REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie
Département de **G**énie des **P**rocédés et **E**nvironnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

DECOLORATION D'UN COLORANT AZOÏQUE PAR PROCEDE FENTON

Présenté par

SLAMANI CHAIMAA

BASSOUR SAMIA

Proposé et Dirigé par

Dr KERMET SAID Hadjira

Année universitaire 2019/2020

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة فعالية عملية الفينتون في تحليل صباغ ازوي الإريوكروم الأسود تي .تعتبر عملية الفينتون واحدة من التقنيات الناشئة والقوية والصديقة للبيئة المستخدمة في تحلل المركبات العضوية وخاصة المركبات العطرية. يعتمد تفاعل الفنتون على إنتاج جذور الهيدروكسيل عن طريق تحلل بيروكسيد الهيدروجين المحفز بأملاح حديدية .أظهرت الدراسة البارامترية أنه تم الحصول على افضل مردود تحلل للإريوكروم الأسود تي بتركيز أيونات حديدية يساوي 0,1176 مول/ل, تركيز أولي لبيروكسيد الهيدروجين يساوي 0,008 مول/ل ووقت معالجة يساوي 60 دقيقة من اجل رقم هيدروجيني يساوي 2.

الكلمات المفتاحية : الإريوكروم الأسود تي, عمليات الاكسدة المتقدمة, عملية الفينتون, جذور الهيدروكسيل, تحلل

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation d'un colorant azoïque (le noir ériochrome T). Le procédé Fenton est l'un des technologies émergentes, puissantes et respectueuses de l'environnement utilisé pour dégrader les composés organiques, en particulier les composés aromatiques. La réaction de Fenton est basée sur la production des radicaux hydroxyles à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par des sels ferreux. L'étude paramétrique a montré que le meilleur rendement de dégradation de NET est obtenu pour une concentration d'ions ferreux de 0.008 mol/l, une concentration initiale de peroxyde d'hydrogene de 0.1176 mol/l, un temps de traitement de 60 min pour une pH=2

Mots clés : noir ériochrome T, procédés d'oxydation avancées, procédé fenton, radicaux hydroxyles, dégradation.

Abstract

The objective of this study is to study the effectiveness of the Fenton process for the degradation of an azo dye (eriochrome black T). The Fenton process is one of the emerging, powerful and environmentally friendly technologies used to degrade organic compounds, especially aromatics. The Fenton reaction is based on the production of hydroxyl radicals from the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by ferrous salts. The parametric study showed that the best NET degradation yield is obtained for a ferrous ion concentration of 0.008 mol / l, an initial concentration of hydrogen peroxide of 0.1176 mol / l, a treatment time of 60 min for a pH = 2

Keywords: eriochrome black T; advanced oxidation processes; fenton process; hydroxyl radicals; degradation.

Remerciement

Au terme de ce travail, nous remercions Allah le tout puissant qui

Nous a donné La force, la patience, le courage et la volonté pour

Élaborer ce modeste travail

Nous remercions notre encadreur, Dr .kermet said hadjira

Pour le soutien Tout au long de la préparation de notre projet de fin d'étude. .

Nous remercions également Les membres des jurys pour l'effort qu'ils

Feront dans le but d'examiner ce modeste travail. Ainsi que tout l'ensemble

Des enseignants et des responsables du département de génie des procédés

et l'environnement qui ont Contribué à notre formation. Sans oublier de

remercier nos chers parents, Qui ont toujours prié pour nous, qui n'ont pas

cessé de nous encourager,

De nous soutenir et qui ont fait de nous ce que nous sommes

Aujourd'hui Et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

DEDICACES

Pour commencer je prends le temps de remercier Allah De

m'avoir donné pour terminer mes études la force et le courage.

♦ *Mes très chers parents en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices.*

♦ *Mes frères : anis,youcef brahime,mohamed,zohir et ayoub.*

♦ *Mes sœurs : zahra, ikram, insaf et rania.*

♦ *Ma grande mère. ce que j'aime tant.*

♦ *Mes familles.*

♦ *Mes enseignants du département de génie de procédé.*

.

Sans oublier mon binôme samia

A tous mes collègues de la promotion 2015

Chaimaa

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة و السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين

أهدي هذا العمل

إلى ينبوع العطاء الذي زرع في نفسي الطموح والمثابرة أبي الغالي رحمه الله وأسكنه الفردوس الأعلى

إلى نبع الحنان إلى من ربتني وأنارت دربي إلى أغلى شخص في الوجود أمي الحبيبة والغالية حفظها الله ورعاها

إلى رفيق دربي وسندي في هذه الحياة زوجي الغالي أدامه الله ورعاه

بركان كمال

إلى أخواتي الأعزاء كل بإسمها حياة ، فاطمه الزهراء، فتيحة، سهام و أخي الغالي محمد

وإلى كافة عائلة بركان وخاصة باصور

إلى جميع أصدقائي وأحبائي كل بإسمه خاصة شيماء

إلى كل طلبة هندسة الطرائق و البيئة

سامية

Table des matières

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : Etude bibliographie Généralités sur les colorants

I. Les colorants..... 3

I.1. Introduction..... 3

I.2. Historique des colorants..... 3

I.3. Définition des colorants..... 4

I.4. Classification des colorants..... 5

I.4.1 Classification chimique..... 6

I.4.2 Classification selon le domaine d'application..... 7

I.4.2.1 : Colorants à mordant 7

I.4.2.2 : Colorants acides..... 8

I.4.2.3 : Colorants métallifères..... 8

I.4.2.4: Colorants directs..... 9

I.4.2.5 : Colorants cationiques..... 9

I.4.2.6 : Colorants au soufre..... 10

I.4.2.7 : Colorants de cuve et leurs leuco-ester..... 10

I.4.2.8 : Colorants réactifs..... 11

I.4.2.9:Colorants azoïques insoluble..... 11

I.4.2.10: Couleurs d'oxydation..... 12

I.4.2.11 Colorants plastosolubles..... 12

I.4.2.12 : Les pigments..... 12

I.5.Utilisation des colorants..... 13

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

I.7.Toxicité et dangers environnementals..... 14
I.7.1.Les dangers évidents..... 14
- Eutrophisation..... 14
- Sous-oxygénation..... 15
- Couleur, turbidité, odeur..... 15

I.7.2.Les dangers à long terme..... 15
•La persistance..... 15
•Bioaccumulation..... 15
•Cancer..... 15
•Sous-produits de chloration (SPC)..... 16
I.8.Conclusion..... 16

CHAPITRE II : les procédés de traitement des colorants

II. Procédés de traitement des colorants..... 17
II.2.Les procèdes classiques..... 18
II.2.1.Procédés biologiques..... 18
II.2.2.Procédés physiques..... 19
II.2.2.1. Adsorption sur charbon actif..... 19
II.2.2.2. Filtration membranaire..... 19
II.2.2.3. Coagulation/floculation..... 20
II.2.3.Procédés chimiques..... 20
II.2.4.Procédés physico-chimiques..... 21
II.2.5.Comparaison des procédés..... 21
II.3.Méthodes électrochimiques..... 22
A- Electrocoagulation..... 22
B- Electro-flottation..... 23
II.4.Procédés d'oxydation avancée (POA)..... 24
II.4.1.Introduction..... 24
II.4.2.Définition et principe des POA..... 25
II.4.3.Radicaux hydroxyles..... 26
II.4.4.Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles..... 28
II.4.4.1. Production des radicaux hydroxyles •OH..... 29
II .4.4.2. Procédé Fenton..... 29
a/ Effet du pH..... 31
b/ Effet de la concentration en réactifs- rapport [H2O2]/[Fe+2] 31

c/ Influence de la Température..... 32
d/ Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton..... 32
II.4.4. 2. Procédés photochimiques..... 33
II.4.4. 2.1. Photolyse de H_2O_2 (système UV/H_2O_2)..... 33
II.4.4. 2.2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène)..... 34
II.4.4.3. Photo catalyse hétérogène avec TiO2..... 35
II.4.4.4. Photolyse d'O_3..... 35
II.4.4.5. Sonolyse..... 36
II.4.4. 6. Procédés électrochimiques..... 37
II.4.4. 6.1. Électrochimie direct..... 37
II.4.4.6.2. électrochimie indirect (procédé Electro-Fenton)..... 37
II -2-7-Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée..... 39

CHAPITRE III: Etude Expérimentale

III1.Introduction..... 42
III.2. Matériels, produits et méthodes 42
III.2.1 : Colorant étudié 42
•Le Noir Eriochrome T..... 42
•Propriétés physico-chimiques noir Eriochrome T..... 42
•Dangers du noir Eriochrome..... 43
III.2.2.Matériel et Réactifs..... 43
•Réactifs..... 43
•Matériel..... 44
•Techniques d'analyse..... 44
•pH..... 44
•Analyse spectrophotométrique..... 44
III.2.3.Protocol Expérimental 47
III.2.4.Planification expérimentale..... 47
•Principe 47
•Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF)..... 48
III. 4: Résultats et discussion..... 51
III.4.1.Analyse de la conception d'expériences..... 51
CONCLUSION GENERALE..... 54
Références bibliographiques.

Liste des figures

Numéro de figure	Titre	Page
Figure I-1	Bleu mordant 9 (C.I. blue mordant 9)	8
Figure I-2	Acide Rouge 27 (C.I acid red 27)	8
Figure I-3	Acide Noir 60 (C.I acid black 60)	9
Figure I-4	Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)	9
Figure I-5	acide verts 4 (C.I Basic green 4)	10
Figure I-6	Jaune sulfure 4 (C.I. sulfur yellow 4)	10
Figure I-7	Transformation d'un colorant de cuve en dérivé soluble	11
Figure I-8	Bleu pigment 15 (C.I. pigment blue 15)	13
Figure II-1	Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO	18
Figure II-2	Schéma du principe de l'électrocoagulation	23
Figure II-3	Principaux procédés de production des radicaux Hydroxyles	25
Figure II-4	Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$	27
Figure II-5	Schéma réactionnel du procédé photo Fenton	35
Figure II-6	Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux Hydroxyles par le procédé électro-fenton	38
Figure III-1	noir Eriochrome T en poudre	42
Figure III-2	Spectrophotomètre UV-Visible	46
Figure III-3	Courbe d'étalonnage du NET à λ max = 530nm.	46
Figure III-4	points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs	49
Figure III-5	Effet des paramètres sur le rendement de dégradation du NET	53

Liste des tableaux

Numéro de tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	4
Tableau I-2	Classification chimique des colorants selon la nature du groupe chromophore	6
Tableau II-1	Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.	17
Tableau II-2	Comparaison des différents procédés de dépollution	21
Tableau II-3	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	24
Tableau II-4	Avantages et inconvenants de POA	26
Tableau II-5	Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux	27
Tableau II-6	Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes	29
Tableau II -7	Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée	39
Tableau III-1	Les principales caractéristiques physico-chimiques de colorant.	43
Tableau III-2	Absorbance à 530 nm en fonction de la concentration du noir Eriochrome T	46
Tableau III-3	matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs	49
Tableau III-4	Lles Facteurs et leurs niveaux pour le procédé fenton	51
Tableau III-5	La matrice des expériences pour la conception CCF	51
Tableau III-6	Les données expérimentales établies pour la conception CCF (pH=2)	51

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
DCO	Demande Chimique en Oxygène.
DBO5	Demande biologique en oxygène
POA	Procédés d'oxydation avancée.
K	Constante de vitesse d'oxydation.
UV-Vis	Ultraviolet- Visible.
Λ	Longueur d'onde de la radiation (nm).
UV	Ultraviolet
Ao7	acide orange
E°	potentiel d'oxydoréduction
V/ESH	Volte/l'électrode standard à hydrogène
Pka	constante d'acidité ou constante de dissociation acide
NET	Noir eriochrome T
V	Vitesse de la dégradation exprimée en mn-1.
R	Radical organique.
O_3	Ozonide
λ max	l'ongueure donde maximale
Eλ	le coefficient d'extinction molaire

Introduction Générale

Introduction Générale

Les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Certains de ses effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques et des sels. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Par conséquence, la problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays. Par exemple, les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. Le traitement biologique de ces rejets est difficile, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement. Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des procédés biologiques conventionnels (procédés secondaires) à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires [1].

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les POA sont basés essentiellement sur la production Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, on cite le procédé fenton qui se base sur le principe de régénération des radicaux hydroxyles par la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton". Le radical hydroxyle $^{\cdot}OH$ est le deuxième oxydant le plus puissant présent dans la nature après le fluor.

L'objectif de notre étude est d'utilisé le procédé fenton comme POA pour la dégradation d'un colorant azoïque (Le noir Eriochrome). Le réactif de Fenton a été choisi, en raison de sa simplicité, comme procédé d'oxydation avancée susceptible d'être mis en œuvre dans une filière de traitement des colorants.

Ce travail est structuré en deux parties :

Etude bibliographique : elle est constituée deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle nous présentons quelques rappels sur les colorants, leurs structures, leurs propriétés et les différents domaines d'application.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différents procédés conventionnels de traitement des colorants en vue d'éliminer ou de dégrader ces substances polluantes. 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

Etude expérimentale : Dans cette partie nous avons décrit le matériels, les produits, le protocole expérimentale ainsi que les méthodes analytiques utilisés. Nous avons pu réaliser quelques expériences mais malheureusement, nous n'avons pas terminé notre étude en raison de l'épidémie du corona virus.

L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

Etude bibliographique

Chapitre I : les colorants
Chapitre II : les procédés de traitement des colorants

Chapitre I : Les colorants

I. Les colorants

I.1. Introduction

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). [2].

I.2. Historique des colorants

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17ème siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, [3]. Les colorants synthétiques sont apparus en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu le premier colorant synthétique qu'il appela « mauve » (Aniline, colorant basique) **[4].** Perkin a breveté son invention et a installé une chaine de production. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraitre sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. Finalement, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels dès le début du 20ème siècle **[5]**. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle). 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 7) [6].

I.3.Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [7].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [8]. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [9].

Tableau I-1:Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements Chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire –NR_2
Azométhine –CH=N-	Amine secondaire –NHR
Azoxy –N=N=O	Amine primaire –NH_2
Nitro -NO_2	Hydroxyl –OH
Nitroso –N=O	Metoxy –OCH_3
Carbonyl CO	Iode –I
Thio CS	Brome –Br
Ethényl C=C	Chlore -C

Le chromophore **:** Désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.[10].

L'auxochrome **:** Est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il

permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que -COOH, -SO3H...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux.[11].

Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc…Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [12]. Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière due à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

Colorant : — matière colorante sous forme de poudre,

— de couleur ou noir,

— soluble dans les solvants et les substrats ;

Pigment : — matière colorante sous forme de poudre,

— de couleur, blanc ou noir,

— insoluble dans les solvants et les substrats.

I.4. Classification des colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc.…), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. …) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc.…).

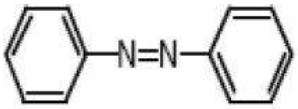
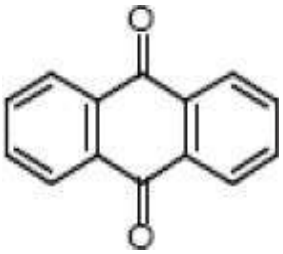
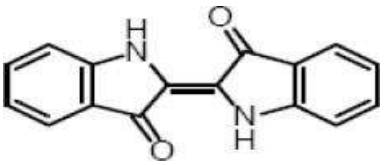
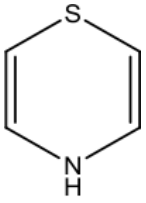
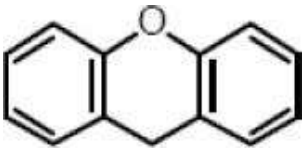
Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R= rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques …) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant

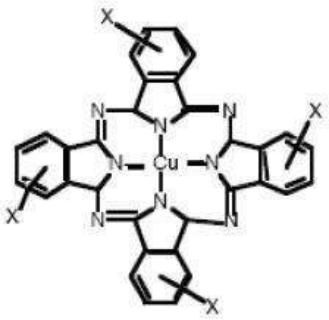
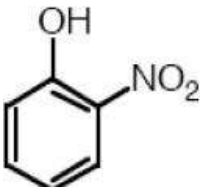
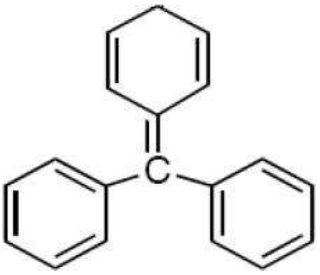
pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [13-14].

I.4.1 Classification chimique

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

Tableau I-2 : classification chimique des colorants selon la nature du groupe chromophore

Colorants	utilisation	Structures
Azoïque : les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques	
Anthroquinoniques : ce sont les dérivés de 9.10-anthraquinone l'intraquinone constitue un chromogène très important qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH,NH_2 ,	Teinture textile	
Indigoide : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel il a été synthétisé pour la premiers fois par ADOLF VON BAEUERS en 1882	Applique sur la fibre (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve	
Thiazines : composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	Textile Médecine Pharmacie peinture	
Xanthines : composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O_9$ dont le squelette se routrouve dans de nombreux colorants naturels sont dates d'une intense fluorexence	Teinture de textile fongicide	

Phtalocyanines : ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzéne en présence d'un halogénure métalliques (Cu, Ni, Co, Pt …. etc.)	Colorants pigments	
Nitrés et nitrosés : leur structures moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)	Coloration de papier	
Triphénylméthanes : les tréphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substituent dont au moine un porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis carbone méthanique	Colorants textile Indicateur de ph	

I.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 auxochrome.

I.4.2.1 : Colorants à mordant *:* ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordançage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques

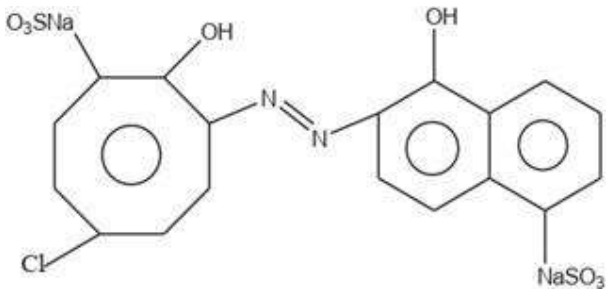


Figure I.1. Bleu mordant 9 (C.I. blue mordant 9)

I.4.2.2 : Colorants acides *:* Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) 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. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.

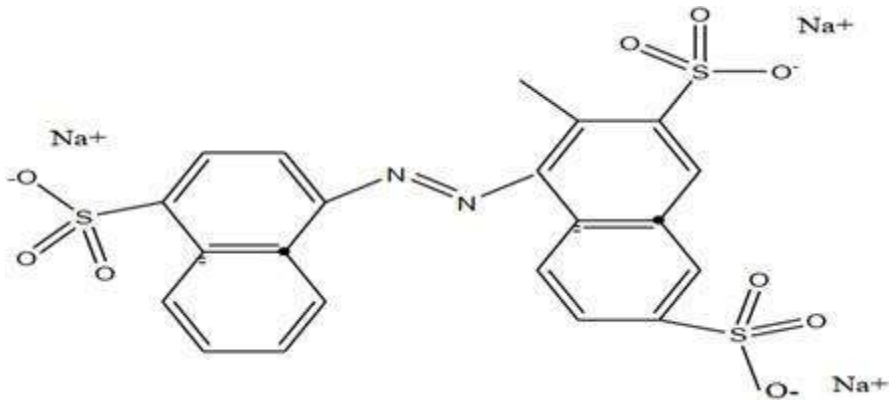


Figure I.2. Acide Rouge 27 (C.I acid red 27)

I.4.2.3 : Colorants métallifères *:* par rapport aux colorants acides, les colorants métallifères présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier en lui évitant l'"opération de mordançage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant le complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre de façon subséquente. Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

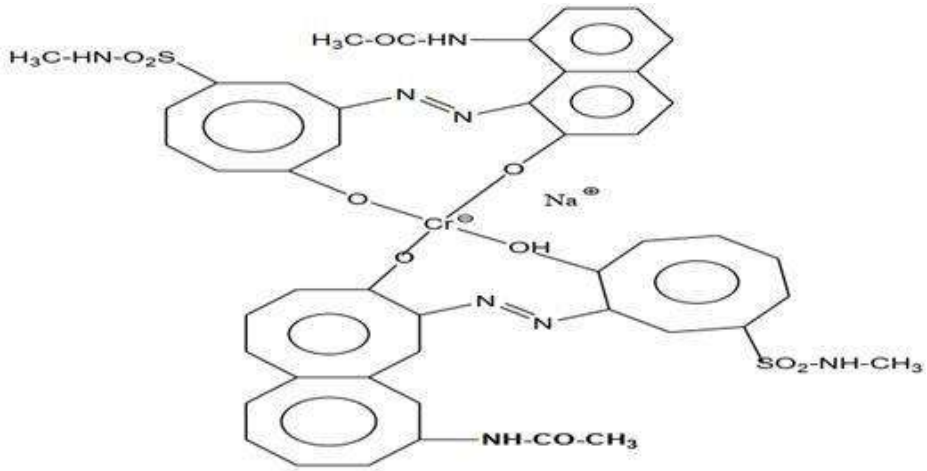


Figure I.3. Acide Noir 60 (C.I acid black 60)

I.4.2.4 : Colorants directs *:* le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre des représentants. 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.

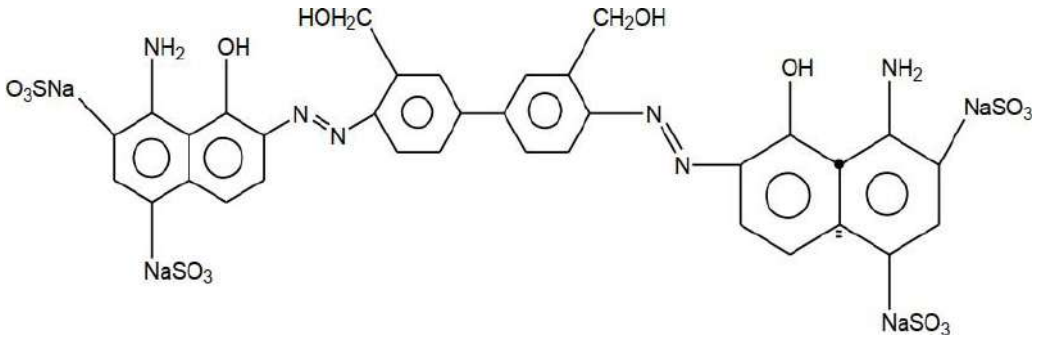


Figure I.4. : Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)

I.4.2.5 : Colorants cationiques *:* alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture

des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides.

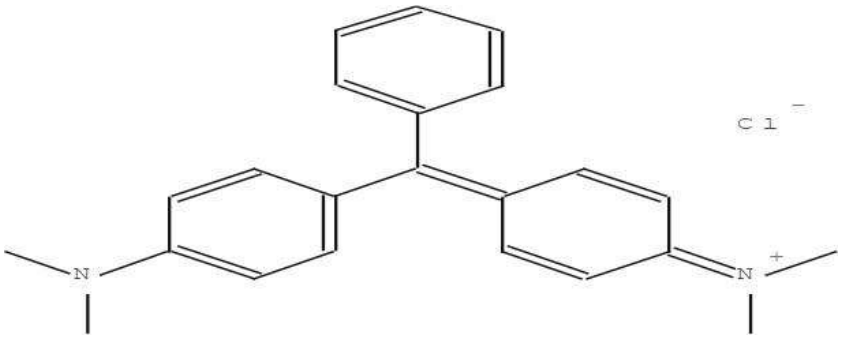


Figure I.5 acide verts 4 (C.I Basic green 4)

I.4.2.6 : Colorants au soufre *:* ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures.

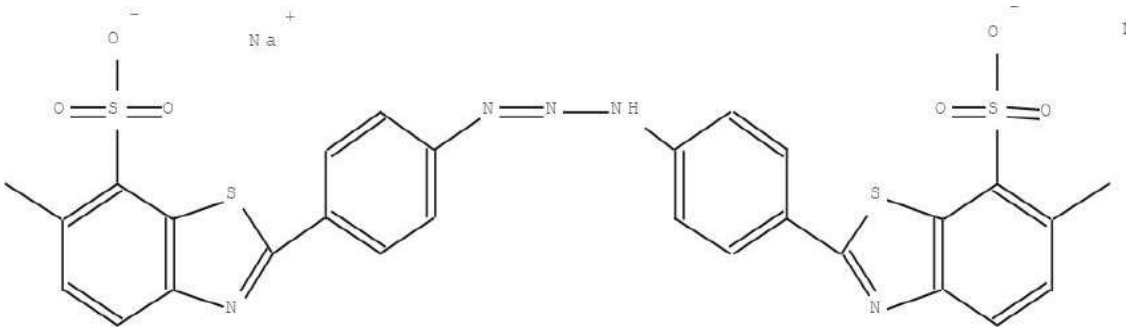


Figure I.6 : Jaune sulfure 4 (C.I. sulfur yellow 4)

Les procédés de fabrications étant assez simples et les matières premières relativement peu coûteuses, ces colorants sont dans l'ensemble assez bon marché. Leur constitution complexe est mal définie. 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 réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Pour des questions de facilité d'emploi, les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfite de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

I.4.2.7 : Colorants de cuve et leurs leuco-ester *:* Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une *cuve*, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression *cuve* a été conservée pour désigner toute une série de

colorants ayant la caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale :

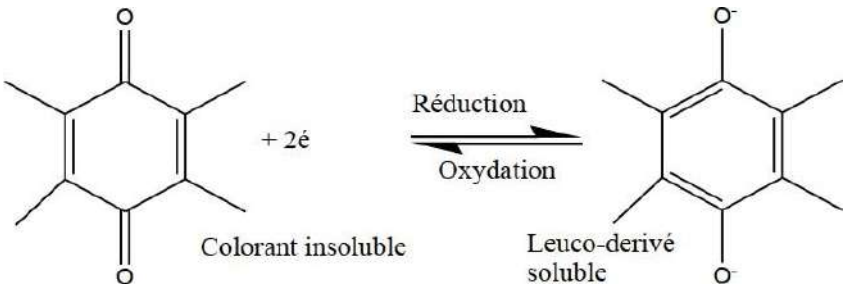


Figure I.7. Transformation d'un colorant de cuve en dérivé soluble

Cette insolubilisation 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.

I.4.2.8 : Colorants réactifs *:* Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

Colorants-y+OH-cellulose&cellolose-O-colorants+HY

soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :

colorant-X-H_2N-laine&colorants-HN-LAINE+HX

I.4.2.9 :Colorants azoïques insolubles *:* Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphtol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtolée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque a préparation du sel de diazonium nécessitait une basse température, d'où l'appellation de couleurs à la glace. Ce procédé a été sensiblement amélioré par la recherche de meilleurs copulants et par la création de dérivés stabilisés des bases diazotées (sels solides). Ces colorants permettent

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

I.4.2.10 : Couleurs d'oxydation *:* l'aniline ($C_6H_5NH_2$) se condense sur elle-même en présence de substances oxydantes jusqu'à produire une molécule de plus en plus complexe. Ainsi, en partant d'une fibre imprégnée de chlorhydrate d'aniline, on peut former dans la fibre un colorant azinique noir, insoluble et très solide, notamment à la lumière et au lavage. Pour des questions de toxicité, de tels procédés ne sont pratiquement plus utilisés de nos jours.

I.4.2.11 : Colorants plastosolubles *:* Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles. L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctorial et a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles 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** qui leur fut donné initialement. Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles

I.4.2.12 : Les pigments*:* sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Étant donné ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. On peut également les utiliser pour la coloration dans la masse des fibres artificielles et synthétiques avant filage. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits délavables). 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. Quelques-uns appartiennent à des classes de colorants (cuve, azoïque), d'autres résultent de synthèses particulières, comme les dérivés de phtalocyanine. Exemple :

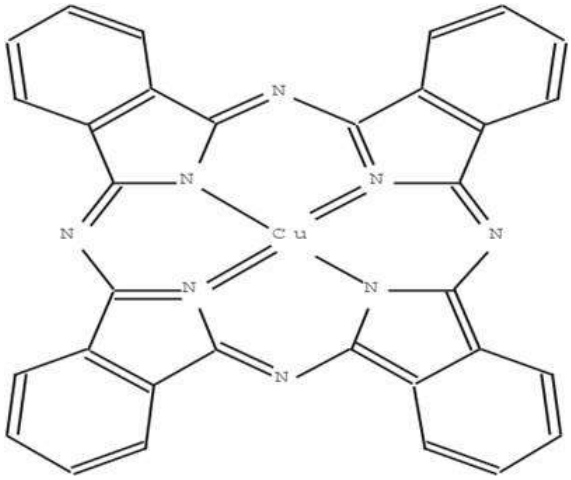


Figure I.8. Bleu pigment 15 (C.I. pigment blue 15)

Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé

I.5. Utilisation des colorants :

Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale …).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

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

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

- ✓ *Sur l'environnement*: la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des. sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [15].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

- ✓ *Les impacts dangereux sur la santé*: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes
- Etre génotoxiques
- Entrainer des cancers de la thyroïde
- Entrainer des tumeurs des glandes surrénales
- Contenir des substances cancérigènes
- Avoir des actions sur le système nerveux central
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale

I.7. Toxicité et dangers environnemental

I.7.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [16].

I.7.2. Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [17].
- **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [18]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [19], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [20].

- **Sous-produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [21] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [22,23].

I.8. Conclusion : Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur les colorants, les différentes modes de classification ainsi que leurs effets sur l'environnement, et la santé humaine. Par conséquent, des traitements appropriés doivent être prévus pour éliminer la pollution causée par ces composants, qui fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II : Les procédés de traitement des colorants

II. Procédés de traitement des colorants :

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-4 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau II-1 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [24].

Classe de Colorant	**Fibre utilisée**	**Degré de fixation (%)**	**Pertes dans l'effluent (%)**
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 – 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 – 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 – 98	2 – 10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H_2O_2, réduction ($Na_2S_2O_4$), …) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent

II.2. Les procèdes classiques

II.2.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [25,26]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [27], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO_5/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées. Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. 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

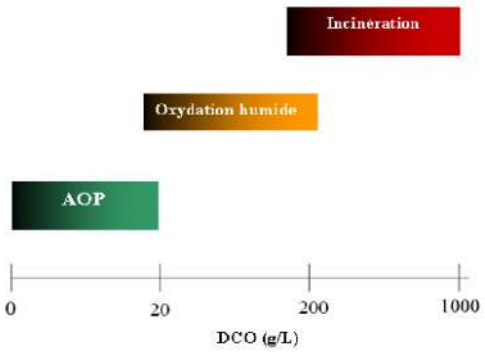


Figure II-1 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [28]

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure II-1, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g L^{-1}peuvent être traités par les POA.

.

II.2.2. Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire [29].

II.2.2.1. 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 [30-31]. 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 [32].

II.2.2.2. 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 des petites molécules organiques [33], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [34]. 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" [35]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des

solides en suspension [36], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation

II.2.2.3. 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 [37]. 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.

II.2.3. Procédés chimiques

Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60 % des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que traitement unique, notamment lorsque l'élimination de la pollution azotée est requise. Pour répondre aux exigences réglementaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables. L'ozone, (O_3), à cause de son pouvoir oxydant élevé, est majoritairement utilisé, la chloration étant réservée à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution Ainsi, l'ozonation permet la dégradation de nombreux composés toxiques (tels que les colorants) lors de la potabilisation des eaux de surface ou souterraines avant la filtration sur charbon actif. L'ozonation est également mise en œuvre dans le cas de l'épuration des rejets toxiques ou non biodégradables (effluents organiques) [38].

II.2.4. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions, de séparation sur charbon actif et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérés ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [39].

II.2.5. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau II.1 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau II.2 Comparaison des différents procédés de dépollution [40].

Procédés	**Caractéristiques**	**Avantages**	**Inconvénient**
Biologiques	Utilisation de culture bactérienne	-Peu onéreux -Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradables -faible cout de traitement -approprié pour les polluants particulaires	-production importante de boue - non efficace contre les polluants toxiques - grands besoins énergétiques -nécessite des grands réservoirs d'aération
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatif	Séparation des polluants particulaire ou dissous	-Cout d'investissement et énergétique élevé -génération des concentras
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales -utilisation simple et rapide	-utilisation de produits chimiques -formation de boues -pré et post traitements

		-réduction significative de la DCO	nécessaire - produits d'oxydation inconnus
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2, O_3)	Oxydation chimique des polluants -peu ou pas de déchets -augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) -gestion des oxydants

II.3. Méthodes électrochimiques

À l'heure actuelle, les technologies électrochimiques ont atteint un tel état qu'elles sont non seulement comparables à d'autres technologies en termes de coût mais, également sont devenus plus efficace et plus compact. Le développement, la conception et l'application des technologies électrochimiques dans le traitement de la pollution ont été focalisés en particulier à certains processus tels que l'électro-oxydation, l'électrodéposition, l'électro flottation et l'électrocoagulation

A-Electrocoagulation :

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution [41], ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- Les phénomènes électrochimiques.
- La coagulation.
- L'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation.

En effet le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur

rencontre .Et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante. La figure suivante présente le principe du procédé d'électrocoagulation :

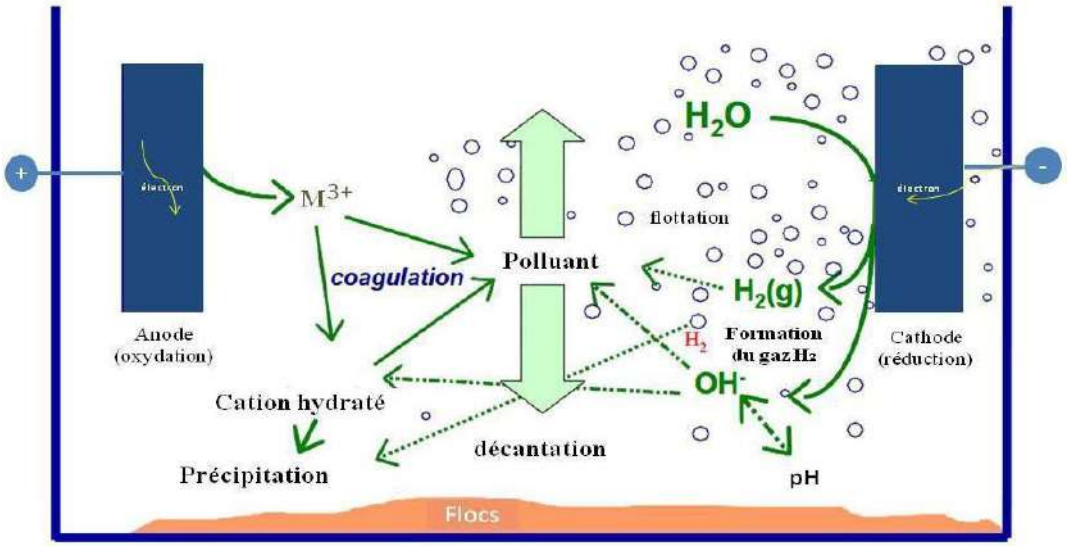


Figure II 2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation

B-Electro-flottation :

Le traitement des rejets liquides est une préoccupation constante de plusieurs industries de transformation. Depuis les premières tentatives pour produire une eau suffisamment pure et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnés ultérieurement, les recherches continuent afin d'améliorer les performances du traitement de ces effluents.

L'électroflottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électroflottation dépend de la génération des gaz d'hydrogène et de l'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau.

Les bulles de gaz formées sur la surface d'électrode entrent en contact avec les substances à éliminer; alors que les combinaisons bulle-substance attachée montent à la surface de la cellule où la substance peut être enlevée la méthode d'écrémage.

Cette technique, qui a été appliquée dans l'industrie agro-alimentaire au cours des Dernières années, constitue un procédé alternatif ou complémentaire pour traitement des effluents organiques[42].

II.4. Procédés d'oxydation avancée (POA)

II.4.1.Introduction :

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [43], qui pourront par la suite subir un traitement biologique [44] ou les minéraliser totalement [45]. De nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique [46]).

Durant les trente dernières années, les procédés d'oxydation avancée ont connu une rapide évolution; ils ont pour but ultime la minéralisation totale ou partielle des polluants organique. Leur particularité tient de la génération d'entités fortement réactives et très oxydante des radicaux $OH^{\cdot}$ en milieu aqueux.

Le tableau suivant résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. On peut remarquer que le radical hydroxyle est l'espèce chimique qui a le pouvoir d'oxydation le plus élevé**.**

Tableau II.3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
•OH	**2.80**
O3	2.07
H2O2	1.77
HO2	1.70
$MnO4^-$	1.67
ClO2	1.50
Cl2	1.36
O2	1.23

II.4.2. Définition et principe des POA

Il fallait développer différentes méthodes de traitements des eaux ; c'est ainsi qu'apparurent les procédés d'oxydation avancée (les POA).

Ils existent depuis des décennies et ont été défini par Glaze en 1987 comme étant des procédés de traitements d'eau fonctionnant à température ambiante pour former des oxydants puissants, tels que les radicaux hydroxyles (OH□) [47]. Jusqu'à maintenant cette technique ne cesse de nous prouver sa forte efficacité car, elle est un moyen de traitement non-couteux qui peut éliminer des polluants dont le traitement est assez difficile tel que les polluants récalcitrants ou réfractaires.

Ce processus a été développé dans le domaine d'application des effluents gazeux et aqueux. Ce type de procédé est une alternative très intéressante qui consiste à faire appel à des radicaux libres tels que les O2□□les HO2□□et plus particulièrement les radicaux hydroxyles qui sont des radicaux très puissants, très efficaces dans la dépollution de l'eau vu nombreuses avantages qu'ils représentent, ils sont non-sélectifs, les HO ont un potentiel d'oxydation très élevé, ils n'introduisent pas de pollution secondaires, ne sont pas toxiques, simples à manipuler, ils ne sont pas corrosifs pour les équipements et sont rentables .Les OH sont très actifs et agissent rapidement sur les polluants [48].

Les POA peuvent être classifiés (Figure II.3) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique et sonochimique.

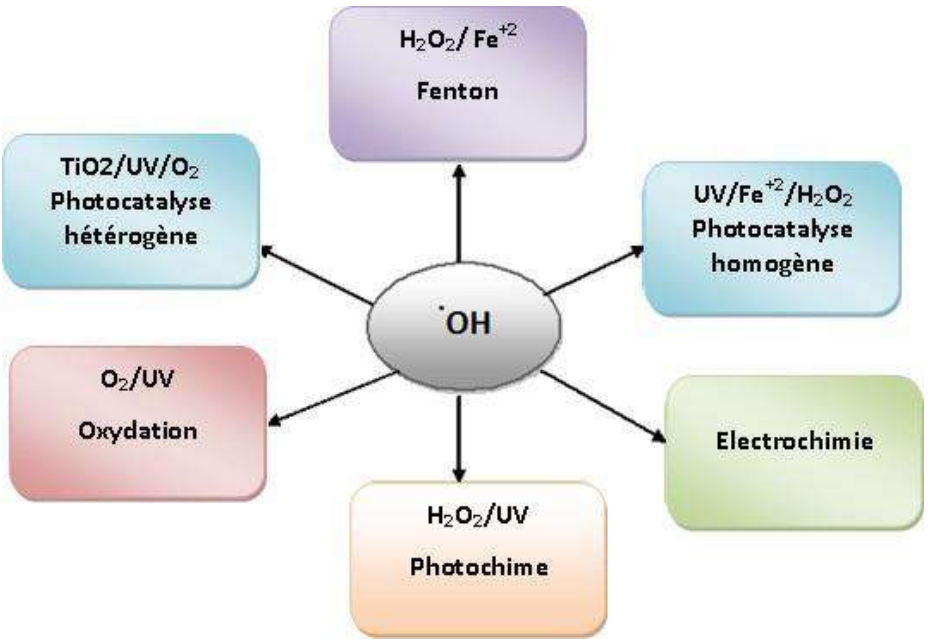


Figure II.3. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Les POA ont pour but la minéralisation du polluant afin d'avoir comme produit final CO2, H2O et des ions inorganiques. Ces techniques présentent beaucoup d'avantages notamment certains inconvénients qui sont cités dans le tableau ci-dessous.
Ce procédé a plusieurs avantages et aussi certains inconvénients [49, 50]

Tableau II.4. : Avantages et inconvenants de POA

Avantages	**Inconvénients**
- La production d'un grand nombre de radicaux libres, très réactifs. - Permettre de transformer les polluants réfractaires en polluants biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes biologiques moins couteuses. - Pas ou peu de produits chimiques utilisés. - Une minéralisation complète des polluants organiques, en CO2 et H2O. - Besoin en énergie assez faible par rapport à d'autres méthodes. - Pas la production de boues. - ils évitent l'emploi d'oxydant puissant qui peut avoir des effets néfastes.	- Procédés parfois couteux. - La production d'intermédiaires qui sont parfois toxiques. - L'efficacité dans certains procédés dépend du pH. - Contraintes techniques.

II.4.3. Radicaux hydroxyles

Un radical hydroxyle (OH•) 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 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.
Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques),

inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de (10-9) sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de (2,81 V) par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La (Figure II-4) représente les caractéristiques du radical (OH•) **[51].**

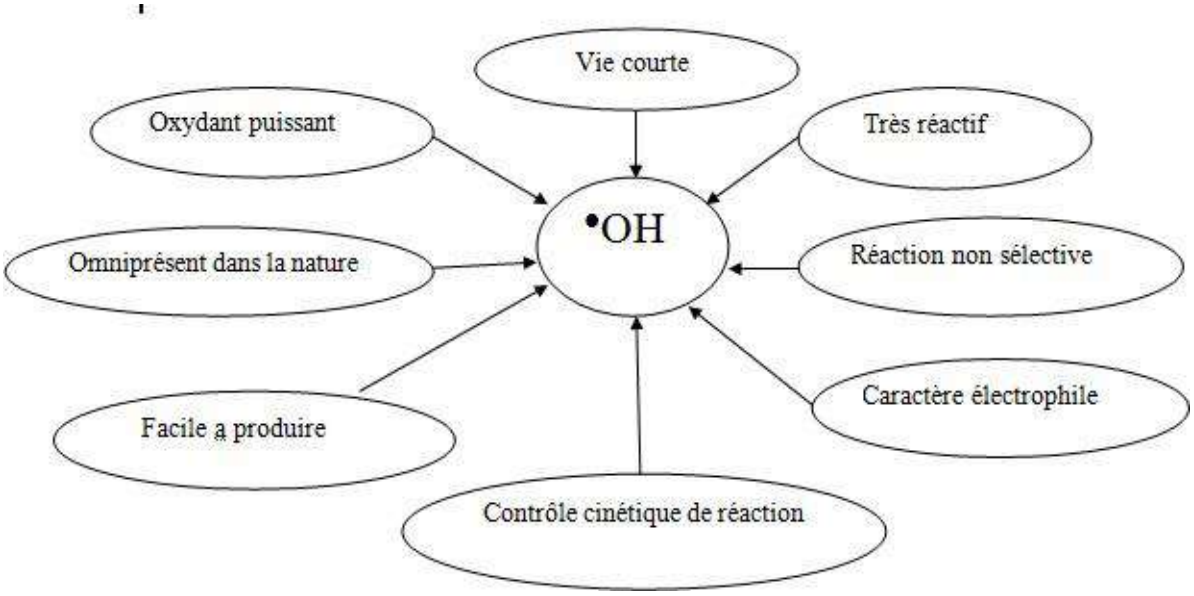


Figure. II-4 : Caractéristiques du radical OH• **[51]**

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau II. 2. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Tableau II-5 Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux **[**52].

Oxydant	**Réaction**	**Potentiel standard, E^0 (V/ESH)**	**Eq**
Radical hydroxyle	$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80	II.7
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + O_2$	2,07	II.8
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76	II.9
Ion permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	II.10
Dioxyde de chlore	$ClO_2 + e^- \rightarrow Cl^- + O_2$	0.95	II.11
Chlore	$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36	II.12
Oxygène	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23	II.13

Le pKa du radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$ / $O^{\bullet-}$) étant égal à 11.9, cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($^{\bullet}OH$) pour des valeurs de pH inférieures à 11.9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées [53].

II.4.4. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité ; ils peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

- **Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation):**

Le radical $^{\bullet}OH$ réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical R□et d'une molécule d'eau ; elle est considérée comme l'étape cinétiquement limitante :

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (II.1)$$

Le radical $R^{\bullet}$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^{\bullet}$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \qquad (II.2)$$

$$ROO^{\bullet} + n\ (^{\bullet}OH/O_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O \qquad (II.3)$$

- **Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation):**

L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques

$$RX + {}^{\bullet}OX \rightarrow HORX^{\bullet} \qquad II.4)$$

$$ArX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOArX^{\bullet} \qquad II.5$$

$$HOArX^{\bullet} + n(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \qquad (II.6)$$

- **Transfert d'électronique**

Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique **[54]**.Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre si l'ion mono-négatif est oxydé **[55]**.

$$RX + {}^{\bullet}O \rightarrow RX^{+\bullet} + OH^{-}$$

II.4.4.1. Production des radicaux hydroxyles •OH

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situ de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

II .4.4.2. Procédé Fenton

Fenton décrivit à la fin du 19éme siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H2O2 et de Fe2+ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :

$$Fe2+ + H2O2 + H+ \rightarrow Fe3+ + H2O + HO\bullet \qquad (II.7)$$

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

1- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.7) réagissent très rapidement **[56].**

2- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,

3- les produits finaux (H2O, CO2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire

En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. .

Le Tableau II.6 regroupe les réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Tableau II-6. Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes **[**57**]**.

Réaction	**K(L .mol^{-}.S^{-1})**	**Eq**
Initiation		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	55	II.8
Catalyse (régénération du fer(II))		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	$3{,}1 .10^{-3}$	II.9
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2{,}0 .10^{4}$	II.10
$Fe^{3+} + O_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5{,}0 .10^{7}$	II.11

Propagation		
$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$3{,}3 .10^7$	II.12
$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	$1{,}6 .10^5$	II.13
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$10^7 – 10^9$	II.14
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow RHOH^{\bullet}$	$10^8 – 10^{10}$	II.15
Inhibition		
$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3{,}2 .10^8$	II.16
$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1{,}2 .10^6$	II.17
$Fe^{3+} + O2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$	$1{,}0 .10^7$	II.18
$O2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$	$9{,}7 .10^7$	II.19
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8{,}3 .10^5$	II.20
$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$	$9{,}1. 10^9$	II.21
$^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + O_2$	$1{,}0. 10^{10}$	II.22
$^{\bullet}OH + O2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9{,}7. 10^7$	II.23
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5{,}2 .10^9$	II.24
Oxydation de matière organique		
$R^{\bullet} + R'H \rightarrow R''^{\bullet} + RH$		II.25
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$		II.26
$RHOH^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$		II.27
$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$		II.28
$R^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}OH$		II.29
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+$		II.30
$(R^+ + OH^- \rightarrow ROH)$		
$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + R'$		II.31
$(R' + H+ \rightarrow RH)$		

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux $^{\bullet}OH$ (réaction II.28 –II.30). De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$, ce qui nécessite un

traitement supplémentaire pour son élimination. Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche [58]**.** Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs et la température (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants:

a/ Effet du pH

De nombreux travaux sur les procédés Fenton **[59-60-61]** ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe3+ et du Fe2+ par H2O2 et entrainent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer Fe (OH) 3. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe3+ en Fe2+ devient très lente et la régénération de Fe2+, comme initiateur de production de radicaux **.**OH, devient l'étape cinétiquement limitant du procédé.

Des travaux antérieurs montrent que l'inactivation du réactif de Fenton pour un pH > 4 est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles **[62]**. Pignatello **[63]** estime qu'à partir de pH > 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ce qui diminue la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène à cause de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al. **[64]** ont suivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe3+ et de H2O2. Ils ont montre qu'un pH > 3 entraine la précipitation de la majeure partie du Fe3+. Cette précipitation entraine le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe2+.

b/ Effet de la concentration en réactifs- rapport [H_2O_2]/ [Fe^{+2}]

Le rapport de concentration des réactifs R= [H2O2]/ [Fe2+] est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H2O2 entraine une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique **[65].** Une augmentation de concentration des deux réactifs donc entrainer une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe2+ et H2O2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

c/ Influence de la Température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu.
Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide +*p-hydrobenzoique* (gamme de 11 à 41°C) **[66].** Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montre qu'une température de +4 °C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrene **[67].** Celle-ci devient possible partiellement à +24°C. Par contre, l'augmentation de la température (+40 °C et 68 °C) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

d/ Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton

❖ **Avantage du système Fenton**

Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique tel que des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques (Benitez et al., 2011 [ ]; Deheredia et al., 2001)[68]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

- des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- des produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant 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.

❖ **Inconvénients du système Fenton** :

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} H^+ + HO_2^{\bullet}$) d'où son ajout continuel en cours de traitement.
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH.
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques.
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.

- Consommation des radicaux •OH par des réactions parasites

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton. Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

II.4.4. 2. 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 **[69].**

Le rendement de dégradation des polluants organiques par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo catalyse homogène ou hétérogène .Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. comme catalyseur [70].

II.4.4. 2.1. Photolyse de H_2O_2 (système UV/H 2O2) :

La photolyse de H2O2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H2O2 par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH \quad \text{.....}$$

La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \quad \textbf{(II.33)}$$

$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(II.34)}$$

$$2OH \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(II.35)}$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad \textbf{(II.36)}$$

Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H2O2 qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H2O2 est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H2O2 en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est

extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol-1). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H2O2 et la présence de consommateurs de radicaux. **[71]**

II.4.4. 2.2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène)

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe2+ à partir de la photolyse du Fe3+. C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe2+/H2O2) est mis en oeuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe2+ initial est remplacé par du Fe3+en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH, le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement Fe(OH) 2+. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système permet de générer ***in situ*** le Fe2+, qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe3+ dans le milieu et le cycle reprend:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \quad \textbf{(II.37)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow fe^{2+} + OH \quad \textbf{(II.38)}$$

$$Fe^{2+} + H_{2O_2} \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH \quad \textbf{(II.39)}$$

$$H_{2O_2} + hv \rightarrow 2OH \quad \textbf{(II.40)}$$

La vitesse de la photo-réduction de Fe3+ ainsi que la vitesse de production du radical $OH^{\bullet}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances bio récalcitrantes, comme par exemple les phénols, les colorants ainsi que les pesticides.

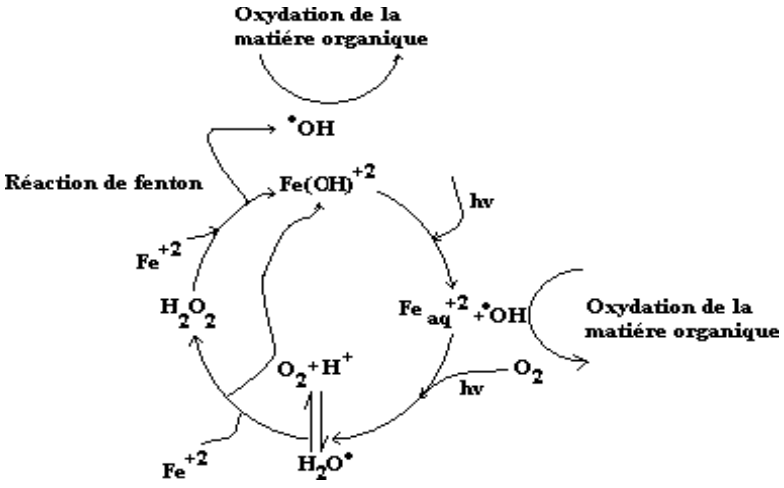


Figure II.5 Schéma réactionnel du procédé photo Fenton [72].

II.4.4.3. 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 ultrasonore 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 **[73]**. 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 **[74]**

II.4.4.4. Photolyse d'O_3

Ce procédé est utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le procédé d'oxydation par O3/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO• sont produits à travers différents chemins réactionnels. La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H2O2 (Eq. 41) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq.42). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation

des polluants par formation des radicaux HO• (Eq. 43). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [75].

.

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \text{(II.41)}$$

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO + HO_2 + O_2 \quad \text{(II .42)}$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO \quad \text{(II.43)}$$

Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 égal à 3600 L-1.mol-1.cm-1 est largement supérieur à celui de H2O2 (18,6 l-1.mol-1.cm-1) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [76].

II.4.4.5. Sonolyse

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore 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 **[77].** 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 **[78].** Par exemple, des ultrasons de 20 kHz forment des domaines moyens de 250 nm à 1900°K **[79].** Cette haute température est suffisante pour provoquer une thermolyse significative de nombreuses liaisons chimiques comme la formation de H· et ·OH à partir de l'eau, formation du radical hydroxyle Comme mentionné précédemment, la disparition des bulles de cavitation provoque une élévation très importante de température jusqu'à permettre la rupture homolytique de l'eau vaporisée (D0 = 492 kJ mol-1) **[80]:**

$$H_2O \rightarrow H + OH \quad \text{(II.44)}$$

La température élevée favorise la transformation de l'eau en H2 en présence de H· comme suit **[80]** :

$$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH \quad \text{(II.45)}$$

II.4.4. 6. 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 **[81].**

II.4.4. 6.1. Électrochimie direct

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles OH• par oxydation de l'eau selon la réaction (**II.46**) [82] :

$$2H_2O \rightarrow 2OH + 2H + 2é \qquad \textbf{(II.46)}$$

II.4.4.6.2. électrochimie indirect (procédé Electro-Fenton) :

Le procédé Fenton nécessite des quantités importantes de réactifs chimiques. Il fait intervenir de nombreuses réactions chimiques et produit des boues d'hydroxydes ferriques, qu'il faut éliminer par la suite. Le procédé électro-Fenton a été développé afin de remédier à ces inconvénients tout en assurant une efficacité de traitement élevée. Ce procédé est basé sur la génération de manière continue, du peroxyde d'hydrogène H2O2, en milieu acide, via la réduction électrochimique de O2 à la cathode (Eq. II.47). Le peroxyde d'hydrogène ainsi généré, réagit avec les ions ferreux Fe2+ ajoutés dans la solution à traiter, pour produire les radicaux hydroxyles (•OH) (Eq. **II.48**) et les ions ferriques Fe3+ via la réaction Fenton (Eq. I-4), qui est favorisée par l'action catalytique du système Fe3+/Fe2+, principalement de la régénération de Fe2+ par réduction de Fe3+ à la cathode (Eq. **II.49**) [83-84].

$$O_2 + 2H^+ + 2é \rightarrow H_2O_2 \qquad E°=0.69\ V/ESH \quad (Eq.\ \textbf{II.47})$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^- \quad \text{(Eq . II.48)}$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{(Eq . II.49)}$$

Ainsi, l'électrogénération in situ de H2O2 permet de supprimer la consommation de réactif chimique, et la génération électrocatalytique des ions ferreux permet de limiter sa concentration, et par conséquent d'éliminer la formation de boues d'hydroxyde ferrique. La réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est simplement l'oxydation de l'eau en O2 (Eq. I-6) [85]. Cette réaction fournit 75% de l'O2 à la réaction (Eq. I-3) pour produire le H2O2 et elle régule aussi le pH du milieu.

$$2H_2O \rightarrow O_{2+}4é + 4H^+ \quad \text{(Eq . II.50)}$$

Le mécanisme réactionnel décrivant la génération de radicaux ainsi que la régénération du catalyseur est présenté en Figure **II.6**

Les cathodes les plus utilisées sont les feutres de carbone et les cathodes à diffusion d'oxygène, qu'elles soient intégrées dans des montages à trois électrodes (à potentiel imposé dans des réacteurs à deux compartiments séparés par une membrane) ou à deux électrodes (à courant imposé dans un compartiment unique). En fait, ces matériaux sont les plus utilisés car ils sont réputés pour permettre la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène via un mécanisme à deux électrons [83-84].

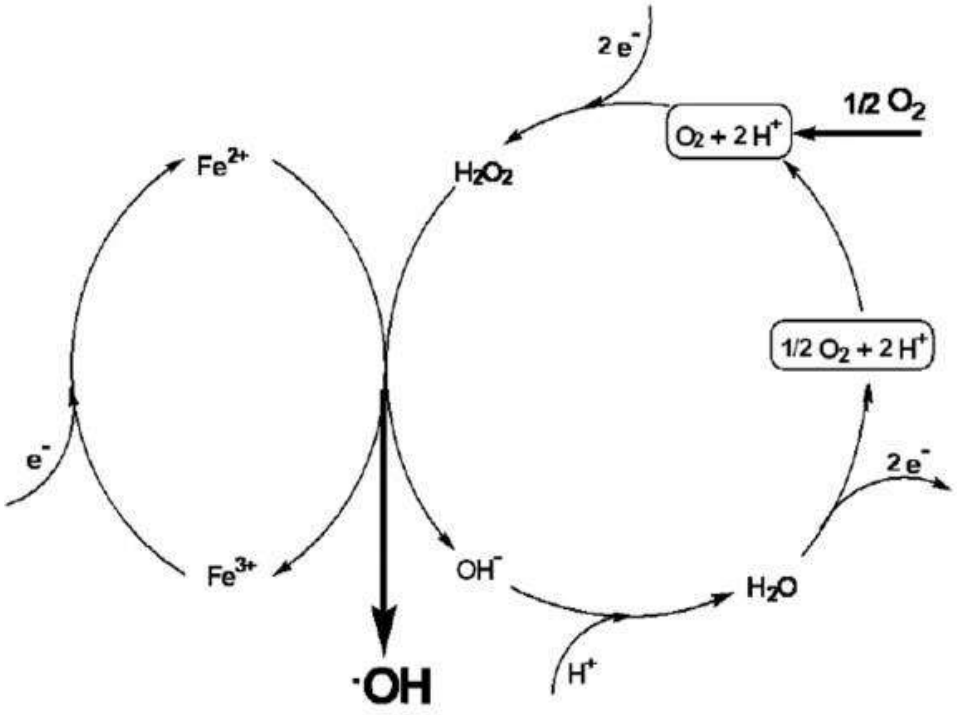


Figure. II 6. Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux Hydroxyles par le procédé électro-fenton [85].

II -2-7-Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée :

Afin d'étudier tous les procédés d'oxydation avancée, il est recommandé de faire une comparaison entre eux pour vérifier le procédé le plus efficace.

Tableau II -7: Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée

Technique	**Avantage**	**Inconvénient**
Ozonation (O_3)	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher.
H_2O_2	-Coût très abordable.	-Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.
Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	-Coût énergétique élevé.
UV seule	-Elimination des colorants; sans production de boue.	-Investissement de base relativement élevé; formation De sous produits.
O3/UV	- Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H_2O_2.	- Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse d'O_3 - Dégradation plus lente que les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans les eaux troubles - Sous-produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	- Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution	- Nécessite apport constant en H_2O_2 - Régénération du catalyseur

	-Minéralisation des colorants organiques.	limitée
H_2O_2/UV	- Source directe de radicaux hydroxyles - Rendement quantique de la photolyse = 1	- Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 - Nécessite ajout de réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H_2O_2 faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse **Hétérogène**	- Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques. -Pas d'additif chimique. -TiO_2 synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.	- Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - Récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes.
Electro-Fenton	Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{3+}, Fe^{2+} par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des Organiques aromatiques.	- Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts - Précipitation de Fe (III) pour des pH trop élevés.

Etude Expérimentale

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons une définition complète du colorant utilisé (Noir Eriochrome) et ces caractéristiques les plus importantes, puis nous exposons les méthodes expérimentales et analytiques et les matériaux utilisés pour éliminer ce colorant par un procédé d'oxydation avancé (procédé fenton).

III. 2. Matériels, produits et méthodes

III.2.1 : Colorant étudié :

• Le Noir Eriochrome T :

Le noir ériochrome T a été retenu comme polluant organique modèle pour la présente d'étude. C'est un colorant synthétique. C'est un polyacide noté H₂In avec des valeurs de pKa de 6,6 et 11,6.

Le NET est utilisé comme un indicateur coloré dont la couleur dépend du pH, il est :

- ✓ Rose pâle en milieu nettement acide (pH < 5) ;
- ✓ Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9 ;
- ✓ Bleu en solution de pH comprise entre 9 e 11 ;

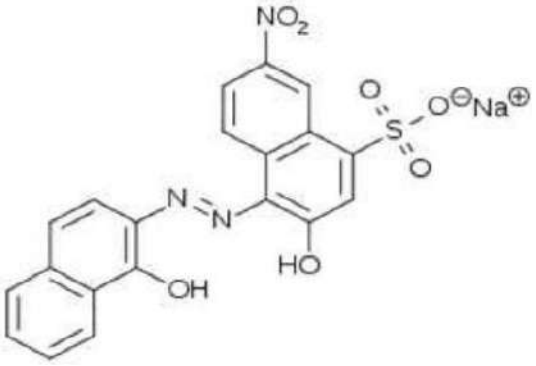


Figure III.1 : noir Eriochrome T en poudre

- ➢ **Propriétés physico-chimiques noir Eriochrome T :**

Le tableau III-1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de colorant

Tableau III-1. Les principales caractéristiques physico-chimiques de colorant.

C	Le noir Eriochrome T
Structure	
Abréviation	NET et ERIOT.
Formule chimique	C20H12N3NaO7S.
Masse molaire g/mol	461,38 ± 0,025 g/mol ; C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %
Solubilité	soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol.
Nom	Acide 3- hydroxy-4- (2-hydroxy-4-4soulfo-1-naphtylazo)-naphtalène-2-2carboxylique
Groupe chimique	Indicateurs, teintures, taches.
Apparence	poudre noir, inodore.
Odeur	Faible

- **Dangers du noir Eriochrome**

Il est toxique pour les organismes aquatiques et il entraîne des effets néfastes à long terme.

Il peut irriter les voies respiratoires, il provoque une irritation cutanée et provoque une sévère irritation des yeux

III.2.2 .Matériel et Réactifs

- **Réactifs**

Les expériences de dégradation de nos colorants selon la méthode de Fenton sont menées en utilisant des produits de qualités analytiques qui sont les suivants :

- Sulfate de fer ($FeSO4, 7H_2O$, 278.01g/mol)
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), à 10V

- Acide sulfurique (H_2SO_4, 98.08 g/mol)
- Chlorure d'hydrogéne (HCl ; 36,46 g/mol)
- Hydroxyde de sodium (NaOH ; 39,99 g/mol)

- **Matériel**

1. Des erlenmeyers de 250 ml.
2. Des fioles de 50,100 et 1000 ml.
3. Des béchers de 100 ml
4. Des pipettes de 5,10 et 25 ml
5. pH-mètre type « HANNA instrument pH 211 ».
6. Une balance électronique 10^{-4} de précision.
7. Des barreaux magnétiques.
8. Un papier d'aluminium.
9. Papier filtre
10. Un agitateur de marque « Heidolph MR 3001K ».
11. Chronomètre
12. Spatule
13. Eau distillée
14. Entonnoir
15. Spectrophotomètre UV-visible de la marque « Shimadzu »

- **Techniques d'analyse**

- **pH**

Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque (HANNA, HI 8521) d'une électrode combinée en verre. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10.

- **Analyse spectrophotométrique**

La technique analytique utilisée dans notre travail est la spectrophotométrie UV/Visible. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesure l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette Espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité Énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log (I0/I) \qquad (III.1)$$

I0 : intensité initiale de la lumière traverse.

I : intensité de la lumière transmise.

A ; absorbance

La densité optique des solutions est déterminée par spectrophotomètre préalablement Étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption d'espèce chimique.

Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (Exprimé en mol $.L^{-1}$), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$K = \varepsilon.c \qquad (III.2)$$

K est le coefficient d'absorption, le rapport I0/I est la transmission,

L'intensité des radiations transmises et donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A\lambda = \varepsilon\lambda l.\ C \qquad (III.3)$$

Aλ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

C : (mol $.l^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante.

l : (cm) est le trajet optique.

ελ : ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ε dépend de la longueur d'onde utilisé, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm).

Le spectrophotomètre UV / Visible utilisé est de la marque « Shimadzu ». Pour déterminer les longueurs d'ondes maximales de le noir d'eriochrome , nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 900 nm.

Les résultats obtenus ont montrés que λ max du noir Eriochrome de 536 nm.

Sur la base des maximums d'absorption de colorant, nous avons procédés à l'établissement de courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage pour le colorant est représentée dans la figure III.3

Le rendement de dégradation est calculé par l'équation :

$$R(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100 \qquad (III.4)$$

Avec : R : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l



Figure III.2: Spectrophotomètre UV-Visible

Nous avons réalisé la courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant. Elle est représentées sur la (figure III.3), cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de polluant durant les expériences de dégradation

Tableau III. 2 : Absorbance à 530 nm en fonction de la concentration du noir Eriochrome

C (mg/l)	50	30	20	10	5
Absorbance	0,754	0,480	0,329	0,225	0,123

La figure III.3 représente la courbe d'étalonnage du NET à λ max = 530nm

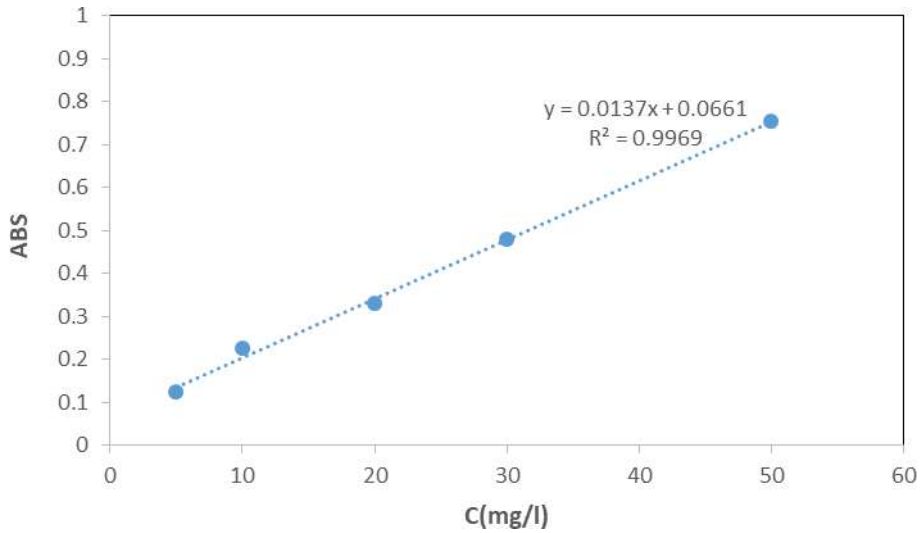


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du NET à λ max = 530nm.

III.2.3. Protocol Expérimental

On prépare une solution mère du noir d'ériochrome T de concentration 1g/l qui va être utilisée par la suite pour réaliser toutes les dilutions. Cette solution a été préparée par dissolution de 1g du noir d'ériochrome dans 1000 mL d'eau distillée.

Le pH des solutions préparés a été suivi avec un pH-mètre; l'ajustement du pH des solutions a été réalisé par l'ajout des solutions de NaOH « 1N » et de HCl « 1N » (pH= [2-4]). Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$: 0.004 - 0.008 mol/l) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 : 0.0588-0.1176 mol/l) ont été ajoutées dans le milieu réactionnel. 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 une période de temps variable (30- 60 min). Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (1N) jusqu'à un pH égale à 9. Les solutions sont laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV-visible.

III.2.4 : 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 [86]

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 [87].

- 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. 5). 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.

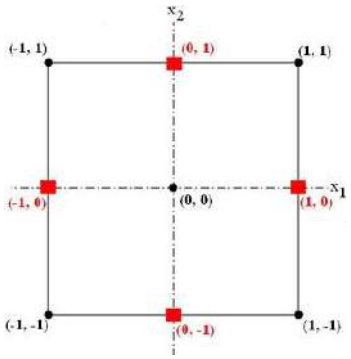


Figure III.4 : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

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

Tableau III-3 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs (Khoder, 2011)

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 domaine	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 des colorants par 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 [88]. Cette conception a été utilisée pour l'optimisation de divers procédés de traitement [89-90].

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:

$$x^i = \frac{X_i - Xcp}{\Delta X} \quad , I = 1, 2, 3 \ldots k \qquad \text{(III.5)}$$

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 III -4. 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):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{(III.6)}$$

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 [91-92]

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	2-4	/
X_2	Concentration de H_2O_2	0.004 - 0.008	mol/l
X_3	Concentration de $FeSO_4$	0.0588-0.1176	mol/l
X_4	Temps de traitement	30-60	min

III. 4: Résultats et discussion

III.4.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 27 séries d'expériences. L'arrangement comprenne trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (Tableau III-6). Malheureusement on a pu réaliser que les expériences du pH =2 (Tableau III-7)

Tableau III-5 : la matrice des expériences pour la conception CCF

pH (X1)	H2O2(X2)	FESO4(X3)	Temps(X)
2	0.0588	0.004	30
4	0.0588	0.004	30
2	0.1176	0.004	30
4	0.1176	0.004	30
2	0.0588	0.008	30
4	0.0588	0.008	30
2	0.1176	0.008	30
4	0.1176	0.008	30
2	0.0588	0.004	60
4	0.0588	0.004	60

2	0.1176	0.004	60
4	0.1176	0.004	60
2	0.0588	0.008	60
4	0.0588	0.008	60
2	0.1176	0.008	60
4	0.1176	0.008	60
2	0.0882	0.006	45
4	0.0882	0.006	45
3	0.0588	0.006	45
3	0.1176	0.006	45
3	0.0882	0.004	45
3	0.0882	0.008	45
3	0.0882	0.006	30
3	0.0882	0.006	60
3	0.0882	0.006	45
3	0.0882	0.006	45
3	0.0882	0.006	45

Tableau III-6 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (pH=2)

Exp	**pH (X1)**	**H2O2(X2)**	**FESO4(X3)**	**Temps(X)**	**R (%)**
1	2	0.0588	0.004	30	88.7
2	2	0.1176	0.004	30	91.1
3	2	0.0588	0.008	30	90.5
4	2	0.1176	0.008	30	87.4
5	2	0.0588	0.004	60	94.5
6	2	0.1176	0.004	60	91.0
7	2	0.0588	0.008	60	89.7
8	2	0.1176	0.008	60	94.8
9	2	0.0882	0.006	45	86.0

La figure III.5 représente l'effet des différents paramètres sur le taux de dégradation du NET. On remarque que l'évolution des paramètres opératoires ([H2O2], [FeSO4] et le temps de

traitement) entraine une augmentation au niveau du taux de dégradation du NET avec un taux maximale qui égale à 94.8% pour une concentration de H2O2 égale à 0.1176 mol/l, une concentration de FeSO4 égale à 0.008 mol/l et un temps de traitement de 60 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.7)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad \text{(III.7)}$$

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.8 et équation III.9.

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{(III.8)}$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad \text{(III.9)}$$

La concentration initiale des ions ferreux joue un rôle important dans le processus de Fenton. 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.

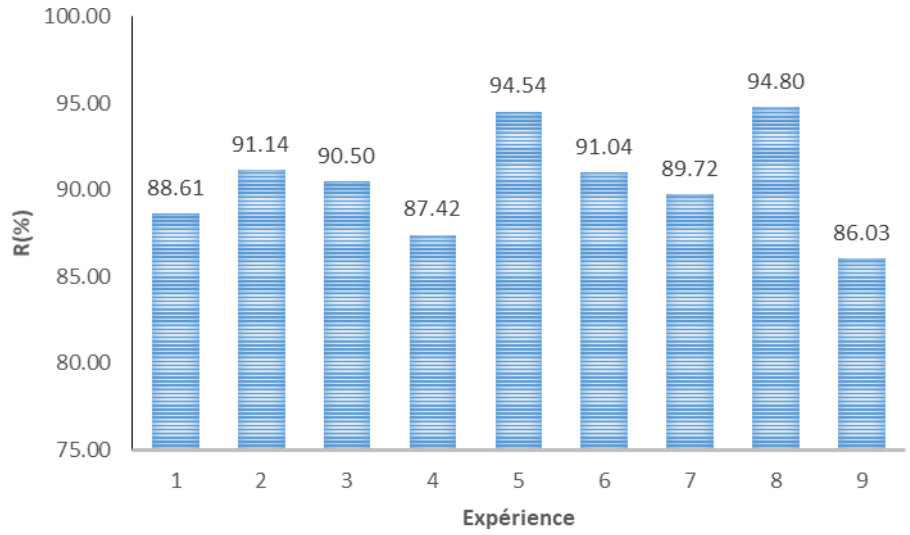


Figure III.5 : Effet des paramètres sur le rendement de dégradation du NET

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail réalisé au cours de cette mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche, intéressant. Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux chargées des colorants (noir d'eriochrome T) en utilisant un procédé d'oxydation avancé 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°= 2,80 V/ESH) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 500 mg/l. L'étude des divers paramètres (pH, la concentration de H_2O_2, la concentration de $FeSO_4$ et le temps de traitement) susceptibles d'influencer la dégradation de pesticide par le procédé Fenton, a été réalisée pour déterminer des valeurs optimales

L'étude paramétrique a montré que le meilleur rendement de dégradation de NET est obtenu pour une concentration d'ions ferreux de 0.008 mol/l, une concentration initiale de peroxyde d'hydrogene de 0.1176 mol/l, un temps de traitement de 60 min pour une pH=2

Ce travail est loin d'être achevé et il serait nécessaire de terminer toutes les expériences de la matrice réalisée à partir du plan d'expériences afin d'optimiser le procédé fenton et d'étudier l'effet des paramètres opératoires sur le taux de dégradation du NET. Ainsi que d'utiliser d'autres méthodes analytiques plus performantes.

Référence bibliographique

[1]. Lemlikchi W, élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co précipitation, université mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2012).

[2]. Zahira, N ; RAHMI, W ; Etude de la dégradation de la fuchsine basique en phase homogène par la photolyse de H2O2 : Modélisation, mémoire de master, Université A. M. OULHADJ – Bouira, 2018.

[3]. M.R.Christie: Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC (2007).

[4]. N. Ladhari. Les colorants textiles, 9 juin Noor Publishing. (2017)

[5]. A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life) J. Soc. Dyers colour. 116 (2000).

[6]. Aleboyeh A., Daneshvar N.and Kasiri M.B., Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, Chemical engineering progress., 47 , 827-832(2008).

[7]. M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE, «Chimie des couleurs et des odeurs», Edition FOF, Berlin Spinger, ISBN 2-9502444-2-4 pp : 14-16. (1996)

[8]. FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO : Caractérisation d'un Colorant Naturel; Mémoire de la licence professionnelle , Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006).

[9]. Zhenwang L; Zhenlu ; C Jianyan L ; 15th World Conference On Non Destructive Testing, 15- 21 October (2000).

[10]. GUIVARCH E ; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'université de Marnela- Vallée (2004).

[11]. L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. Desalination and Water Treatment 47 31–41. (2012)

[12]. Barb W.G., Baxendale J.H., George P. and Hargrave K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Nature. V.163, 692-694. ,(1949)

[13]. Barb W.G., Baxendale J.H., George P. and Hargrave K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction , Transactions of the Faraday Society., V.47, 591-616 (1951).

[14]. Easton J.R., The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.

[15]. Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere 52 pp 967–973. (2003)

[16]. López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, Anal. Biochem. 335 pp 135–149. (2004)

[17]. Loehr R.C., Pollution Control for Agriculture. Academic Press, , New York, NY, p. 382. 1977

[18]. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, Catal Today 53 pp 51-59. (1999)

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

[20]. Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol.36 pp 189-196. (1997)

[21]. McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21 pp 375-377. (1987)

[22]. Taylor J.S., Jacobs E.P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, , pp. 9.1-9.70.(1996)

[23]. Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78 pp 257-277.(1990)

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

[25]. Anselme C., Jacobs E.P., Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevialle, pp. 401-1087. (1996)

[26]. Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116 pp 35258. (2000)

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

[28]. Beer.R., M. Baumann, A. Kielbassa: Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme (2006).

[29]. Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldan G., Casas F. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. Chem. Eng. J. 168: 1149-1156. (2011).

[30]. Blanco-Galvez.J.,Fernandez-Ibanez.P.,Malato-Rodrıguez.S: Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. J. Sol. Energ.-T. Asme. 129 pp 4–15. (2007)

[31]. Bolotin.P.A., S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 pp 693–697(2006).

[32]. Bosc.F., Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructuées à base de TiO2 anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II. 2004

[33]. Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., PayawanJr, L.P, Strawb M, Worner M. and Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. The Journal of Physical Chemistry A , 102, 5542-5550(1998).

[34]. Bouafia Souad ., Thèse de doctorat: Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Université Saad Dahlab, Belida (2010).

[35]. Mémoire de la licence professionnelle présenté par **FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO** : Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006).

[36]. Murati M., Study on the complete removal of herbicides Atrazine, Sulcotrione and Mesotrione from water by electrochemical advanced oxidation processes. Ph.D. Thesis, university of Paris-Est (2012).

[37]. Okumura T., Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. Japan Society on Water Environment, 15, 62-69(1992).

[38]. Kim J Cai Z., Benjamin M.M., Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. Journal of Membrane Science., 310 356–364(2008).

[39]. Kesraoui -Abdessalem A., Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat engéomatériaux, universités Paris-Est et Tunis El Mana (2008).

[40]. Doré M,. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457.(1989)

[41]. Chen S., Sun D., Chung J.S.,. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of HazardousMaterials 144,577-784.(2007)

[42]. Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton".
Application à la minéralisation des colorants synthétiques ».Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, ZawlotzkiGuivarch, Elodie – 2004.

[43]. Gallard H., de Laat J., Leguebe B.,. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H2O2 et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H2O2, Cu(II)/H2O2 et Fe(III)/Cu(II)/H2O2. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728. (1999)

[44]. HGAFFOUR , élimination du 4-nitrophénol par des procédé d'oxdation avancée université abou bekr belkaid telemcen.2016.

[45]. KERZABI. Dégradation du triéthylénetetramine par photolyse et photocatalyse en solution aqueuse. mémoire de master, université de Abou bekr Belkaid de Tlemcen, 2015

[46]. ABELLAGUE. Etude de la dégradation des colorants organiques de textile par photocatalyse comparaison avec d'autres procédes d'oxydation avancées (POA).07.01(2018).

[47]. IROUBAH. Dégradation photocatalytique du colorants textile ecarlate solophényl BNLE-utilisationdu TiO2 supporté sur papier cellulosique BADJI MOKHTAR ANNABA .2017.

[48]. K.O. Elkhire.; Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usé. (2015)

[49]. Misik V., Riesz P., Recent applications of EPR and spin trapping to sono chemical studies of organic liquids and aqueous solutions, Ultra son. Sonochem. (1996).

[50]. B. Ruscic, A.F., Wagner L.B., Harding R.L., Asher D., Feller D.A., Dixon K. A Peterson.. Song Y., Qian X., Ng C.Y., Liu J., Chen W., Schwenke D.W., On the enthalpy of formation of hydroxy radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl, J. Phys. Chem. A, 106, 11, 2727–2747 **(**2002)

[51]. Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Thèse de doctorat de L'université de Marne-la-Vallée, (2004).

[52]. Mazellier P. et Bolte M., *J. Photochem. Photobiol*. A: Chem**,**; 132, 1-2. (2000)

[53]. S.H LIN., C.C CHANG. Treatment of land fill lea chate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water Res. 34, 17, 2000, Pp 4243-4249 (2000),

[54]. M.A., Oturan N., Oturan C., Lahitte S Trevin., Production of hydroxyl radicals by electrochemical lyassisted Fenton'sreagent: Application to the mineralization of an organic micro pollutant, pentachlorophenol, J. Electroanal. Chem 507(1):96-102 (2001)..

[55]. W.Z., Tang, C.P Huang, 2,4-Dichlorophenol oxidation Kinetics by Fenton'sreagent ,″Environ.Sci. technol., 17,12 pp 1371-1378(1996).

[56]. Tang, W.Z., Huang, C.P., " 2,4-Dichlorophenol oxidation Kinetics by Fenton's reagent", Environ. Sci. Technol., V. 17, 1371-1378. (1996),

[57]. Kuo, C.Y. et Lo, S.L., " Oxidation of aqueous chlorobiphenyls With photo-Fenton process". Chemosphere, V. 38, 2041-2051. (1999),

[58]. Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectroFenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. J. electroanal. Chem., 557 pp 135-146. (2003)

[59]. Gallard , H., De Laat , J., B., « Modélisation cinétique de la décomposition de H2O2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H2O2/Fe(II) et H2O2/Fe(III) ». *Thèse de l'Université de Poitiers*. . V. 22, pp 264-268 (1998),.

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

[61]. Qiang Z, Chang J.H, C.P Huang. Electrochemical regeneration of Fe2+ in Fenton oxidation processes. Water Res., 37 pp 1308-1319 (2003).

[62]. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., " Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electo-Fenton using a carbon felt cathod ", Appl. Catal. B: Environ., , V.83, 140-149(2008).

[63]. Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., "Treatment of oliv oil mill wastewater by Fenton's reagent", J.Agric. Food Chem., V. 49, 1873-1880(2001),.

[64]. Kelley, RL., Gauger, W.K., et Srivastava, M.S., "Application of Fenton's reagent ac a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons", Gas Oil Coal Environ. Biotechnol., V. 3, n° 3, 105-120(1991), .

[65]. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., " Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electo-Fenton using a carbon felt cathod ", Appl. Catal. B: Environ., V.83, 140-149(2008),.

[66]. Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., "Treatment of oliv oil mill wastewater by Fenton's reagent", J.Agric. Food Chem., , V. 49, 1873-1880(2001).

[67]. Kelley, RL., Gauger, W.K., et Srivastava, M.S., "Application of Fenton's reagent ac a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons", Gas Oil Coal Environ. Biotechnol., , V. 3, n° 3, 105-120(1991) .

[68]. J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R .Dominguez, J. A. Peres., Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent Chemosphere 45 (1), 85-90 (2001).

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

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

[71]. BOUAFIA Souad, 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. ». (2010).

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

[73] S. BOUAFIA, 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. ». (2010).

[74] S. TRABELSi. 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 ». **(2012**)

[75]. . R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe2+ and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental 29**.**135-145(2001).

[76]. Samiha Hammami- 12 Décembre. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, Spécialité : Géomatériau (2008)

[77]. Perkins J.P., (Mason, T. J (ed)). Sono chemistry; the uses of ultrasound in chemistry, Royal Society of Chemistry, London 47-59. (1990),

[78]. Eulaerts M., Sonntag O., Reisse C., J Grieser J., Rae F., Ashokkumar J., Estimation of ultrasound dinduced capitation bubble temperatures in aqueous solutions, Ultra son. Sonochem. (2005).

[79]. Misik V., Riesz P., Recent applications of EPR and spin trapping to sono chemical studies of organic liquids and aqueous solutions, Ultra son. Sonochem. (1996).

[80]. B. Ruscic, A.F., Wagner L.B., Harding R.L., Asher D., Feller D.A., Dixon K. A Peterson. Song Y., Qian X., Ng C.Y., Liu J., Chen W., Schwenke D.W., On the enthalpy of formation of hydroxy radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl, J. Phys. Chem. A. 106(2002).

[81]. S. HAMMAMI. 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 ». (2008)

[82]. I. YAHIAOUI, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique », thèse de doctorat en science, université de Bejaia (2013).

[83]. S. Loaiza-Ambuludi, M. Panizza, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan. Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium, J. Electroanal. Chem. 702, 31-36. (2013)

[84]. O. Rozas, D. Contreras, M.A. Mondaca, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. J. Hazard. Mater. 177, 1025-1030. (2010)

[85]. M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. J. Electroanal. Chem. 507, 96-102, (2001),

[86]. Louvet F. et Delplanque L., Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, Expérimentique, 2005.

[87]. Baléo J. N., Bourges B., Courcoux Ph., Faur-Brasquet C. et Cloirec P., Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques, Edtions TEC & DOC, Lavoisier, Paris (2003).

[88]. Mary N., Carroll C. and Will G., Engineering Statistics handbook. Statistical Engineering Division, NIST, 968-973(2003).

[89]. Sleimana M., Vildozo D., Ferronato C and Chovelon J.M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental. 77, 1-11(2007).

[90]. Aleboyeh A., Daneshvar N.and Kasiri M.B., Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, Chemical engineering progress., 47 , 827-832(2008).

[91]. Bezerraa M. A., Santelli R.E. E.P.Oliveira, L.S. Villar and L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta., 76 ,965-977(2008).

[92]. Bas D and Boyaci I.H., Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, Journal of Food Engineering., 78, 836-845(2007).

.