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier également tous ceux qui nous ont aidé de près et de loin pour l'élaboration de ce mémoire.

Merci à tous…

ZINEB&ILHAM

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mon Père Said

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu Pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as Consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère mère Fadhila

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mes très chères sœurs Hafidha et Narimen

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite sérénité.

A mon frère Mohamed

Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de Réussite

*Une spéciale dédicace a une personne qui a été important dans ma vie "**Djamel Edinne**", qui m'avez toujours soutenu encouragé durant ces années*

. A ma meilleure copine Zineb

pour les bons moments qu'on a passés ensemble, je te dis merci et je te souhaite tout le bonheur

*A tous mes professeurs particulièrement "**Mm. Kermet said H"***

A TOUS mes collègues.

ILHAM

DEDICACE

Ce travail achevé avec l'aide d'Allah le tout puissant est dédié à tous ceux que j'aime :

*A mon père **MOHAMED** et ma mère **FATIHA** : merci pour tout ce que vous avez fait pour moi car ce travail est le résultat de vos efforts et vos sacrifices depuis des années et merci surtout pour la force et le soutien qui vous m'avez donné tout au long de ma vie*

*A mes sœurs, **DALEL** et **LIDYA***

*A mes frères, **AZ EL DIN** et **JAD EL MOULA***

Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, et qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A ma meilleure copine ILHAM

Merci d'être avec moi dans les bons moments ainsi que les mauvais moments.

*A tout ma famille **CHOUIH** et **BELKHIRI**.*

Zineb

ملخص

تم تنفيذ هذا العمل في مجال إزالة تلوث المياه المحملة بالأصباغ(الكوماسي الازرق)باستخدام عملية أكسدة متقدمة ، وهي عملية فينتون تم تنفيذ التصميم التجريبي باستخدام منهجية سطح الاستجابةوعلى وجه الخصوص ، تصميم مركب يركز على الوجه. تم تركيب البيانات التجريبية على معادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية باستخدام انحدارات متعددة ثم تم تحليلها باستخدام تحليل التباين .أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها معامل تحديد ممتاز مما يشير إلى أن القيم المتوقعة تتفق جيدًا مع البيانات الحقيقية عند استخدام النماذج التربيعية.

تم العثور على الظروف المثلى عند رقم هيدروجيني يساوي 4,016 ,تركيز سلفات حديد يساوي 5,507 مليمول/ل ,تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 1,88 مليمول/ل ل وزمن تفاعل يساوي 36,604 دقيقة.

تم العثور على كفاءة الإزالة المقابلة لهذه الظروف المثلى لتكون مساوية 99,86 بالمئة. هذه النتيجة تتفق مع القيمة التي توقعها النموذج

كلمات مفتاحية: الاصباغ, الكوماسي الازرق, التدهور, عملية الفنتون,منهجية سطح الاستجابة

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux chargées de colorants(le bleu de coomassie BC) en utilisant un procédé d'oxydation avancé à savoir le procédé Fenton. La conception expérimentale a été réalisée à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et, en particulier, d'un plan composite centrée sur la face (CCF). Les données expérimentales ont été ajustées à une équation polynomiale du second ordre à l'aide des régressions multiples et ont été ensuite analysée à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA). Les résultats obtenus ont montré un excellent coefficient de détermination (R^2=0.971) ce qui indique que les valeurs prédites s'accordent très bien avec les données réelles lors de l'utilisation des modèles quadratiques. Les conditions optimales ont été trouvé à un pH = 4.016, une concentration de $FeSO_4$ de 5.507mmol/l, une concentration de H_2O_2 de 1.88 mmol/l, et un temps de réaction de 30.604min. Le rendement d'élimination correspondant à ces conditions optimales a été trouvé égal à 99.68%. Ce résultat est en accord avec la valeur prédite par le modèle.

Mots clé : Colorants, bleu de coomassie, dégradation, procédé Fenton, RSM

Abstact

This work was carried out in the field of depollution of water loaded with dyes (coomassie blue CB) using an advanced oxidation process, namely the Fenton process.

The experimental design was carried out using response surface methodology (RSM) and, in particular, a face-centered composite (CCF) design. The experimental data was fitted to a second-order polynomial equation using multiple regressions and then analyzed using analysis of variance (ANOVA). The results obtained showed an excellent coefficient of determination (R2=0.971) which indicates that the predicted values agree very well with the real data when using quadratic models. The optimal conditions were found to be a pH = 4.016, a FeSO4 concentration of 5.507mmol/l, a H2O2 concentration of 1.88 mmol/l, and a reaction time of 30.604min. The elimination efficiency corresponding to these optimal conditions was found to be equal to 99.68%. This result is in agreement with the value predicted by the model.

Keywords: Dyes, coomassie blue, degradation, Fenton process, RSM

Sommaire

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Introduction général…….. 1

I.1. Historique des colorants……. 4

I-1-2-Nature des colorants…… 4

I-1-3- définition d'un colorant……. 5

I-1-4-classification des colorants …… 5

1-1-4-1-classification chimique ……. 5

a) Les colorants azoïques…….. 5
b) Les colorants anthraquinoniques …….. 6
c) Les colorants triphénylméthanes…… 6
d) Les colorants indigoïdes …… 7
e) Les colorantes xanthines …… 7
f) Les phtalocyanines …….. 7
g) Les colorants nitrés et nitrosés …… 8
h) Les colorants thiazines ……. 8

I-1-4-2 : Classification selon le domaine d'application……. 9

1. Colorants à mordant …… 9
2. Colorants acides ouanioniques…… 9
3. Colorants basiquesoucationiques……. 10
4. Colorants métallifères…….. 10
5. Colorants directs …….. 11
6. Colorants au soufre ……. 11
7. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés…… 11
8. Colorants réactifs……. 12
9. Colorants azoïques insolubles …… 12
10. Colorants dispersés ……. 12
11. Pigments ……... 12

I-1-5- Utilisation des colorants…… 13

I-1-6-Impact des colorants sur l'environnement et la santé…….. 13

I-1-6-1) Sur l'environnement……..... 14

2) Les impacts dangereux sur la santé…… 15

Chapitre II : Procédés de traitement des colorants

II.1) Introduction…… 17
II.1) méthodes physiques ……. 17
a-Adsorption sur charbon actif……. 17
b-Filtration membranaire …….. 17
II.2- Méthodes physico-chimique : Coagulation/floculation …… 18
II.3 -Méthodes biologiques ……... 19
II.4 -Méthodes électrochimiques …… 19
A) Electrocoagulation……. 19
B) B-Electro flottation …… 20
II.5- Méthodes chimiques …… 22
II.6- Définition et principes de base des POA…… 23
II.7 -Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées ……. 25
II.8- Description et Caractéristiques d'OH^o……. 26
II.9 -Réactivité des radicaux hydroxyles…… 27
II.10 -Les différents procédés d'oxydation avancée (POA)…….. 27
II .10.1-Procédés d'ozonation …… 27
a) L'ozonation simple (O3) ……... 27
b) La peroxonation (H2O2/O3) ……. 28
II.10.2 -Les procédés photochimiques …… 28
a) Procédé photo-Fenton …….. 28
b) Photo catalyse hétérogène avec TiO2 …….. 29
II.10.3 - Les procédés électrochimiques ……. 29
II.11.1- Procédé Fenton …… 29
II.11.2- Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents.. 30
II.11.3-Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton ……. 30
II.11.3.1-Effet du PH de milieu ……... 31
II.11.3.3.2- Effet d'oxygène …… 31

Chapitre III : Etude Expérimentale

III.1-Introduction ……. 33
III.2-Matériel Et Méthodes ……. 33
III.3 -Colorant étudié…… 33

III.4-Préparation de la solution du bleu de coomassie…… 34
III.5. Les réactifs utilisés……. 35
III.6. Matériel utilisé …… 35
III.2.6 Protocole Expérimentale …….. 36
II.2.6.1. Dégradation du BC en milieux aqueux par procédé d'oxydation avancée « Fenton »…….. 38
III.2.6.2: Planification expérimentale……. 39
III. 3: Résultatset discussion……. 42
III.3.1. Analyse de la conception d'expériences…….. 42
III.3.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC …… 45
III.3.3. Etude des interactions entre facteurs …… 46
III.3.4. Optimisation…… 51

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Figure I.1: Structure de colorant azoïque…….. 6

Figure I.2: La molécule anthraquinone…… 6

Figure I.3: Structure du colorant triphénylméthane…….. 7

Figure I.4: Structure de l'indigo…… 7

Figure I.5: Structure moléculaire d'un colorant xanthène …….. 7

Figure I.6 : Structure de phtlocyanine……... 8

Figure I.7 : Structure de nitrés ……..…… 8

Figure I.8 : Structure des thiazines et des oxazines…… 9

Figure I.9 : Bleu mordant 9……. 9

Figure I.10 : Colorant C.I .Acide red 27…….. 10

Figure I.11: Colorant CI basic green 4……. 10

Figure I.12 : Acide noire 60…… 10

Figure I.13 : Bleu direct 1…….. 11

Figure I.14 : Jaune sulfure 4……. 11

Figure I.15 : Procion rouge briant M-2…….. 12

Figure I.16 : Bleu pigment 15…….. 13

Chapitre II : Procédés de traitement des colorants

Figure II.1: Micropores de charbon actif…… 17

Figure II.2:neutralisation de la charge de colloïde et le mécanisme de déstabilisation 18

Figure II.3: Schéma du principe de l'électrocoagulation…… 19

Figure II.4:principaux processus d'oxydation avancée (POA)…….. 25

Figure II.5: Description et Caractéristique d'OH…… 26

Chapitre III : Etude expérimentale

Figure III.1 : Le Blue de coomassie…….. 33

Figure III.2 : Structure du bleu de coomassie…….. 34

Figure III.3 : Préparation de la solution du bleu de méthylène…… 35

Figure III.4 :UV-vis spectrophotomètre…….. 35

Figure III.5 : pH-mètre……. 36

Figure III.6 : agitateur magnétique…….. 36

Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du BC…….. 38

Figure III.8 : points expérimentaux d'un plan CCF…… 40

Figure III.9 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites…… 44

Figure III.10: Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC……. 45

Figure III.11: Effets de pH de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction de BC 46

Figure III.12 : Effets du pH de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux de réduction de BC…… 47

Figure III.13 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction…... 47

Figure III.14 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2 sur le taux de réduction du BC…… 49

Figure III.15 : Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC……. 49

Figure III.16 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC…… 50

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les colorants

TableauI.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante …….. 5

Chapitre II : Procédés de traitement des colorants

Tableau II.1 : différent procédés d'oxydation avenacée 25

Chapitre III : Etude expérimentale

Tableau III.1 : Propriété chimique…… 34

Tableau III.2 : Absorbance à 586 nm en fonction de la concentration de BC 37

Tableau III.3 : Matrice d'expérience pour un plan CCF pour K= 2 facteur 41

Tableau III.4: Les facteurs et leur niveaux pour procédé fenton 42

Tableau III.5: Les données expérimentales établies pour la conception CCF 42

Tableau III.6 : Résultats d'analyse de variance …… 43

Tableau III.7 : Coefficients estimés pour le procédé fenton aux unités codées 44

Tableau III.8 : Listes d'exécutions incluant les facteur , les réponses , les itérations et log(D) …… 52

Nomenclatures

B.C : Bleu de Coomassie

C : Concentration massique ou molaire en soluté (mg L-1 ou m mol L-1).

C_0 : Concentration initiale (mg L-1).

I : Intensité lumineuse traversée.

I_0 : Intensité initiale lumineuse.

OH• : Radicaux hydroxyles.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

V : Vitesse cinétique de dégradation.

UV : Ultra-violet.

λ : Longueur d'onde (nm).

Introduction Générale

Introduction générale

Les colorants occupant actuellement une place importante dans le secteur industriel, ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets: composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [1].

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux [2].

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé .Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O3/UV, H2O2/UV) soit par photo catalyse (UV/TiO2, UV/Fe2+) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques [3].

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant par procédé d'oxydation avancée (fenton) en solution aqueuse. Le bleu de coomassie est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, analyse par spectrophotométrie UV/visible. L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ✓ **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur les colorants,
- ✓ **Le deuxième chapitre**, décrira les différentes techniques de traitement des colorants avec leurs avantages et inconvénients. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, et les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie Fenton
- ✓ **Le troisième chapitre** est consacré à l'étude expérimentale. Dans cette partie nous avons décrit le matériels, les produits, le protocole expérimentale ainsi que les méthodes analytiques utilisés. l'ensemble des résultats obtenus lors de traitement du colorant par procédé fenton a été présenté. l'influence des paramètres du procédé fenton sur le taux de dégradation des colorants a été bien étudiée .L'optimisation de l'efficacité de traitement se fait en utilisant la méthode des surfaces de réponse (MSR).
- ✓ L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

Chapitre I :
Généralités sur les colorants

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1.Historique de colorant :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique).

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé.

En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 800 000 tonnes/an en 2011**[4].** On dénombre environ 8000colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index(CI) sous40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acide Orange)*

I-1-2-Nature des colorants

Il excite deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques.

En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ont été fabriqués par le marché industriel. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procèdes simples comme chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le

pourpre sont aussi présents en grande quantité. Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront à la fabrication du colorant final.[5]

I-1-3- définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [6]Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm).

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [7]

Groupes chromophores	**Groupesauxochromes**
Azo (-N=N-)	Amine Primaire (-NH2)
Nitroso (-N=O)	Amine Secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR2)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyle (-OR)
Sulphure(>C=S)	Donneur d'électron (-Cl)

I-1-4-classification des colorants :

1-1-4-1-classification chimique :

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un Groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (Figure I.1). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8].

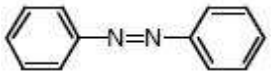


Figure I.1. Structure de colorant azoïque

b) Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Figure I.2). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

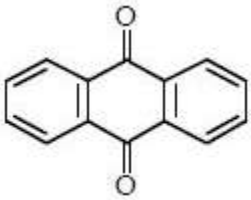


Figure I.2 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracéne, dérivé de L'anthracène)

c) Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques (Figure I.3). Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des Triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation Central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée[8]

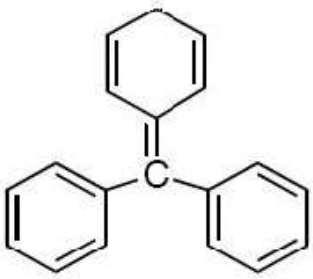


Figure I.3 : Structure du colorant triphénylméthane

d) Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (Figure I.4). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise .Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

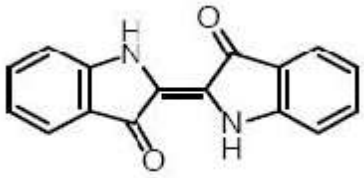


Figure I.4 : Structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

e) Les colorants xanthènes :

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine (Figure I.5). Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [8].

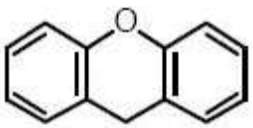


Figure I.5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

f) Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure I.6). Les Colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [9]

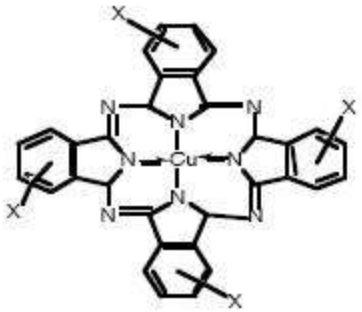


Figure I.6 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre

g) Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.7).

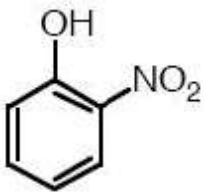


Figure I.7 : Structure de nitrés

h) Les colorants thiazines :

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [10] Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome (Figure I.8). Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils

sont stables à la lumière [11] .Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [12] et employés comme antihistaminiques, tranquillisants ,et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens .Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène . Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876. et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens).Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de coomassie[14] Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [15].

Colorants OxazinesColorants thiazines

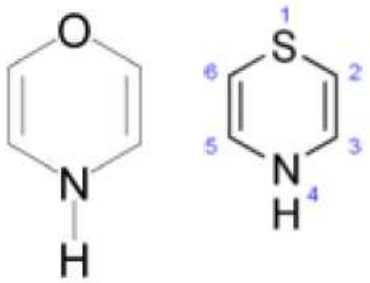


Figure I.8 : Structure des thiazines et des Oxazines

I-1-4-2 : Classification selon le domaine d'application :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le Teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le Groupe auxochromes.

12. Colorants à mordant :

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées.

La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes. La figure I-9 donne un exemple de colorant mordant.

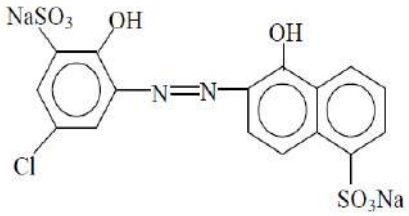


Figure I.9 : Bleu mordant 9 (C.I.mordant bleue 9)

13. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau. La figure I-10 donne un exemple de colorant acide.

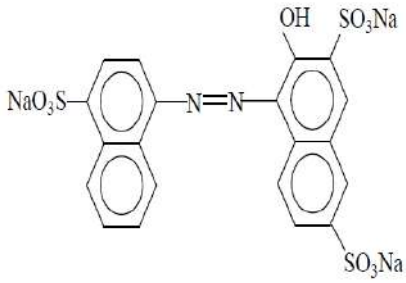


Figure I.10: Colorant C.I. Acid red 27

14. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. La figure I-11 donne un exemple de colorant basique.

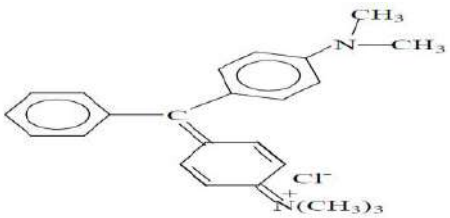


Figure I.11: Colorant CI Basic green 4

15. Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co) (Figure I.12). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60. Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

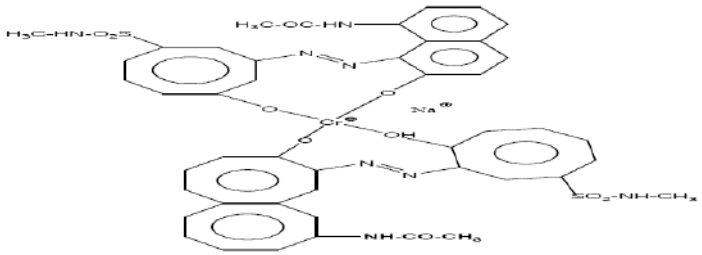


Figure I.12: Acide Noir 60 (C.I acid black 60)

16. Colorants directs :

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé. La figure I-13 donne un exemple de colorant direct.

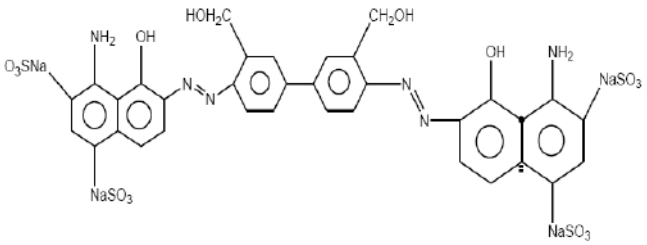


Figure I.13: Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)

6. Colorants au soufre :

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures (Figure I.14). Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation

en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

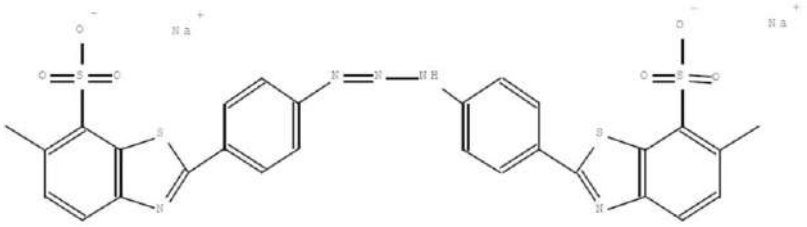


Figure I .14: Jaunesulfure 4 (C.I. sulfur yellow 4)

7. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

Cette insolubilisassions est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

8. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.

La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi Anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu (Figure I.15).

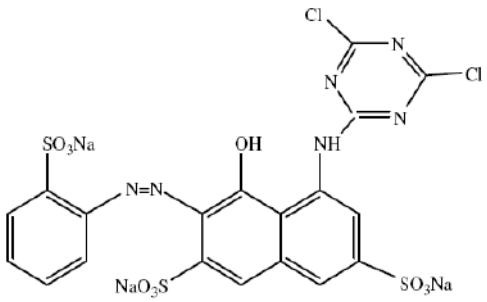


Figure I.15 : Procion rouge briant M-2B

9**. Colorants azoïques insolubles :**

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

10. Colorants dispersés :

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

11. Pigments :

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses: certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) (Figure I.16).

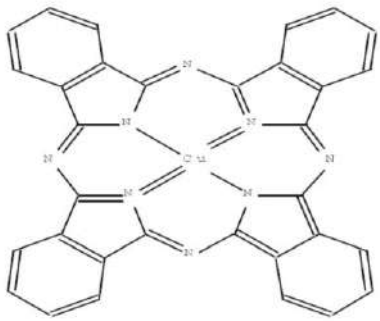


Figure I.16 : Bleu pigment 15 (C.I. pigment blue 15)

I-1-5- Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux 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 construct
• 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, utilisées pour des carburants et des huiles. [16]**.**

I-1-6-Impact des colorants sur l'environnement et la santé:

1) ***Sur l'environnement:***

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

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [16].Les données bibliographiques ont mentionné que :

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [17].

Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (17).Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

2) ***Les impacts dangereux sur la santé:***

L'érythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de Toutes sortes. CLEMENT a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- ✓ Irritation du tube digestive.
- ✓ Diminution de la croissance.
- ✓ Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur L'organismehumain:

- ✓ Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Nous citons quelques exemples : Les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc.…

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

Chapitre II
Procédés de traitement des colorants

CHAPITRE II : Procédés de traitement des colorants

II.1 Introduction :

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA)

II.1méthodes physiques :

a-Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [18]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

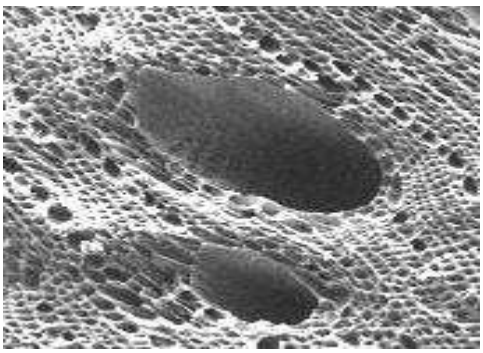


Figure II.1: Micropores de charbon actif

b-Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de

procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et petites molécules organiques [19], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [20]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux Colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [21], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation

II.2- Méthodes physico-chimique : Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [22].

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

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des flocs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3$.$18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3$.$6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4$.$7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ $9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

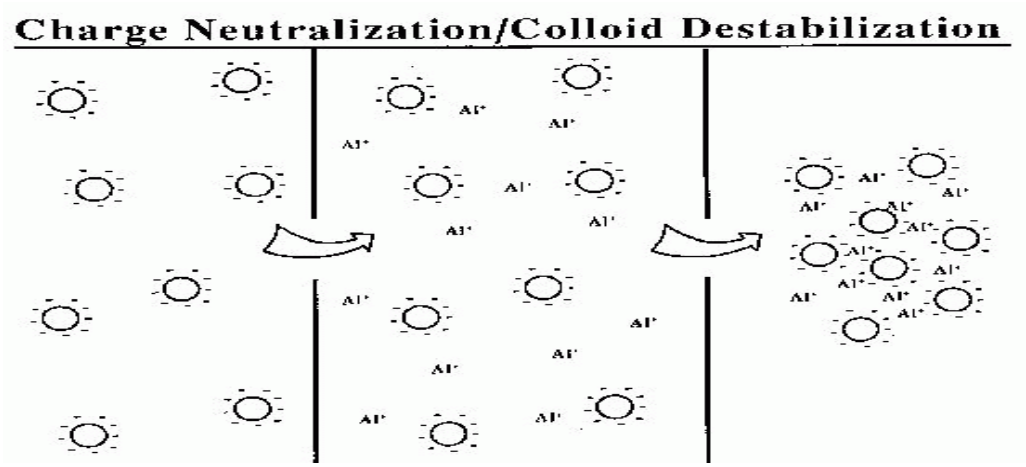


Figure II.2: neutralisation de la charge de colloïde et le mécanisme de déstabilisation

II.3-Méthodes biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, on trouve deux types de traitement:

- Traitement aérobie: en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits Organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.… [23].
- Traitement anaérobie: À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion Anaérobie des composés organiques s'effectuent en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau de l'azote, du soufre [23],[24].

II.4-Méthodes électrochimiques :

A_ **Electrocoagulation :**

Le principe du procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes Solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [24]. La figure suivante présente le principe du procédé d'électrocoagulation :

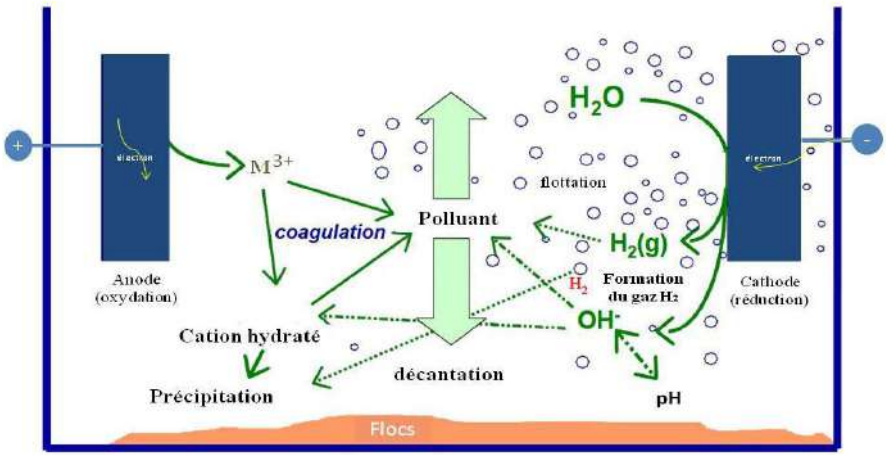


Figure II.3: Schéma du principe de l'électrocoagulation

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige oude tube.
Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium .
Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont :

A l'anode :

- L'oxydation du métal :

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (II-1)

- La formation de l'hydrogène :

$2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3\ e^-$(II-2)

A la cathode :

La réduction de l'eau : $H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^-$(III-3)

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.
Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+}**[**25] , tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+}, qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+}Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes.
L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [26].
On peutdistinguer:

- Les mono complexes tels que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{4-}$
- Les poly complexes tels que $Al_2(OH)_{24}^{+,}$ $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, Al_2O_3

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de flocs facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électro chimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre.

En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz Hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre D'environs 10 à 100µm d'après, et contribuent fortement à l'agitation du Milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une Floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux Bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu.

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des

Matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de Deux façons :

- Par décantation [27].
- Par flottation [26].

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même .Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas.

B-Electro flottation :

L'électroflotation est une technique de séparation solide/liquide basé sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide. Entrainant avec elles des particules en suspension.

Ce procédé constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Il se distingue par son mécanisme de formation des bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées.

L'EF à l'avantage de généré des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous. Ce qui améliore l'efficacité du procédé.

Plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électro-flottation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

Le mécanisme de l'opération est extrêmement complexe. les améliorations obtenues avec ce procédé semblent liées non seulement à la faible dimension des bulles , mais aussi à une modification de la tension superficielle des particules colloïdales et des variations locales de pH .

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :

A l'anode: Oxidation $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4é$ (II-4)

A la cathode : réduction $4H_2O + 4é \longrightarrow 2H_2O + 4OH^-$ (I-5)

Réaction totale : $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$ (II-6)

A partir de ces réactions , on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes , une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont Formées.

Le processus physique et le détachement. Les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles les liants à l'électrode |[28]. Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles.

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre 22et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales [28]. L'efficacité de l'électro flottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont généré pendant l'électrolyse de l'eau.

II-5-Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- Les procédés classiques d'oxydation chimique

- Les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : Il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux Usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone ;

- O_2 : Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend, fréquemment choisi;

- H_2O_2 : Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

- O_3: C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement

II.6) Définition et principes de base des POA :

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vus le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH°), à température ambiante. Le

développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH [29]. Les radicaux libres HO2.et leur nombre de base conjuguée O2. Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H2O2),
- POA basés sur l'ozonation (O3, O3/UV, O3/H2O2, O3/H2O2/UV),
- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe2+/H2O2, Fe2+/H2O2/UV, Fe3+/H2O2/UV, électro Fenton),
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO2/UV).

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (II.1) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH° (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique).

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces Radicalaires Très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [30], elles sont caractérisées par la production des radicaux HO• [30]. Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- simple à réaliser ;
- élimination rapide des polluants ;
- production in-situ des radicaux réactifs ;
- ne produisent pas de déchets secondaires ;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [31].

Chaque procédé à des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [31] ;
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes ;
- ce sont des procédés émergents [32] ;

Tableau II.1 : différents procédés d'oxydation avancée [33].

Procédé photochimique	**Procèdes non photo chimiques**
UV/H2O2	Peroxonation (O3/H2O2)
UV/H2O2/O3	Fenton (Fe 2+/H2O2)
Photo Fenton	Sono chimie
Photo catalyse hétérogène	Radiolyse
Sono –photo –catalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau (UV/H2O)	Oxydation électrochimique

II.7-Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :

Les POA sont utilisés

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant deseffluents de traitements de surface par exemple).

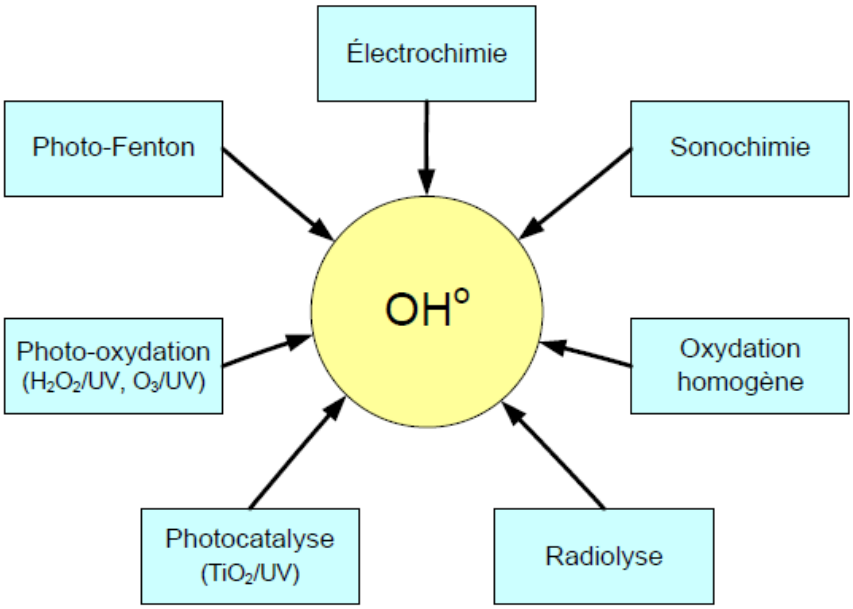


Figure II. 4: Principaux processus d'oxydation avancés (POA)

- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité(amélioration du rapport DBO5/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en

DCO (plusieurs centaines de g/L) [32].

II.8- Description et Caractéristiques de OH^o :

Le radical hydroxyle (OH^o) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe.

Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.

Le radical OH° a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques[34].La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 107 et 1010 L.mol-1 en solution aqueuse. Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit :

- ✓ réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- ✓ présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- ✓ réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- ✓ réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH2) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO2, -COOH).
- ✓ réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.



Figure II.5 : Description et Caractéristiques d'OH°

II.9.Réactivité des radicaux hydroxyles [35]:

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO(1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH° sur le composé organique R

R+OH° (ROH°) produits hydroxyles (1)

2eme cas : élimination d'un atome d'hydrogène

RH2+OH° (RH°) + H2O produits oxydés (2)

Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison

II.10. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) :

II.10.1.Procédés d'ozonation :

II.10.1.1.L'ozonation simple (O3) :

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant (E° (O3/O2) = 2,07 V), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction directe des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :

$$O3 + H2O \rightarrow O2 + 2(\square OH) \qquad (II.7)$$

Les réactions directes par O3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

II.6.1.2.La peroxonation (H2O2/O3) :

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^\circ + HO_2^\circ + O_2 \qquad (II.8)$$

Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d'O3 et la forte consommation énergétique.

II.10.2.Les procédés photochimiques :

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation

Avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton [36].

II.10.2.1-Procédé photo-Fenton :

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA,

Car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en

Raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons**.** Dans ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe2+et le peroxyde d'hydrogène H2O2est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA (λ = 315-400 nm), UVB (λ = 285-315 nm), et UVC (λ < 285 nm) comme source d'énergie [36]

II.10.2.2.Photo catalyse hétérogène avec TiO2 :

La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en deux étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une
Onde ultra sonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des micros domaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 °K et 6000 °K selon la technique et les conditions employées

II.10.3. Les procédés électrochimiques :

Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des
Radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d'O2. L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production in situ et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement .Il existe deux types de procédés électrochimiques :

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électro floculation et le procédé électro-Fenton.

II.11. Procédé Fenton :

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horst man Fenton [Fenton. 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H2O2) et d'ions de fer ferreux (Fe2+) selon l'équation (1) :

$$Fe2+ + H2O2 \rightarrow Fe3+ + OH- + HO\bullet \quad (II.9)$$

Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques:

• Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (1), réagissent très rapidement.

• Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.

• Les produits finaux (H2O, CO2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine. [38]

II.11.2. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents :

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de
[2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à pH = 2,8 déterminée par Pignatello [37].

Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0] le fer (Fe2+et Fe3+) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des li gants organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de lignant organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant génèrera évidemment un coût supplémentaire.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires.

II.11.3.Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influer sur l'efficacité du procédé Fenton : lataille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc…), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

II.11.3.2.Effet du PH de milieu :

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à laspéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H2O2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que NO3-, ou ClO4 -, le Fe3+ se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté [Fe(H2O)6]3+ quenous présenterons par la suite par Fe3+.

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe3+ donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :

$$Fe^{2+} \longrightarrow [Fe(OH)]^{2+} \longrightarrow [Fe(OH)2]^{+} \longrightarrow Fe(OH)3\ (s) \downarrow$$

$$Fe2O3,\ n(H2O)\ (s) \qquad (II.10)$$

D'après les expériences, l'efficacité de la dégradation est optimale pour des valeurs de pH comprises entre (2,8 et 4,5) [38],

II.11.3.3. Effet d'oxygène :

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de Fe2+ (prévenant de la réduction de Fe3+).

Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une Concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel.

Ut set et al (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le H2O2 par l'O2 dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la

dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique [37].

Chapitre III
Etude Expérimentale

Chapitre III : Etude Expérimentale

III.1.Introduction :

L'utilisation des substances organiques dans l'industrie sans traitement, est la dégradation de la qualité des eaux qui se répercute sur la santé de l'être humain. Dans ce chapitre, nous allons voir les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation d'un colorant triphénylméthane: le Bleu de coomassie (B.C) par procédé Fenton en phase homogène ainsi que les résultats obtenus avec discussion.

III.2.Matériel Et Méthodes :

III.2.1.Colorant étudié:

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant la dérive de triphénylméthanes et un colorant cationique : le bleu de coomassie. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques du colorant sont présentées dans le tableau.



Figure III.1 : Le Bleu de coomassie.

III.3-Colorant étudié:

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant la dérive de triphénylméthanes. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques dès le colorant B.C sont présentées dans la figure III.2

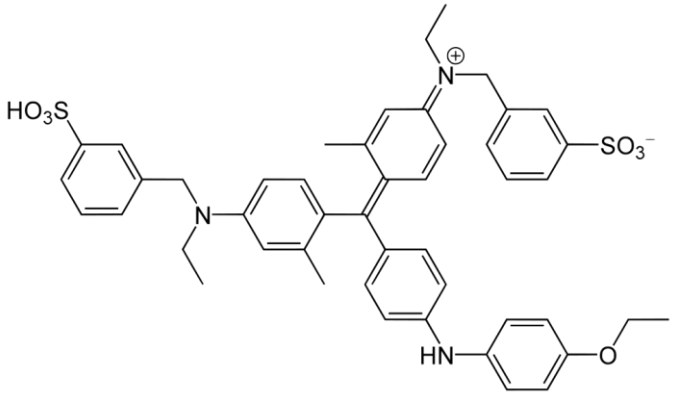


Figure III.2 : Structure du bleu coomassie.

Tableau III.1 : propriété physico-chimiques du Bleu de coomaissie

Dénomination	**Bleu de coomaissie ou Brillant bleu R250**
Famille	Colorant acide
Formule moléculaire	C_{47} H_{48} N_3 NaO_7S_2
Masse molaire (g /mol)	856.03
λ max	586
PH	7.41

III.4. Préparation de la solution du bleu de coomassie :

La solution mère du B.C de concentration 1g L^{-1} a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du B.C au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible

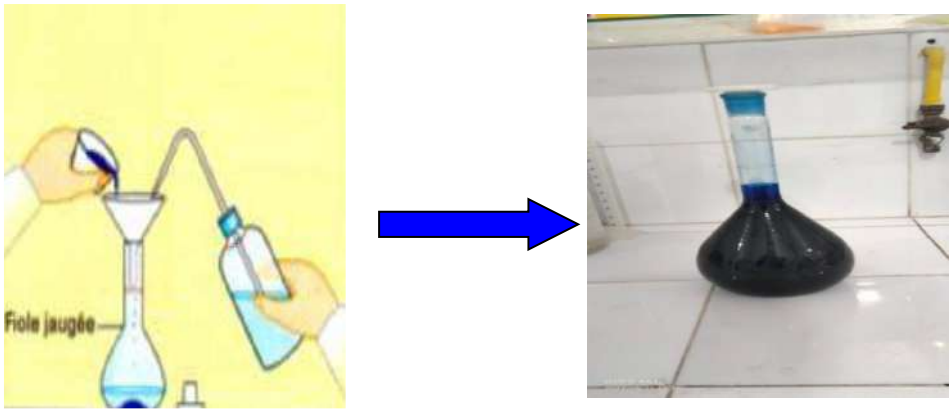


Figure III.3 : Préparation de la solution du bleu de méthylène.

III.5. Les réactifs utilisés :

Pour l'étude de dégradation du B.C par procédé Fenton nous avons utilisé les réactifs suivants:

- Le sulfate de fer (FeSO4, ½ H 2O-278.01g/mol) ;
- Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), à 10 v ;
- L'acide sulfurique 98.0 g/mol, 96%;
- L'acide chlorhydrique (HCl) 33% ;
- L'hydroxyde de Sodium NaOH ;

III.6. Matériel utilisé :

- ✓ La spectrophotométrie (UV-Visible) :



Figure III.4 : UV-vis spectrophotomètre



Figure III .5 :pH-mètre



FigureIII.6 : Agitateur magnétique.

III.6.1.Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible) :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmisses sont alors caractéristiques du milieu ;
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loide Lambert :

$$A = \log (I_0/I)$$

Avec :

I0 : intensité initiale de la lumière traversée ;

I : intensité de la lumière transmise ;

A : absorbance ;

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions du BC.

Pour déterminer la longueur d'onde maximale du bleu de coomassie (BC), nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 600 nm.

Les résultats obtenus ont montrés que λ max du bleu de coomassie est de 586 nm. Sur la base des maximums d'absorption de ce colorant, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Tableau III-2 : Absorbance à 586 nm en fonction de la concentration de BC

C (mg/l)	0	1	10	12.5	15	17	20	25
Abs_{586nm}	0	0.051	0.378	0.468	0.561	0.653	0.755	0.981

La courbe d'étalonnage a été réalisée en exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du BC. Elle est représentée sur la Figure III.7, cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation.

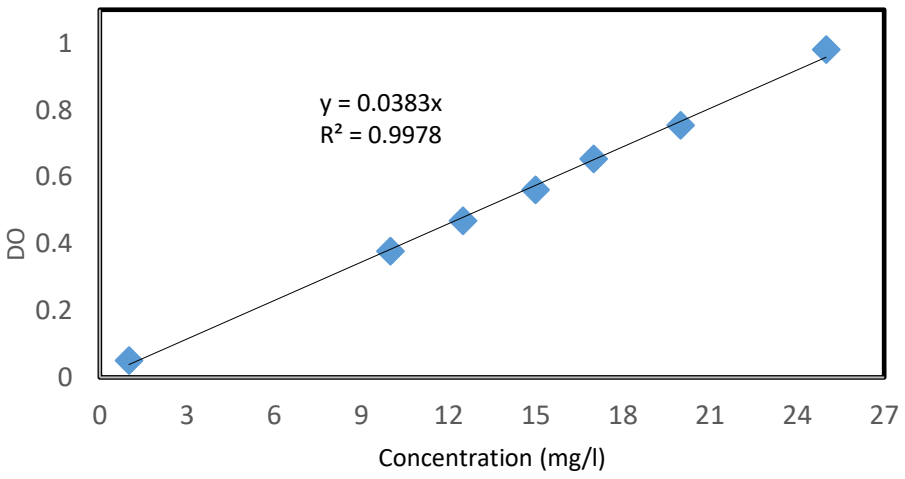


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du BC à λ max =586 nm

Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$R(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100$ (III.1)

Avec : R : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l

III.2.6 Protocole Expérimentale

III.2.6.1. Dégradation du BC en milieux aqueux par procédé d'oxydation avancée « Fenton »

La dégradation de la matière organique par procédé fenton a été réalisée dans un bécher de 100 ml rempli par les solutions du BC à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 100 mg/l . Le pH est ajusté par addition des solutions de NaOH (1N) et de HCl (2.5N). Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant 20-50 min. Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (3M) jusqu'à un pH égale à 7. La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible.

III.2.6.2: Planification expérimentale:

- **Principe**

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à

une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association Expérimentique présente de façon claire les plans d'expériences et propose une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants :

- La sélection des facteurs influent sur la réponse,
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle,
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ✓ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,

- ✓ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

- Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie : définitions des objectifs et critères,
- Définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude

- **Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF)**

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure III. 8). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connait aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La valeur de αest égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.

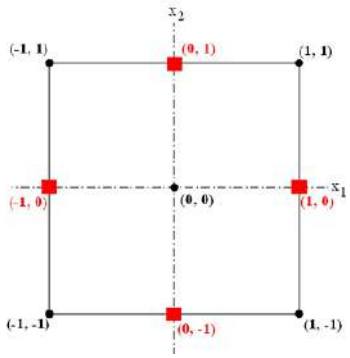


Figure III.8 : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le tableau III-3.

Tableau III-3 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs

Plan CCF	Numéro d'expériences	X1	X2
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points en étoile	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
Point au centre du	9	0	0

Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé afin d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur le taux de réduction du BC par procédé fenton et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée. La conception du CCF a été choisi parce qu'elle fournit des prédictions relativement élevés de qualité sur l'espace entier de conception et ne nécessitent pas l'utilisation des points en dehors de la gamme des facteurs d'origine. Cette conception a été utilisée pour l'optimisation de divers procédés de traitement.

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient le pH (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2) la concentration de $FeSO_4$ (X_3) et le temps de traitement (X_4) (Tableau III-4). La réponse est Y (% de réduction du colorant). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences. Le codage des variables a été fait selon l'équation suivante:

$$x_i = \frac{X_i - Xcp}{\Delta X_i} \quad , \text{I} = 1, 2, 3 \ldots \text{k} \qquad \text{(III.2)}$$

Où xi est une valeur sans dimension d'une variable indépendante, Xi est une valeur réelle d'une variable indépendante, X_{CP} est une valeur réelle d'une variable indépendante au point de centre et Δ Xi est le pas de variation.

Les niveaux initiaux pour les facteurs du procédé sont indiqués dans le tableau -1. Les expériences ont été réalisées en double ceci est nécessaire pour estimer la variabilité des mesures. La relation entre les variables indépendantes et les réponses a été calculé par l'équation polynomiale du second (Eq.III.6):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} x_i^2 + \sum\sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{(III.3)}$$

où Y désigne la réponse prévue, xi désigne les niveaux codées des variables d'entrée, β0, ßi, βii, βij sont les coefficients de régression et n est le nombre total des variables du plan. Les valeurs des coefficients de l'équation. (III.6) ont été calculées et testées pour leur importance.

L'ajustement du modèle et les simulations graphiques ont été obtenus en utilisant le logiciel Modde-6 (Umetrics).

Tableau III-4 : Les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé fenton

Facteur	Signification	Domaine	Unite
X_1	pH	3-5	-
X_2	Concentration de H_2O_2	1-10	mmol/l
X_3	Concentration de $FeSO_4$	1 - 10	mmol/l
X_4	Temps de traitement	20-50	min

III. 3: Résultatset discussion

II.3.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 24 séries d'expériences. Les arrangements comprennent trois répétitions au niveau du centre pour le calcul de l'erreur pure (Tableau III-5)

Tableau III-5 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF

pH (X1)	H2O2 (X2)	FeSO4 (X3)	Temps (X4)	R (exp)	R (RSM)
3	1	1	20	98.2895	98.2283
3	10	1	20	98	97.9968
5	10	1	20	97.9474	98.1106
3	1	10	20	98.8421	98.885
5	1	10	20	98.6316	98.6567
3	10	10	20	98.8947	98.9209
5	10	10	20	98.7105	98.5172
3	1	1	50	99.3158	99.5165
5	1	1	50	99.8947	99.854
3	10	1	50	99.6579	99.6183
5	10	1	50	99.8158	99.7803
3	1	10	50	99.5000	99.3223
5	1	10	50	99.1316	99.1422
3	10	10	50	99.6842	99.6916
5	10	10	50	99.2895	99.3361
3	5.5	5.5	35	99.8684	99.8726

5	5.5	5.5	35	99.8158	99.8395
4	10	5.5	35	99.6316	99.6596
4	5.5	1	35	99.8684	99.6845
4	5.5	10	35	99.5789	99.7907
4	5.5	5.5	50	99.2632	99.2911
4	5.5	5.5	35	99.7632	99.6737
4	5.5	5.5	35	99.6579	99.6737
4	5.5	5.5	35	99.6842	99.6737

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les quatre facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. III-3). Le modèle de régression quadratique pour Y est donné par Eq. III-4.

$$Y = 99.6737 - 0.0165584X_1 - 0.00943162\,X_2 + 0.0531095X_3 + 0.526754X_4 + 0.182333X_1^2 - 0.00474221X_2^2 + 0.0638867X_3^2 - 0.909329X_4^2 - 0.0438557X_1X_2 - 0.129387X_1X_3 + 0.0120543X_1X_4 + 0.0668812X_2X_3 + 0.0833388X_2X_4 - 0.212711X_3X_4 \quad \text{III.4}$$

L'analyse globale du modèle consiste à déterminer la valeur de coefficient de détermination (R^2). Les résultats obtenus ont montrés un très bon R^2 (R^2= 0,971) (Tableau III-6), ce qui indique que 97.1 % de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 2.9 % de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,926) a également été satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Ces valeurs confirment que l'équation du modèle est très fiable. Cela indique également que les termes du modèle sont assez significatifs. Le modèle est également reproductible; la valeur de reproductibilité est proche de 1 (0.9916).

Tableau III-6 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

R	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Totale	24	236568	9857			
Constante	1	236560	236560			
TotaleCorrigée	23	8.28125	0.360054			0.600045
Regression	14	8.04248	0.574463	21.6537	**0.000**	0.757933
Résiduelle	9	0.238766	0.0265296			0.162879
Manque d'ajustement	7	0.232759	0.0332513	11.0709	**0.085**	0.182349
Erreur pure	2	0.00600696	0.00300348			0.054804

R^2=0.971, R^2_{adj}=0.926

La courbe représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure III.9) montre que le modèle polynomiale de deuxième ordre corrèle très bien les résultats expérimentaux. Afin de tester la validité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la pertinence du modèle. Les résultats de variance pour le modèle quadratique résument l'analyse de réponse et montrent les termes significatifs du modèle. Le tableau III-6 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de réduction du colorant

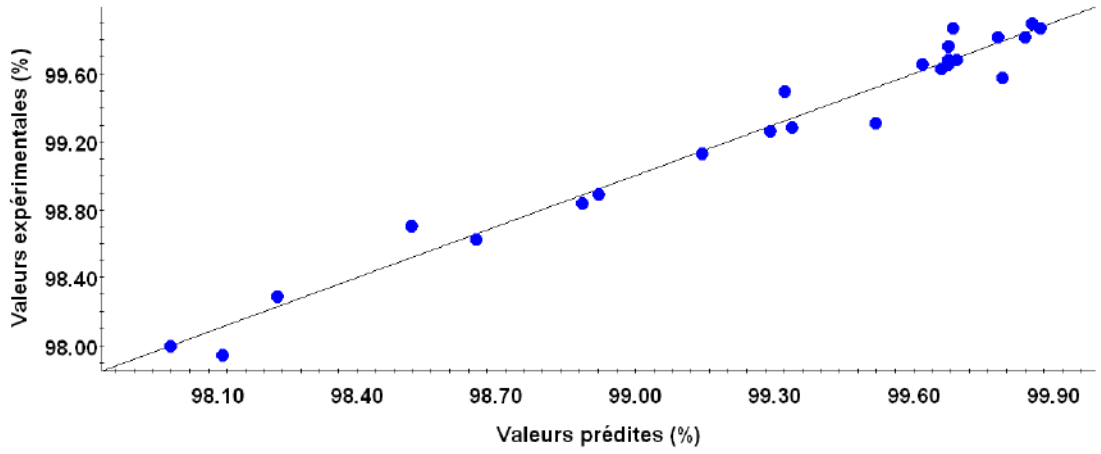


Figure III.9 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau III-7).

Une petite valeur de p (moins de 0,05) indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses. Il a été noté que l'effet linéaire de temps (X_4), la contribution quadratiqueX_4^2et les termes d'interaction entreX_1X_3et X_3X_4sont des termes signifiants du modèle. Les Effets linéaires de (X_1), (X_2), (X_3), les contributions quadratiques de X_1^2, X_2^2, X_3^2 et les termes d'interaction entre X_1X_2, X1X4, X_2X_3, X_2X_4 n'affectent pas le taux de réduction de colorant.

Tableau III-7 : Coefficients estimés pour le procédé fenton aux unités codées

Termes de Modèle	Coefficient estimé	Erreur Standard	Valeur-P
Constant	99.6737	0.0675564	$1.53686e^{-25}$
X1	-0.0165584	0.0415241	0.699361
X2	-0.00943162	0.04418	0.835709
X3	0.0531095	0.0415241	0.232887
X4	0.526754	0.04418	$8.13441e^{-7}$
X_1^2	0.182333	0.111712	0.137077
X_2^2	-0.00474221	0.137596	0.973259
X_3^2	0.0638867	0.111712	0.581397
X_4^2	-0.909329	0.137596	$9.82876e^{-5}$
X_1X_2	-0.0438557	0.0444409	0.34951
X_1X_3	-0.129387	0.0444409	0.0172706
X_1X_4	0.0120543	0.0444409	0.792323
X_2X_3	0.0668812	0.0444409	0.166597
X_2X_4	0.0833388	0.0444409	0.0935093
X_3X_4	-0.212711	0.0444409	0.000992405

III.3.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC :

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. Les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur le taux

de dégradation de colorant sont représentés sur la figure III.10.Ces effets représentent les coefficients dans le modèle de surface de réponse (Eq.III.4).

Un coefficient avec un signe plus (+) signifie que le facteur a un effet synergique; cela signifie qu'en faisant varier le facteur la réponse augmente. Tandis qu'un un signe moins (-) indique que le facteur a un effet antagoniste; il suggère qu'en faisant varier le facteur, la réponse diminue.

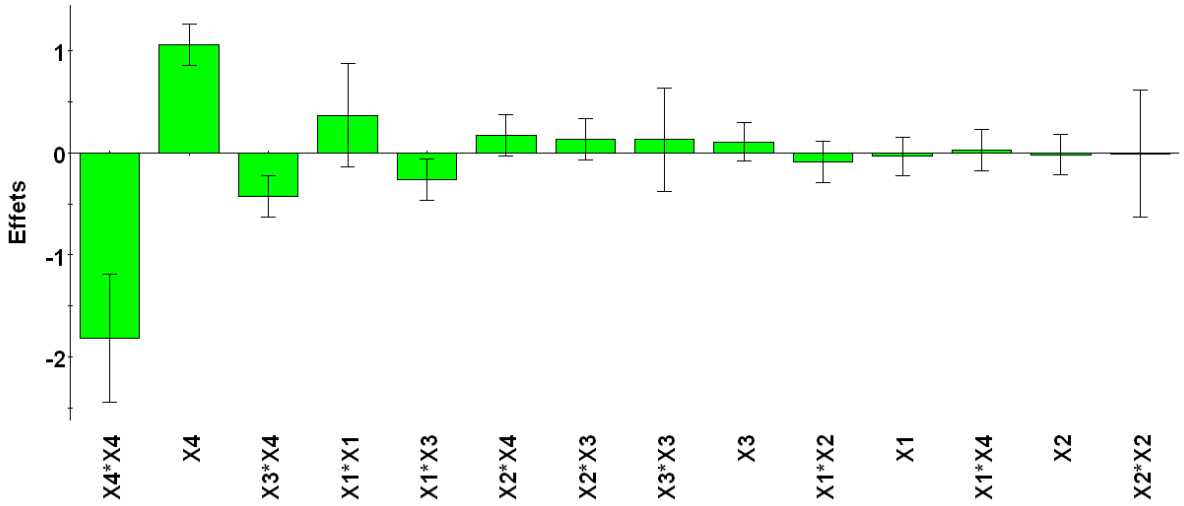


Figure III-10 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC

Il a été trouvé que la concentration de $FeSO_4$(X_3) et le temps de réaction(X_4) ont un effet positif sur le taux de réduction du colorant. Une augmentation en concentration de $FeSO_4$ et en temps de réaction résulte en une augmentation en taux d'élimination de colorant. Par contre, le pH et la concentration de H_2O_2 ont un effet négatif. Il a été observé que les termes d'interactionX_1X_4, X_2X_4et X_2X_3 ont un effet positif sur le rendement de réduction. Pa contre les termes d'interactionX_1X_2 et X_1X_3 ont un effet négatif. Les termes de second ordreX_1^2 et X_3^2ont un effet positif sur le taux de dégradation. Tandis que, les termes de second ordre X_2^2 et X_4^2 ont un effet négatif.

III.3.3. Etude des intégrations entre facteurs :

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure III.11, III.12 III.13 III.14, III.15 et III.16). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse deux dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe. Ces tracés peuvent être utiles pour

comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

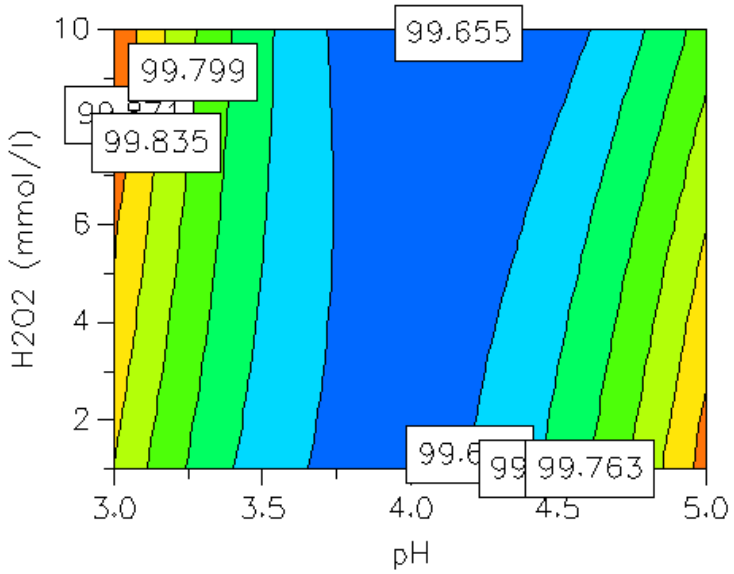


Figure III. 11: Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction du BC

La Figure III.11 montre l'effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation du BC, la concentration de FeSO4et le temps de réaction ont été maintenu constants à la valeur centrale (C= 5.5 mmol/, t=35 min). Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH entre de 3 et 3.11 et une concentration de H_2O_2 de 4 à 10mmol/l.

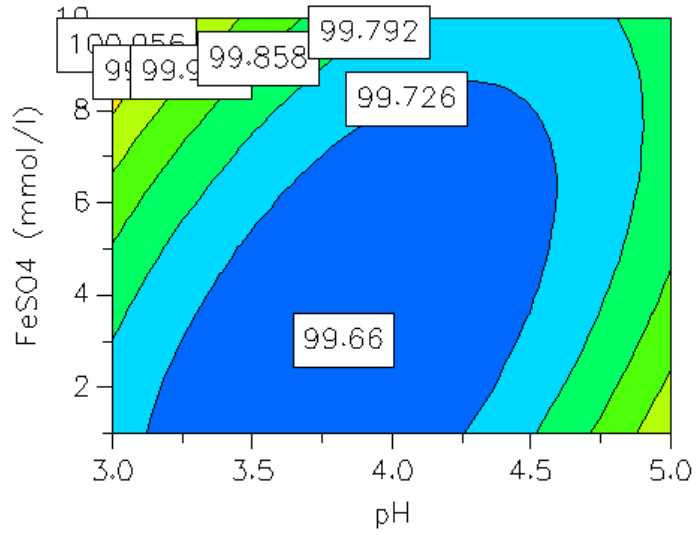


Figure III. 12 : Effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux de réduction du

La Figure III.12 montre l'effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$sur le taux de dégradation du BC, la concentration de H_2O_2 et le temps de réaction ont été maintenu constant à la valeur centrale (5.5 mmol/l et 40 min). Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH allant de 3 à 3.5 et une concentration de $FeSO_4$ de 8.5 à 10 mol/l.

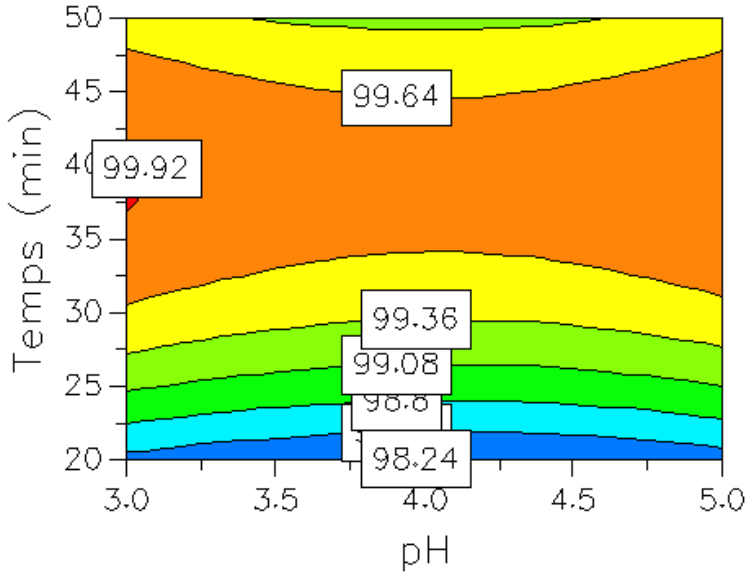


Figure III. 13 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction

La figure III.13 représente Effet du pH et du temps de traitement sur le taux sur le taux de réduction de BC. Pour un pH de 3 à 3.06 et un temps de traitement de 36.8 à 41.7 min nous avons eu des taux de dégradation maximale du BC

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus Fenton. Généralement le processus Fenton a été réalisé en milieu acide. La plupart des études ont indiqué que le pH optimal du processus Fenton est d'environ 3.

Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4) des ions ferriques sont précipités sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité est très stable, la réduction des Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur générant des radicaux, devient l'étape limitante du procédé.

Des travaux antérieurs ont montré que l'inactivité du réactif de Fenton à pH> 4 est attribuée à la faible production des radicaux hydroxyles [39]. Pignatello [40] estime qu'à un pH> 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer qui réduit le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène en raison de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et de peroxyde d'hydrogène. Qiang et al.[41] suivie séparément l'effet du

pH sur la cinétique de formation de la Fe^{3+} et H_2O_2. Ils ont montré qu'un pH> 3 conduit à la précipitation de la majorité des Fe^{3+}.

A un pH élevé, l'efficacité du processus de Fenton diminue rapidement, en particulier à un pH > 5. En effet, H_2O_2 est instable en solution basique. H_2O_2 se décompose rapidement à l'oxygène et l'eau à pH neutre ou basique [39].

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium ($H_3O_2^+$)[42]. L'ion oxonium rendre le peroxyde d'hydrogène stable et réduit sa réactivité avec l'ion ferreux [43].

En effet, des pH très acides (<2) promouvoir la complexation de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec H_2O_2 ce qui entraine une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel conduisant à la désactivation du catalyseur [40]

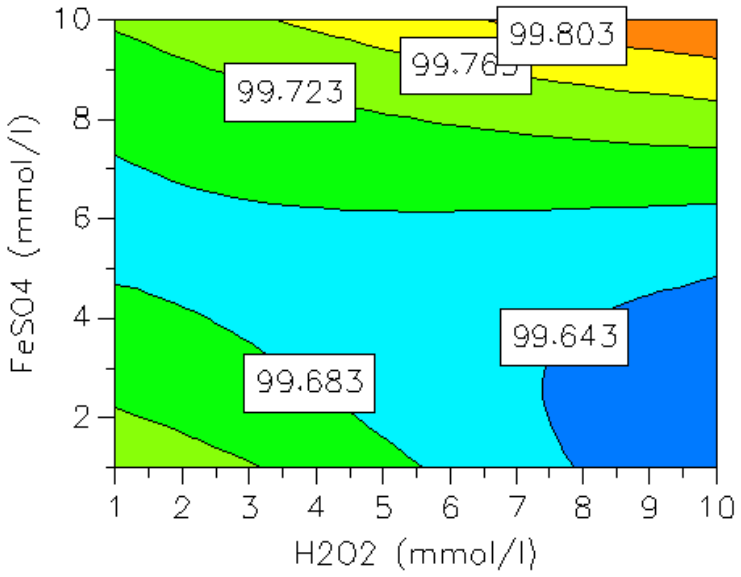


Figure III. 14 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2sur le taux de réduction du BC

La figure III.14 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2sur le taux de réduction du BC. Une zone optimale a été observée à une concentration de $FeSO_4$de 9 à 10mmol/l et une concentration de H_2O_2 allant de 5.8 à 10 mol/l.

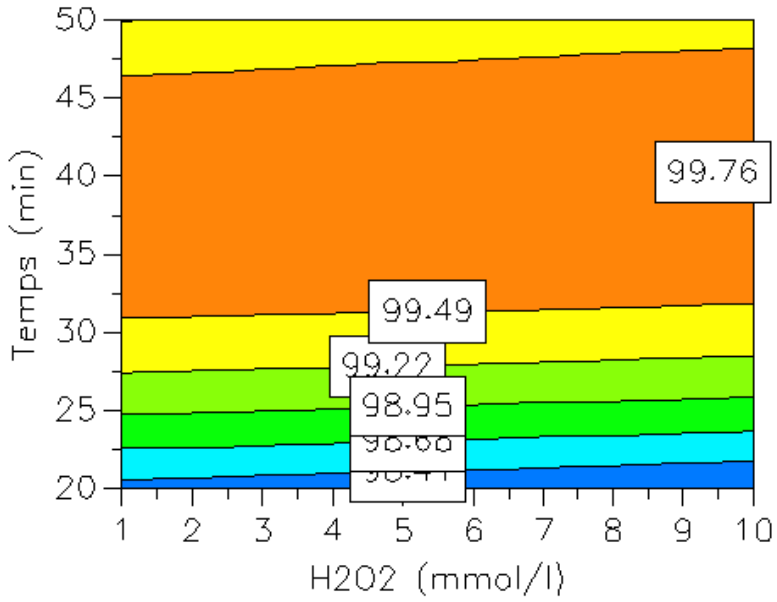


Figure III. 15 : Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC

La figure III.15 représente l'effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC. Le taux de réduction prend des valeurs maximales à une concentration 2.9 à 10 mol/l avec un temps de réaction de 37.8 à 42.2 min.

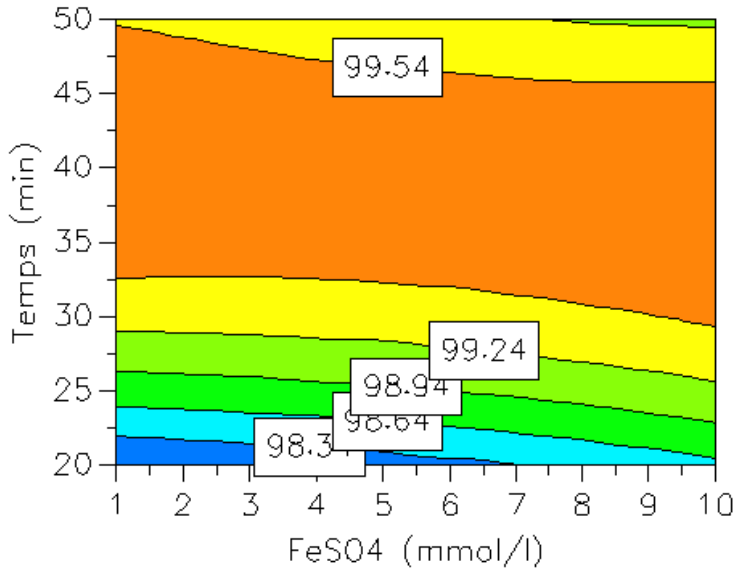


Figure III. 16 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC

La figure III.16 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le sur le taux de réduction de BC. Un taux de réduction élevé a été noté pour une concentration de $FeSO_4$de 1 à 10 mol/l, et un temps de traitement allant de 33.5 à 48.7 min. L'augmentation des taux d'élimination des polluants avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles en tant que résultat de l'addition de H_2O_2 (Eq III-5) [44]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad \text{(III-5)}$$

Zhang et al .,(2007) ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène pour éliminer les matières organiques dans une solution de lixiviation a diminué avec l'augmentation de la dose du réactif de Fenton.

Lors d'une forte concentration de H_2O_2, la diminution de l'efficacité de réduction peut être due à la recombinaison des radicaux hydroxyles et également la réaction entre les radicaux hydroxyles et H_2O_2, qui contribuent à la capacité de piégeage d'$OH^{\bullet}$ comme décrit dans équation III-6 et équation III-7.

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{(III-6)}$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \text{(III-7)}$$

La concentration initiale des ions ferreux joue un rôle important dans le processus de Fenton [47]. L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de $FeSO_4$. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration du radical hydroxyle comme un résultat de l'addition de H_2O_2.

III.3.4. Optimisation

Le principal objectif de l'optimisation est de déterminer les paramètres optimaux pour dégradation des polluants laitiers au cours du procédé fenton. Pour contrôler les critères d'optimisation, la fonction de poids a un rôle clé très important, ainsi que les limites raisonnables et les cibles pour les réponses. L'optimiseur du logiciel Modde utilise la méthode du simplexe Nelder Mead avec des fonctions de réponses ajustées, afin d'optimiser une fonction de désirabilité globale en combinant la désirabilité individuelle de chaque réponse. La forme de la fonction de désirabilité est contrôlée par le poids et le réglage de critères (Min, Cible, Max) de chaque réponse.

Pour chaque optimum trouvé, le logiciel fournit les valeurs optimales des facteurs d'entrée, les valeurs de réponse prédites par le modèle, le nombre d'itérations jusqu'à l'optimum

et, le logarithme de la distance totale à la cible désignée comme Log (D). La "distance globale à la cible", D, est calculée par l'équation suivante (Montgomery, 2000).

$$D= \log_{10}\left[\frac{\sum\left(wi\left(\frac{yi-T}{T-L}\right)^2\right)}{M}\right] \qquad \text{(II-10)}$$

Où wi est le poids attribué représentant l'importance de la réponse, yi est la réponse qui doit être maximisée ou minimisée, T est la cible souhaitée par l'utilisateur, L est la valeur définie par l'utilisateur elle correspond à la réponse la moins acceptable et, M est le nombre de réponses.

Une fonction de désirabilité globale maximale résulte en un log (D) minimale.

Pour l'optimisation, D n'est pas utilisé, mais il est affiché comme log(D) dans la liste de l'exécution .Lorsque Log (D) = 0, toutes les réponses sont entre la cible et la limite acceptable spécifié. Log(D) devient négatif lorsque les valeurs de toutes les réponses sont encore proches de la cible. La valeur de D est égale à-10lorsquetoutes les réponses ont atteint T.

Le tableau III-8 montre la liste d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après exécution, l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). Dans la liste d'exécution du BC, la ligne 1 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 260), ce qui signifie que la ligne est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 4.016, une concentration de $FeSO_4$ de 5.507mmol/l, une concentration de H_2O_2 de 1.88 mmol/l, et un temps de réaction de 30.604 min.

Dans des conditions optimales, les taux de réduction et de 100.166%. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, une expérience a été réalisée sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation est de 99.65%. Cette validation expérimentale a prouvé que le modèle développé pourrait être considérées comme précise et fiable.

Tableau III-7 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)

pH	H2O2	FeSO4	temps	R	iter	log(D)
4.016	**1.880**	**5.507**	**30.604**	**100.166**	**260**	**-10**
3.075	6.2875	1.3375	41	99.8797	10	-0.67
3.0531	9.9852	9.9404	37.4724	100.221	120	-10
5	1.0178	6.8816	38.7619	99.8907	226	-0.7888
4.9459	1.0007	1.0333	34.3262	100.034	76	-10
5	1	1	44	100.169	0	-10
3	5.5	7.3	35	99.9558	0	-2.4992
5	5.5	5.5	41	99.9095	6	-1.0367

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche, intéressant la dépollution des eaux chargées en colorants (le BC), par un procédé d'oxydation avancée à savoir le procédé fenton; cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse ; vu que les colorants sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé (E°= 2,70 V/ESH) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

La conception expérimentale a été réalisée en utilisant la MSR et, en particulier, un plan composite à face centrée (CCF). Des régressions multiples ont été utilisées pour ajuster les données expérimentales à une équation polynomiale du second ordre, qui a ensuite été analysée par analyse de variance (ANOVA). Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0,971 indiquant que les données prédites s'adaptent très bien avec les données réelles, en appliquant le modèle quadratique. Les effets du pH, de la concentration de $FeSO_4$, de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur les conditions de fonctionnement optimales ont été évalués. L'efficacité de dégradation optimum du BC a été trouvé à un pH = 4.016, une concentration de $FeSO_4$ de 5.507mmol/l, une concentration de H_2O_2 de 1.88 mmol/l, et un temps de réaction de 30.604min. Le rendement d'élimination correspondant dans ces conditions optimales a été trouvé égal à 99.68%.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes de traitement. D'autre part il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres moyens d'analyse plus sophistiqué afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des eaux.

Références bibliographiques

[1] Abouzaid A., (2001) Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, « Université Chouaib Doukkali, Maroc »

[2] Aliouche S, (2007) Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux .Thèse magister. « Université mentouri Constantine».

[3]Alounia N (2009) dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister. « Université de badji mokhtari annaba »

[4] Welham A. (2000) the theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 140-143.

[5] http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine 16/04/2022

[6] Majault J., (1961) Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles,

[7] Guivarach.E., ″Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimie d'oxydation avancée ″Electro-Fenton ″.Application à la minéralisation

[8] Capon.M., V. Courilleu, C. Valette (1999) Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique

[9]Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E. and Herrman, J. (2003). Influe nce of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2. *J.* Photochem. Photobiol. A: Chem., 158: 27–36.

[10] Satake.M,Y. (1995) Chemistry Of Colour: cationic and related dyes, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition

[11] Vijaya.K Raju, G. Bangar Raju (1993) Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. ANALYST 118:101-104

[12] Kleemann.A., Engels.J; (2000) pharmaceutical substances, 4th edition

[13] Lee.S.K. Mills. A:(2003) Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. Journal of Fluorescence 13 375-377

[14] Kottke-Marchant.K., Davis.B: (2012) Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, Wiley-Blackwell, UK; 1èr edition

[15] Wilson. T.M (1907)On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19 647-670

[16] Belegald. J (1987) Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du Travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5

[17] Meinch F ; Stoof H ; Kohschuter H., (1977) Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2ème édition

[18] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D, (1997) Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36 173-180.

[19] Taylor J.S., Jacobs E.P. (1997) Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, pp. 9.1-9.70(1997)

[20] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E (1990) Energy and exergy analysis, Desalination 78 257-277.

[21] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., (2003)treatment and discharge of the concentrate of pressure driven membrane processesReuse, Sci. Techn. 37 3733-3738.

[22] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, (2000) Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358.

[23] Chebli D (2012) Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat ; Universite Ferhat Abbas

[24] Oubagha N (2011) Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ; université Mouloud Mammeri ; Tizi Ouzou.

[25] Khemis.M., Leclerc.J-P., Tanguy.G. Valentin.G.,Lapicque.F.,(2006) Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, Chem. Eng. Sci., 61, 3602–3609.

[26] Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, Parga.J.R., Eric Peterson, (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep. Purif. Technol., 204-211,

[27] Huang.F., Chen.L., Wang.H.,Yan.Z (2010) Analysis of the degradation mechanism ofmethylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal 162 250–256.

[28] Manhal. A, (2014). Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse doctorat « Université de poitieres »

[29]Zakaria. R. S. (2010) Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université Mentouri Constantine »

[30] Ben Aissa. A. (2012). Étude de dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. « Université Mentouri Constantine»

[31] François Z (2011) Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique**,** Thèse de doctorat en sciences de l'eau. « Université du Québec »

[32] Hammami. S (2008) .Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris »

[33] Gaffour .H. (2011).Elimination du 4-nitropholenol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »

[34]Chimiste (2012)article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.

[35] Zidani .L (2012) étude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. thèse magistère « Université de batna »

[36] Chenini .H (2012) Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine »

[37] Bouafia. S, (2010). Dégradation des colorants textiles par procèdes d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels,
Thèse « Université PARIS-EST. »

[38] Trabelsi .S (2012). Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux
lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir".these doctorat« Université de paris ».

[39] Gallard H., De Laat J., Legube B., (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New Journal of Chemistry., V. 22, 263-268

[40] Pignatello J.J,(1992) Dark and photoassisted $Fe3^+$-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 26, 944-951.

[41] Qiang Z, Chang, J.H. and Huang, C.P., (2003) Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. Water Res., 37, p.1308-1319.

[42] Han, X., Xia, D., (2004) Study on the treatment of phenol and formaldehyde waste water using Fenton reagent. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 6:25–28

[43] Walling C., (1975) Fenton's reagent revisited. Accounts of Chemical Research., 8, 125–131

[44] Ting W.P., Lu M.C. and Huang Y.H., (2009).Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation byelectro-Fenton process, J Journal of Hazardous Materials. 161, 1484–1490