REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITEYAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés et environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

L'efficacité de l'électro-fenton et de l'électrocoagulation pour le traitement des polluants organiques

---

Présenté par

BELKHIR Yamina

MECHENTEL Chourouk

Proposé et Dirigé par

Dr. KERMET SAID Hadjira

PROMOTION JUIN 2024

Remerciement

On remercie ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement Notre promoteur Dr KERMET SAID .H, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire

Nos remerciements vont également aux membres de jury

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

En fin toute personne qui a participé de prés ou de loin a l'accomplissement de ce mémoire

Merci à tous...

YAMINA & CHOUROUK

اهداء

ما سلكنا البدايات إلا بتيسيره و ما بلغنا النهايات الا بتوفيقه وما حققنا الغايات الا بفضله فالحمد لله حبا و شكرا و امتنانا على البدء و الختام

انا اليوم اهدي نجاحي الى كل من سعى معي لاتمام هذه المسيرة

الى الذي علمني ان الدنيا كفاح ولو لاه ما كافحت لتحقيق النجاح الى من احمل اسمه بكل افتخار الى العظيم ابي اعز رجل في الكون

الى مصدر الالهام الى من وهبتني الحياة و ساندتني في صلاتها و دعاءها وردة قلبي و ريحانة حياتي امي الحبيبة

الى جسر المحبة و العطاء مصدر قوتي اخواتي" صبرينة، ذهبية، زهرة ،امورة "

الى من رزقت بهم سندا و شددت عضدي بهم "شريف، عبد السلام، يوسف"

الى زوجات اخوتي الغاليات "زوليخة،شهيرة،اميرة"

الى الغوالي ابناء اخوتي واخواتي

"اكرم، مليك، هند، ليليا، نورهان، مجيد، بلسم، رزان، ياسين، مريم، احمد،إسحاق، سيدرا، ميرال،أريج، سجود"

الى من فقدتهم في هذه الحياة اتمنى ان يتغمدهم الله برحمته الواسعة

الى كل عائلتي "بلخير" و "مهدي"

الى كل من ساندني عند ضعفي طيلة المسيرة

الى صديقات المواقف لا السنين شريكات الدرب" سمية،خديجة،سارة،وئام،ابتسام،ليندة،شروق"

الى صديقات دفعتي كل باسمها

الى كل من كان له الفضل في تعليمي في كل الاطوار الدراسية ...

الى نفسي

أمينة

اهداء

"وآخر دعواهم ان الحمدلله رب العالمين "

بعد مسيرة دراسية دامت سنوات ها أنا اليوم أقف على عتبة تخرجي أقطف ثمار جهدي و أرفع قبعتي بكل فخر، فالحمدلله حبا وشكرا وإمتنانا، الحمدلله الذي بفضله أدركت أسمى الغايات ۞

أهدي بكل حب هذا النجاح

إلى نفسي العظيمة الفتية التي تحملت كل العثرات وأكملت رغم الصعوبات

ثم إلى من سعى معي لإتمام هذه المسيرة دمتم لي سندا لا عمر۞

إلى من لا ينفصل إسمه عن إسمي ذلك الرجل الذي علمني الحياة بأجمل شكل هو ملهمي صانع قوتي صفوة أيامي، إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار ۰۰۰ إلى من علمني العطاء بدون إنتظار

"أبي الغالي"

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها واحتضنني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها

إلى من هي في الحياة حياة،إليك ينحني الحرف حبا و إمتنان،إليك أمي ۰۰۰ وعليك السلام

إلى من قيل فيهم: " سنشد عضدك بأخيك

إلى من مد يده دون كلل ولا ملل وقت ضعفي إلى من يذكرني بقوتي ويقف خلفي كظلي "أخي " أدامك الله ضلعا ثابتا لي

إلى من زرعت الثقة و الإصرار داخلي وآمنت بقدراتي و أمان أيامي "أختي"

إلى من رافقتني دعواتها طيلة أيامي صاحبة القلب الطيب الحكيمة إلى التي تزرع التفاؤل أين ما حلت أدامها الله بركة لنا و أطال عمرها "جدتي الغالية"، إلى روح جدي وصديقتي رحمهمالله و كل عزيز فقدناه

إلى الهبة التي رزقنا الله بها إلى التي جربت معنى الأمومة معها، الحفيدة الأولى لأسرتي"أروى"

إلى التي تقاسمنا الظروف بحلوها و مرها معا في هذا العمل صديقتي "أمينة"

إلى أصدقاء السنين والرحلة و النجاح و أصحاب الشدائد

إلى كل أساتذتي من الإبتدائية إلى الجامعة

ممتنة للطيبين الذين أوقعو بقلبي أثرا يروى بالدعوات والذكر الحسن ، ممتنة لمن حل فأمطر فأزهر فأسكن بخافقي جنانا

شروق

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة فعالية عمليتي الكهروفنتون و التخثير الكهربي في تنقية المياه الملوثة بالاصباغ (أزرق الكوماسي) .تم تصميم التجارب وتحليل النتائج باستخدام تصميم مركب مركز الوجوه. تم إستخدام منهجية استجابة السطوح من أجل تحديد عوامل التشغيل المثلى. تم تكييف البيانات التجريبية المحصل عليها مع معادلات دورية من الدرجة الثانية باستخدام التحليلات المتعددة وتم تحليلها ايضا باستخدام تحليل التباين. أظهرت النتائج المتحصل عليها معدلات تحديد عالية جدا للكهروفنتون بنسبة (0.943) و التخثير الكهربي بنسبة (0.984) . بالنسبة التخثير الكهربي الشروط المثلى المحصل عليها هي رقم هيدروجيني يساوي 5,68 كثافة تيار تساوي 1.92أمبير وزمن معالجة يساوي 26,32 دقيقة أدت هذه الشروط الى معدل تقليل يساوي91,81 % . أما فيما يخص الكهروفنتون الشروط المثلى هي رقم هيدروجيني يساوي 3 , كثافة تيار تساوي 1.92أمبير, تركيز بيروكسيد هيدروجين يساوي 0.1126 مول وزمن معالجة يساوي 27,57 أدت هذه الشروط الى معدل تحلل يساوي 94,24 %

كلمات مفتاحية: أصباغ, تحلل , التخثير الكهربي, الكهروفنتون, منهجية استجابة السطوح

Résumé :

Cette étude a pour objectif d'étudier l'efficacité de l'électro-fenton et l'électrocoagulation pour la dépollution des eaux contaminés par des colorants (blue de coomassie) La conception expérimentale et l'analyse des résultats ont été réalisées en utilisant un plan composite à faces centrées (CCF). La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été utilisée pour optimiser les paramètres opérationnels. Les données expérimentales obtenues ont été adaptées à des équations polynomiales de second ordre à l'aide de régressions multiples et ont également été analysés par analyse de variance (ANOVA). Les résultats obtenus ont révélé un coefficient de détermination très élevé pour l'EF (R^2=0.943), et pour l'EC (R^2=0.984). Pour l'électrocoagulation (EC), les conditions optimales sont un pH de 5,68, une intensité de courant de 1,92 A et un temps de réaction de 26,32 minutes, aboutissant à un taux de réduction de 91,81%. En ce qui concerne l'Electro-Fenton (EF), les paramètres optimaux comprennent un pH de 3, une intensité de courant de 1,92 A, une concentration de H_2O_2 de 0,1126 mol/L et un temps de réaction de 27,57 minutes, résultant en un taux de dégradation de 94,24%.

Mots clé : Colorants, dégradation, électrocoagulation, électro-fenton, MSR, Optimisation

Abstract

This study aims to investigate the effectiveness of Electro-Fenton (EF) and electrocoagulation (EC) for the remediation of water contaminated with Blue de Coomassie dye. The experimental design and analysis of results were conducted using a Central Composite Face-Centered (CCF) design. The Response Surface Methodology (RSM) was used to optimize the operational parameters. The experimental data were fitted to second-order polynomial equations using multiple regressions and analyzed via analysis of variance (ANOVA). The obtained results revealed very high determination coefficients for EF (R^2=0.943) and EC (R^2=0.984). For electrocoagulation (EC), the optimal conditions were found to be pH 5.68, current intensity of 1.92 A, and reaction time of 26.32 minutes, resulting in a reduction rate of 91.81%. Regarding Electro-Fenton (EF), the optimal parameters included pH 3, current intensity of 1.92 A, hydrogen peroxide concentration of 0.1126 mol/L, and reaction time of 27.57 minutes, leading to a degradation rate of 94.24%.

Keywords: Dyes, degradation, electrocoagulation, electro-fenton, RSM, optimization

LISTE D'ABREVIATIONS

ANOVA : Analyse de variance.

B.C : Bleu de coommasie

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

C0 : Concentration initiale (mg L-1).

CCF : un plan composite à faces centrées.

EC : Electrocoagulation.

EF : Electro-fenton.

I : Intensité lumineuse traversée.

I0 : Intensité initiale lumineuse.

MSR: La méthodologie des surfaces de réponse.

OH• : Radicaux hydroxyles.

pH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

V : Vitesse cinétique de dégradation.

UV : Ultra-violet.

λ : Longueur d'onde (nm).

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation…… 24
Figure II.2: Schéma du procédé d'électrocoagulation. …… 26
Figure II.3: Connexion en parallèle d'électrodes mono-polaires ……... 27
Figure II.4: Connexion en série d'électrodes mono-polaires …….. 28
Figure II.5: Connexion des électrodes bipolaires. …… 29
Figure II.6 : Principaux processus d'oxydation avancés (POA)……. 34
Figure II.7:Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$…….. 35
Figure II.8.BIO-UV Gamme RW (Basse Pression). Réacteur UV pour la désinfection des eaux usées municipales ou industrielles……. 40
Figure II.9 : Schéma du réacteur cylindrique……. 40
Figure III.1. Spectrophotomètre UV-visible…….. 45
Figure III.2 : pH mètre…… 46
Figure III.3. Poudre de Bleu de coomassie ……... 47
Figure III.4. La solution du BC…… .. 47
Figure III.5.Courbe d'étalonnage du BC à λ=586 nm…… 49
Figure III.6: Dispositif expérimental du procédé d'électrocoagulation et d'électro fenton50
Figure III.7: points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs……...52
Figure III.8 : Procédé d'électro-fenton, (a) Avant et (b) Après le traitement……... 54
Figure III.9: Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs Prédites……56
Figure III.10 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC ……58
Figure III.11: Effet du pH et de l'intensité du curant I(A) sur le taux de réduction du BC ……. ……... 59
Figure III.12: Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction du BC 60
Figure III. 13 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction. …… 60
Figure III. 14: Effet de I et de la concentration deH2O2 sur le taux de réduction du BC. 62
Figure III. 15 : Effet de l'intensité du courant I et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC…… 62

Figure III. 16 : Effet de la concentration de H2O2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC…… 63
Figure III.17: Procédé d'électrocoagulation, (a) Avant et (b) Après le traitement…… 64
Figure III.18 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites…… 66
Figure III.19: Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC …..…… 67
Figure III. 20: Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC……68
Figure III. 21 : Effet du pH et l'intensité du courant sur le taux de réduction de BC……. 69
Figure III. 22 : Effet de l'intensité du courant et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC……. 69

LISTE DES TABLAUX

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante 14
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants ……. 15
Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques ……... 17
Tableau II.1 : Mode d'action du radical OH• sur les composés organiques et minéraux, étapes initiales……..34
Tableau II.2: Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée …… 42
Tableau III.1 : Les réactifs chimiques utilisés pendant l'étude expérimentale…… 45
Tableau III.2 : propriété physico-chimiques du Bleu de coomassie……. 46
Tableau III.3 : Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration…….. 48
Tableau III.4 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs…….. 52
Tableau III.5: Les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé électro-fenton…… 54
Tableau III.6: Les données expérimentales établies pour la conception CCF…….. 54
Tableau III.7 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)…….. 56
Tableau III.8 : Coefficients estimés pour le procédé électro-fenton aux unités codées 57
Tableau III.9 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC…….. 58
Tableau III.10 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF…….. 64
Tableau III.11 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)…… 64
Tableau III.12 : Coefficients estimés le taux de réduction de cuivre aux unités codée 65
Tableau III.13 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (électro-fenton) ……71
Tableau III. 14: listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (électrocoagulation) ……... 71

SOUMMAIRE

Remerciement
اهداء
Résumé
LISTE D'ABREVIATIONS
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLAUX
INTRODUCTION GENERALE 11
Chapitre I : Généralités sur les colorants 13
I.1. Historique des colorants : 13
I.2. Origine des colorants : 14
I.3. définition d'un colorant : 14
I.4.Classification des colorants : 15
I.4.1. Classification chimique : 15
I.4.2 Classification tinctoriale : 16
I.4.3. Classification technique : 18
I.5. Application des colorants : 19
I.6.Toxicité et impact environnemental : 19
I.6.1. Toxicité sur la santé humaine : 19
I.6.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels : 19
I.6.3. Impacts environnementaux : 20
CHAPITRE II : Procédés de traitement des colorants 21
II.1 Introduction : 21
II.2 Méthodes physiques : 21
II.2.1 Procédés de filtration membranaires : 21
II.2.2 Procédé d'adsorption : 22
II.3.Traitement physico-chimique : 23
II.3.1.Procédé de coagulation-floculation : 23
II.3.1.1.La coagulation : 23
II.3.1.2.La floculation : 23
II.4.Méthodes biologiques : 24
II.4.1. Traitement aérobie : 24
II.4.2. Traitement anaérobie : 25

II.5.Méthodes électrochimiques : 25
II.5 .1. Electrocoagulation : 25
II.5 .1. 1. Définition : 25
II.5 .1. 2 .Théorie de l'électrocoagulation : 25
II.5.1. 3. Description de la technique d'électrocoagulation : 26
II.5 .1. 4 .Avantages de l'électrocoagulation : 29
II.5 .1. 5 .Inconvénients de l'électrocoagulation : 29
II.5.1. 6. Utilisation de l'électrocoagulation : 30
II.5 .2. Electro-flottation : 31
II.6. Procédés chimiques : 32
II.6.1.Les procédés classiques d'oxydation chimique: 32
II.6.2.Le procédé d'oxydation avancé (Advanced Oxydation Processes) : 33
II.6.2.1.Le radical hydroxyle : 34
II.6.2.2. Procédé d'ozonation : 35
II.6.2.3.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : 36
II.6.2.4. Electro-Fenton : 37
II.6.4. Procédés d'oxydation avancée photochimiques : 40
II.6.4.1.Procédés d'oxydation avancée non catalysés: 40
II.6.4.2.Procédés d'oxydation avancée catalysés: 41
II.6.5. Comparaison des POA : 43
II.7.Conclusion : 44
Chapitre III : Etude expérimentale 45
III.1.But : 45
III.2.Matériels et méthodes : 45
III.2.1.Réactifs et produits utilisés : 45
III.2.2.Matériels : 45
III .3.Colorant étudié: 46
III.4.Préparation des solutions du BC : 47
III.5.Techniques d'analyses et de caractérisation : 47
III.5.1.La spectrophotométrie (UV/Visible) : 47
III.5.2.Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible : 48
III.6.Courbe d'étalonnage : 48
III.7.Protocole Expérimentale : 49
III.7.1.Dispositif expérimental : 49
III.7.2.Le taux d'élimination est calculé par l'équation : 50

III.8. Planification expérimentale: 50
III.8.1. Principe : 50
III.9. Dégradation du BC en milieux aqueux par procédé électro-fenton : 53
III.10.Résultatset discussion : 54
II.10.1. Analyse de la conception d'expériences 54
III.10.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC : 57
III.10.3. Etude des interactions entre facteurs : 59
III.11.Elimination du BC en milieux aqueux par procédé de l'électrocoagulation : 63
III.11.1: Résultat set discussion : 64
II.11.1.1. Analyse de la conception d'expériences 64
III.11.1.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC : 67
III.11.1.3. Etude des interactions entre facteurs : 68
III.12. Optimisation : 70
Conclusion générale 72
Références bibliographiques 73

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

L'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,…) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [2,3]. Les coûts assez élevés de ces procédés limitent leur utilisation et stimulent la recherche d'un procédé moins onéreux

De nouveaux procédés sont apparus ces 20 dernières années, dont les Procédés d'Oxydation Avancés (AOP), qui se sont avérés très utiles pour la décomposition de molécules organiques en les utilisant seuls ou en combinaison avec d'autres techniques de traitement usuelles : technique Biologique, floculation, sédimentation, adsorption par charbon active. Les procédés d'oxydations avancées peuvent conduire à la minéralisation (CO_2+ H_2O)) des polluants contenus dans l'eau. [4]

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV, H_2O_2/UV) soit par photo catalyse (UV/TiO_2, UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques [5].

Ainsi, l'électrocoagulation (EC) comme méthode alternative a été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant par les deux procédés : procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) et l'électrocoagulation

en solution aqueuse. Le bleu de coomassie est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, analyse par spectrophotométrie UV/visible. L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement (Toxique).

Le présent travail comporte trois chapitres :

- **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions, les différentes classifications sur les colorants.
- **Le deuxième chapitre** aborde les différentes méthodes de traitement des polluants organiques sont décrites avec leurs avantages et inconvénients, en particulier le procédé d'électrocoagulation et le procédé d'électro-fenton en détaille.
- **Dans le troisième** est consacré à l'étude expérimentale ; Dans cette partie nous avons décrit le matériels, les produits, les protocoles expérimentales ainsi que les méthodes analytiques utilisés. L'ensemble des résultats obtenus lors de traitement du colorant par procédé électro-fenton et électrocoagulation a été présenté. L'influence des paramètres de ces procédés sur le taux de dégradation des colorants a été bien étudiée. L'optimisation de l'efficacité de traitement se fait en utilisant la méthode des surfaces de réponse (MSR).

Enfin, la recherche se termine par une conclusion globale qui rassemble les résultats obtenus ainsi que quelques perspectives.

CHAPITRE I :

GENERALITE SUR LES COLORANTS

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Historique des colorants :

L'application des colorants dans l'histoire humaine remonte au tout début des civilisations les plus anciennes connues (les Pharaon, Tassili N'Ajjer…etc.), l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisé, Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificieXXlle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve ». Perkin a breveté son invention et installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres.

Des nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du Benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [6].

En 1876 Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constat qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est-à-dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Dans la même année Witt répertorie quelques chromophores qu'il a identifiés. Les chromophores sont des groupements portant doubles liaisons ; la présence d'un groupe chromophore est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome ala propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (NH2) et hydroxyle (OH) sont deux exemples d'auxochrome. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule, le tableau 1 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par Guivach.

De nos jours On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [7].

I.2. Origine des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau, des textiles et des aliments etc.

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle.

Ces colorants sont tous des composés aromatiques d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. ... Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales.

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [8].

I.3. définition d'un colorant :

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [9].

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [10].

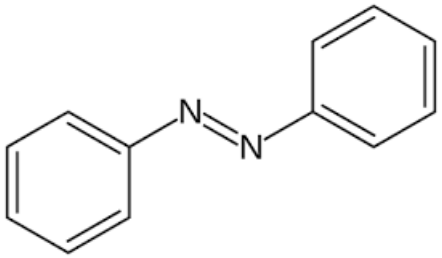
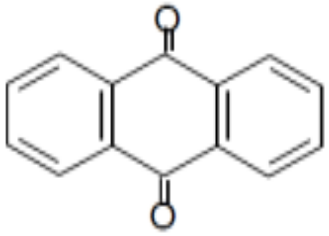
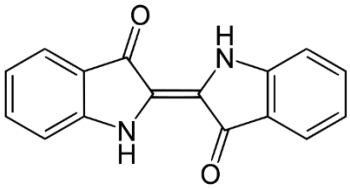
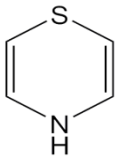
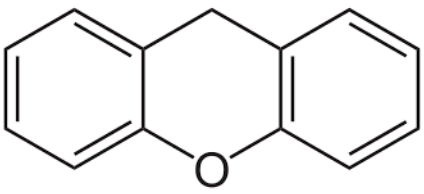
Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
N = N : groupe azoïque	NH2 : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH3 : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH3)2 : Dimethylamino
C=C : groupe vinyl	OH : Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

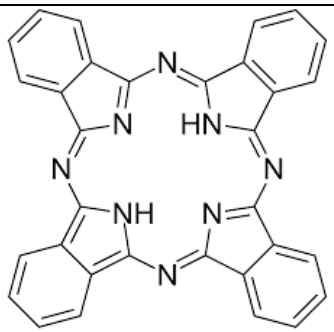
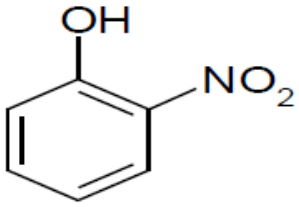
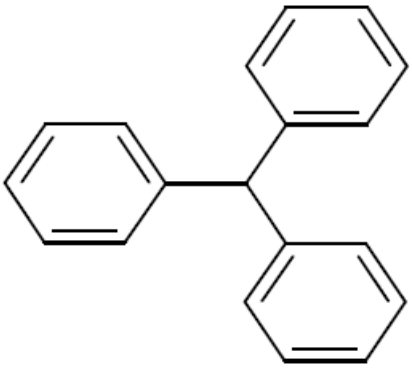
I.4.Classification des colorants :

I.4.1. Classification chimique :

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore (tableau I.2).

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [11-13]

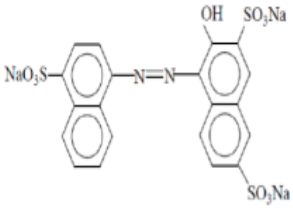
Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	- la teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH_2, NR_2.	-Teinture de textile.	
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	-Textile - médecine - pharmacie - peinture	
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.	- Teinture de textile - fongicide.	

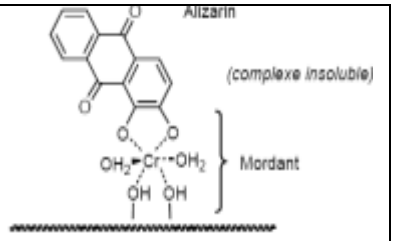
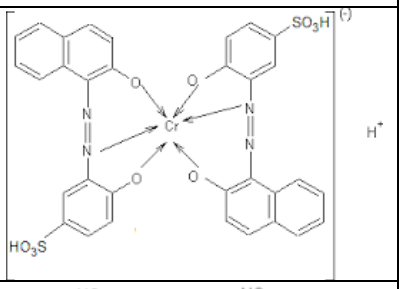
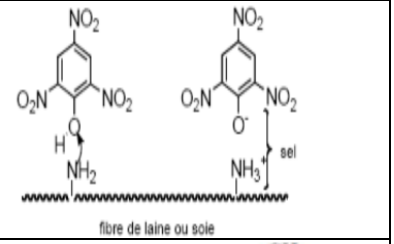
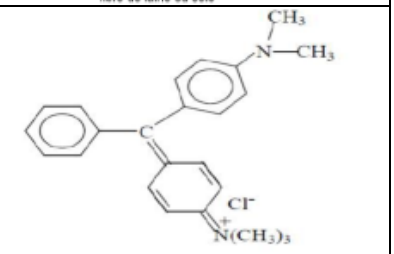
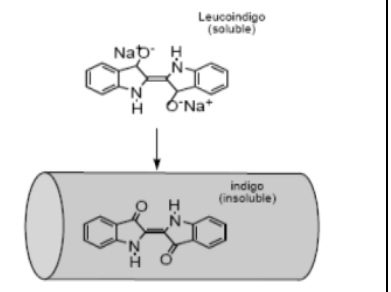
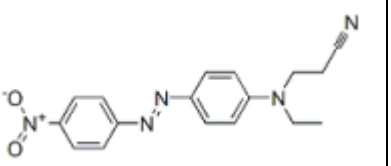
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).	- Colorants - pigments	
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).	-Coloration de papier.	
Triphénylméthanes: Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.	-Colorants textile, -Indicateur de pH.	

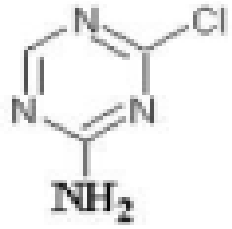
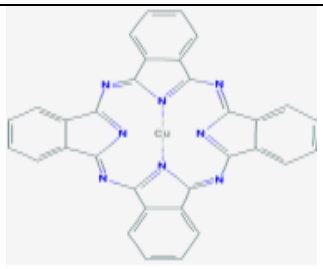
I.4.2 Classification tinctoriale :

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Quelques exemples sont mentionnés dans le tableau (I.3).

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques [12-14]

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acides	- Polyamide (70 à 75 %) - Laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	Azoïques	

mordant	- laine - soie	Contient un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt pour donner différents complexes colorés.	
Métallifères	- Fibres Polyamides	Azoïques contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)	
Directs	- Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose.	
Basiques (cationiques)	Fibres : Acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire.	
au Soufre	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
de Cuve et leurs Leuco esters	Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques	
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25%), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristies : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	

Réactifs	Teinture du coton et de la laine et des polyamides	Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	
Pigments	Utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr	

I.4.3. Classification technique : La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acide sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse [15].On peut les classés selon deux catégorie :

- **Colorants naturels :**

Ils sont très répondus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.

- **Colorants synthétiques :**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène, et anthracène), ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. [16,17]

I.5. Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents secteurs tels que:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…etc) ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction céramiques,..etc;
- Dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires…etc) [18]

I.6.Toxicité et impact environnemental :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. [19]

I.6.1. Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés et ont montrés que les colorants sont :

- Génotoxiques ;
- Mutagènes ;
- Peuvent entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Peuvent entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contiennent des substances cancérigènes;
- Peuvent avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibent certaines enzymes ;
- Augmentent la perméabilité intestinale. [20]

I.6.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs

structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A.
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/L.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1 mg/L et 20 mg/L respectivement.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement.
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/L.
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan(3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. [21]

I.6.3. Impacts environnementaux :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [22]

CHAPITRE II

PROCEDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

CHAPITRE II : Procédés de traitement des colorants

II.1 Introduction :

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.

Les techniques de dépollution des eaux usées chargées en colorants les plus importantes, sont brièvement discutées dans les sections suivantes.

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives : La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques. La deuxième étape se divise en trois types : méthodes physique, chimique et biologique [23-26].

II.2 Méthodes physiques :

Les traitements physiques sont appliqués pour une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction de réactif chimique.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre [27] et on a :

II.2.1 Procédés de filtration membranaires :

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert (une différence de pression de part et d'autre de la membrane, une différence de potentiel électrique ou une différence déconcentration), va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

On distingue quatre types de membranes utilisées pour le traitement des eaux usées: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).Leurs actions se différencient par la taille des pores de la membrane qui est de l'ordre de

0.1 à10 µm pour la microfiltration, 10 nm à 1 µm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense [28].

Ces techniques de filtration sont utilisées pour récupérer et réutiliser une eau. Pour le choix du type de la membrane, il est nécessaire de connaitre le contenu et la température des eaux usées textiles. Dans l'industrie textile, l'application des membranes offre un potentiel intéressant pour le recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des adjuvants utilisés lors de la teinture qui diminuent simultanément la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur des effluents textiles [29].

Mais les membranes présentent aussi des inconvénients importants tels que le coût de l'investissement initial, le colmatage de la membrane et la production d'autres déchets contenant des colorants insolubles dans l'eau, par exemple, le colorant indigo et l'amidon qui nécessitent un traitement supplémentaire [30].

II.2.2 Procédé d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système [31].

- ✓ **Adsorption sur charbon actif :**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [32].

Toutefois, cette technique présente l'inconvénient du fait que la pollution déplace de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures et onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [33].

II.3.Traitement physico-chimique :

Les processus physicochimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre lepiégeage des métaux lourds ou colorants sont les suivants :

II.3.1.Procédé de coagulation-floculation :

II.3.1.1.La coagulation :

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : coagulant [34].

Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au : sulfate d'aluminium Al2(SO4)3, nH2O, polychlorure d'aluminium AlnOHmCl3n-m, chlorure ferrique FeCl3, sulfate de fer FeSO4, nH2O et sulfate ferrique Fe2(SO4)3. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude NaAlO2 , la chaux CAO, Ca(OH)2 pour attaquer la structure des matières à précipiter et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs précédents [35].

II.3.1.2.La floculation :

C'est l'agrégation des particules déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres. Elle conduit à la formation des flocons ou flocs, capables d'être retenus dans une phase ultérieure (du traitement de l'eau). On peut distinguer les floculants par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique), parmi les floculants, on peut citer :

- Silice activée : c'est le premier floculant employé ; C'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.
- Autres floculants minéraux : on peut citer, certaines argiles, le blanc de Meudon ou le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin…etc.
- Floculants organiques : certains sont fabriqués à partir de produits naturels, ce sont les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certaines gommes…etc. D'autres floculants sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les polyacrylamides à longue chaîne et à haute masse molaire (2 à $4x10^6$ g.mol-1), et d'autre part, les polyamines qui ont en général des chaînes plus courtes et des masses molaires plus basses ($1x10^6$ g.mol-1).

La séparation solide- liquide du floc formé et de l'eau peut se faire par filtration, par décantation ou flottation [34].

Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation- floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [36].

Récemment, des polymères organiques développés ont été très efficaces en tant que coagulants des colorants même pour les colorants réactifs, avec une faible production de boues. Cependant, la majorité des polymères utilisés pour l'élimination des colorants sont cationiques et peuvent être très toxiques pour la vie aquatique à de faibles concentrations (moins de 1 mg.L-1) [37].

: Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation.

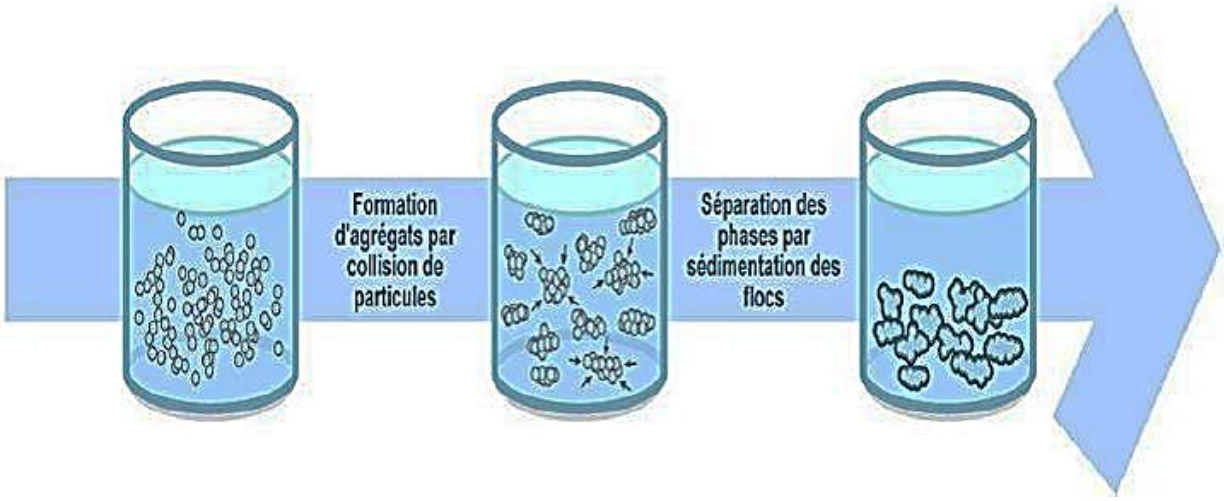


Figure II.1 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation.

II.4.Méthodes 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 [38,39].

On trouve deux types de traitement :

II.4.1. Traitement aérobie : en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement

Demande chimique en oxygène (DCO), demande biochimique en oxygène (DBO) et les produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.… [40].

II.4.2. Traitement anaérobie : À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote, du soufre [41].

II.5.Méthodes électrochimiques :

II.5 .1. Electrocoagulation :

II.5 .1. 1. Définition :

Durant le phénomène de la coagulation, le coagulant est ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par l'oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée [42].

L'électrocoagulation (EC) est une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la flottation [43]. Elle est basée sur le fait que la stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, soit influencée par les charges électriques [44].

Dans l'électrocoagulation, la déstabilisation des colloïdes se fait suite au champ électrique entre les électrodes et l'action des composés coagulants produits par oxydation de l'anode. Ces composés sont chargés électriquement, ils déstabilisent le système colloïdal dans lequel des particules solides sont initialement présentes et forment des flocs de particules qui peuvent être facilement séparables par flottation. La flottation est améliorée par la formation des bulles de gaz durant l'électrolyse du solvant (eau) [45].

II.5 .1. 2 .Théorie de l'électrocoagulation :

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.

- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentent dans le rejet d'eau à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc : le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [42].

II.5.1. 3. Description de la technique d'électrocoagulation :

Dans sa forme la plus simple, un réacteur d'EC est formé d'une anode et d'une cathode.
Quand un courant est appliqué à partir d'une source externe, le matériel anodique subira une oxydation, pendant que la cathode fera l'objet d'une réduction [43].
Les interactions ayant lieu dans un réacteur d'EC (batch mode) sont montrées sur la Figure II.2

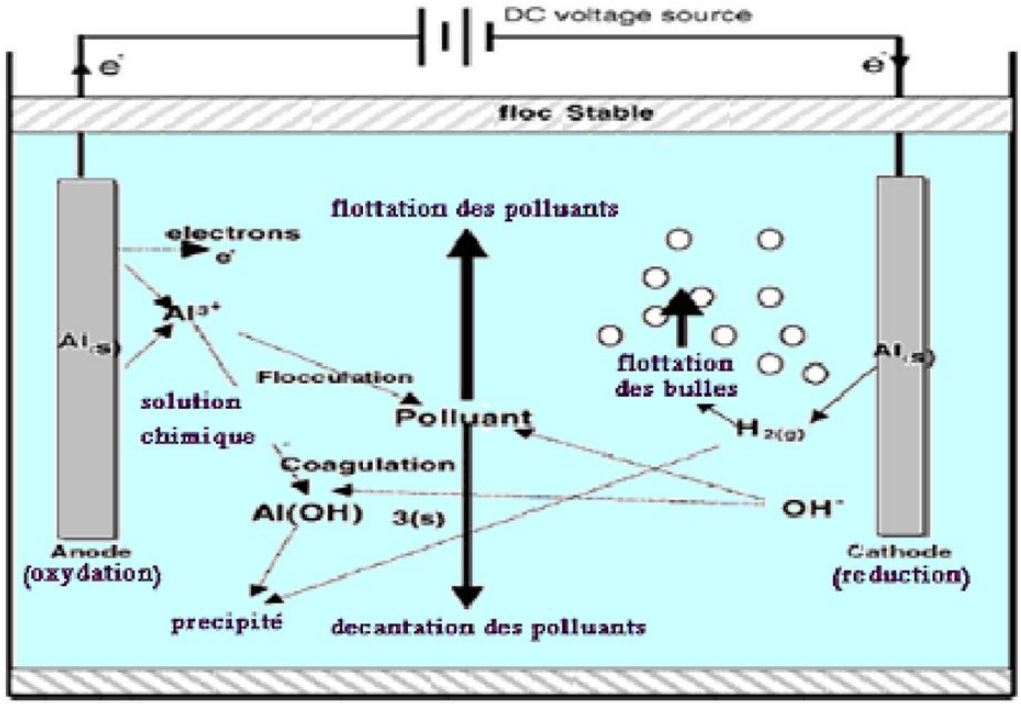


Figure II.2: Schéma du procédé d'électrocoagulation [46].

Les réactions électrochimiques avec un métal M comme anode peuvent être résumées comme suit:

-à l'anode :

$$M\,(s) \longrightarrow M^{n+}\,(aq) + n e^{-} \qquad (II.1)$$

$H_2O((1))$ ⟶ $4H^+$ (aq) + O2 + 4 e- (II.2)

-à la cathode :

Mn+ (aq) + ne^- ⟶ M (s) (II.3)

2H2O (l) + $2e^-$ ⟶ H2 (g) + $2OH^-$ (II.4)

Les gaz produits aux électrodes peuvent entraîner la flottation des matières coagulées [45]. Cependant, une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces [42]. Ceci est rendu possible par utilisation d'électrodes supplémentaires mono-polaires ou bipolaires :

Electrodes mono-polaires :

Les électrodes mono-polaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série ;

- Connexion en parallèle :

La figure II.3 montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle. Cette cellule EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu:

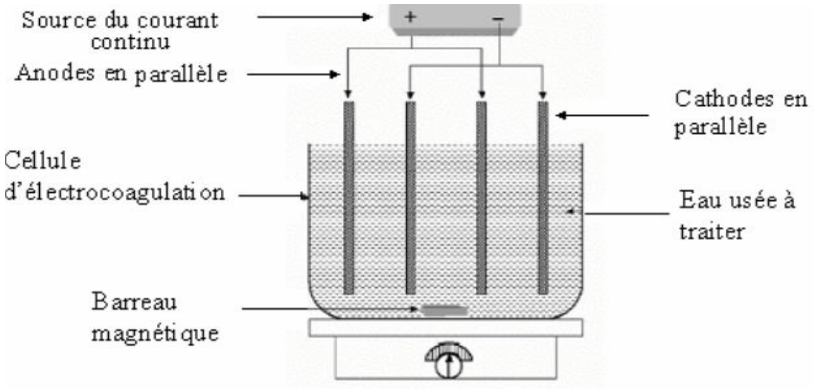


Figure II.3: Connexion en parallèle d'électrodes mono-polaires [47].

Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles ». L'anode sacrificielle abaisse le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode ; les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes [47].

- Connexion en série :

Comme le montre la figure II.4, chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette

disposition de cellules EC avec des électrodes mono-polaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

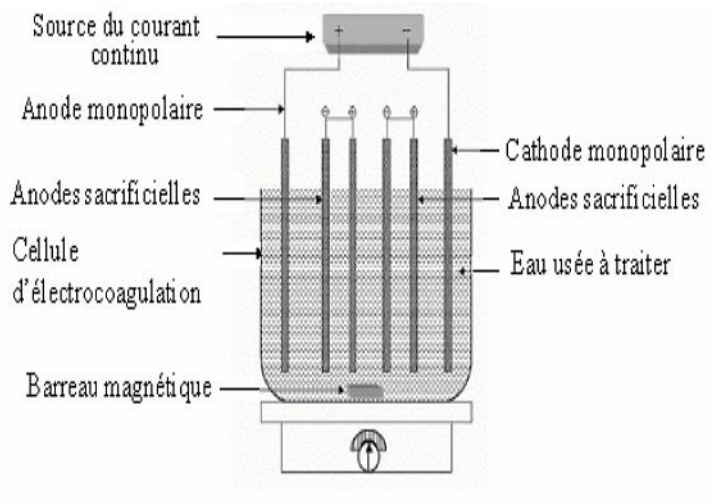


Figure II.4: Connexion en série d'électrodes mono-polaires [47].

Dans un montage en série, pour une intensité de courant, on a besoin d'une différence de potentiel plus élevée car les cellules connectées en série ont une résistance plus élevée. Cependant, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes.

- Electrodes bipolaires :

Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique, comme le montre la figure 4. Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles.

Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires.

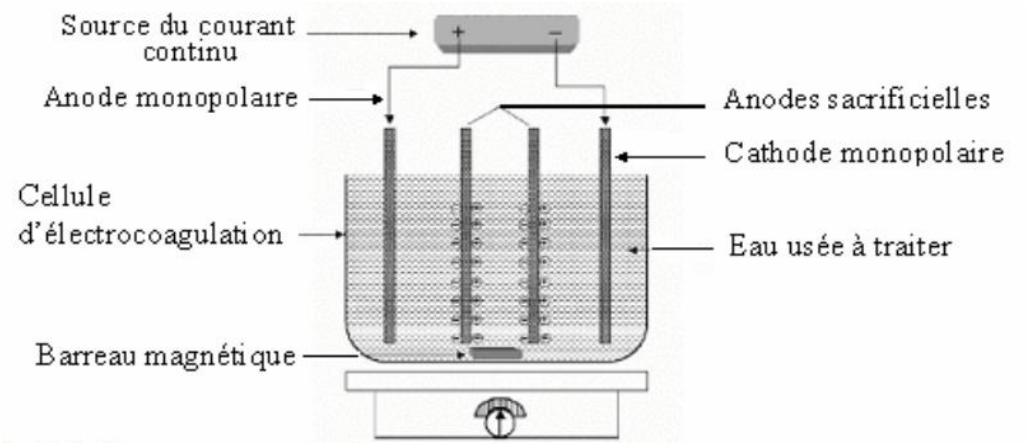


Figure II.5: Connexion des électrodes bipolaires [47].

II.5 .1. 4 .Avantages de l'électrocoagulation :

- ✓ Elle nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile.
- ✓ L'eau traitée par EC a des propriétés appréciables : l'eau a un goût acceptable, elle est claire, incolore et inodore.
- ✓ Les flocs formés par EC sont similaires aux flocs chimiques, sauf que les flocs EC ont tendance à être plus grands, qu'ils contiennent moins d'eau liée, sont résistants aux acides et plus stables, et peuvent être ainsi séparés plus rapidement par filtration [42].
- ✓ Comparée à la coagulation- floculation traditionnelle, l'EC a en théorie l'avantage d'éliminer les particules colloïdales les plus petites : les particules chargées les plus petites ont une plus grande probabilité d'être coagulées à cause du champ électrique qui les met en mouvement.
- ✓ Une pollution secondaire peut être causée par les substances chimiques ajoutées à grandes concentrations quand la coagulation chimique est appliquée pour traiter les effluents textiles. L'addition excessive des coagulants peut être évitée dans le cas de l'EC car la génération des coagulants se fait par électro oxydation de l'anode sacrificielle [48].
- ✓ La technique EC peut être utilisée facilement en milieu rural où l'électricité pourrait ne pas être disponible, puisqu'un panneau solaire relié à l'unité peut suffire pour mener à bien le procédé d'EC [42].

II.5 .1. 5 .Inconvénients de l'électrocoagulation :

- ✓ Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par suite de leur oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.

- ✓ L'utilisation de l'électricité peut revenir chère en certains lieux.
- ✓ Il peut se former un film imperméable d'oxyde sur la cathode, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'EC.
- ✓ La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée [42].

II.5.1. 6. Utilisation de l'électrocoagulation :

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses :

Mameri et al [49], ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du Sud Algérien par électrocoagulation bipolaire en utilisant des électrodes en aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de 6,0 à moins de 0,8 mg.L-1 enregistrant ainsi un taux d'abattement de l'ordre de 90%.

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates [44] et des phosphates [50] retrouvés dans les eaux de surfaces et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation.

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg.L-1, une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg.L-1…etc. a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium[51].

On a utilisé le procédé d'EC pour le traitement de solutions colorées par différentes substances telles que le bleu de méthylène et la jaune éosine [52]…etc.

Des chercheurs thaïlandais ont isolé des produits naturels à partir des plantes par EC ; celle-ci leur a donné des résultats meilleurs que les méthodes classiques telles que, l'extraction par solvants ou chromatographies, où des solvants organiques toxiques doivent être utilisés en grandes quantités et qui finissent éventuellement comme problématique environnementale [53,54] ont traité par EC des rejets d'usine de pomme de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, amidon, protéines, vitamines, pectines et sucres qui sont responsables de grande DCO, DBO et matières en suspension.

Les résultats obtenus suite à l'élimination de la lignine et du phénol des effluents de papeteries par EC ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents [55].

L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsables de couleur sombre, phytotoxicité…etc., ont été polymérisés [56].

Suite à cette étude bibliographique, il s'avère que l'application de l'électrocoagulation a connu des domaines très divers, contribuant à l'élimination de plusieurs composés d'origines différentes mais qui s'unissent par leurs impacts négatifs sur l'environnement.

II.5 .2. Electro-flottation :

L'électro-flottation est une technique de séparation solide/liquide basé sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide .Entrainant avec elles des particules en suspension. Ce procédé constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Il se distingue par son mécanisme de formation des bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées.

L'EF à l'avantage de généré des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous. Ce qui améliore l'efficacité du procédé. Plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électro-flottation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

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

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

A l'anode : Oxydation

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \qquad \text{(II-5)}$$

A la cathode: réduction

$$4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2O + 4OH^- \qquad \text{(II-6)}$$

Réaction totale:

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 \quad \text{(II-7)}$$

A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont Formées. Le processus physique et le détachement. Les bulles se forment à la surface des électrodes àpartir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles les liants à l'électrode.

Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles.

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales. L'efficacité de l'électro flottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont généré pendant l'électrolyse de l'eau [57].

II.6. Procédés chimiques :

L'oxydation est le traitement chimique, généralement, la plus utilisée comme procédé de décoloration. L'oxydation chimique est assurée par procédé d'oxydation simple ou bien par des techniques d'oxydation avancées.

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

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

II.6.1.Les procédés classiques d'oxydation chimique:

Sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2: représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme;

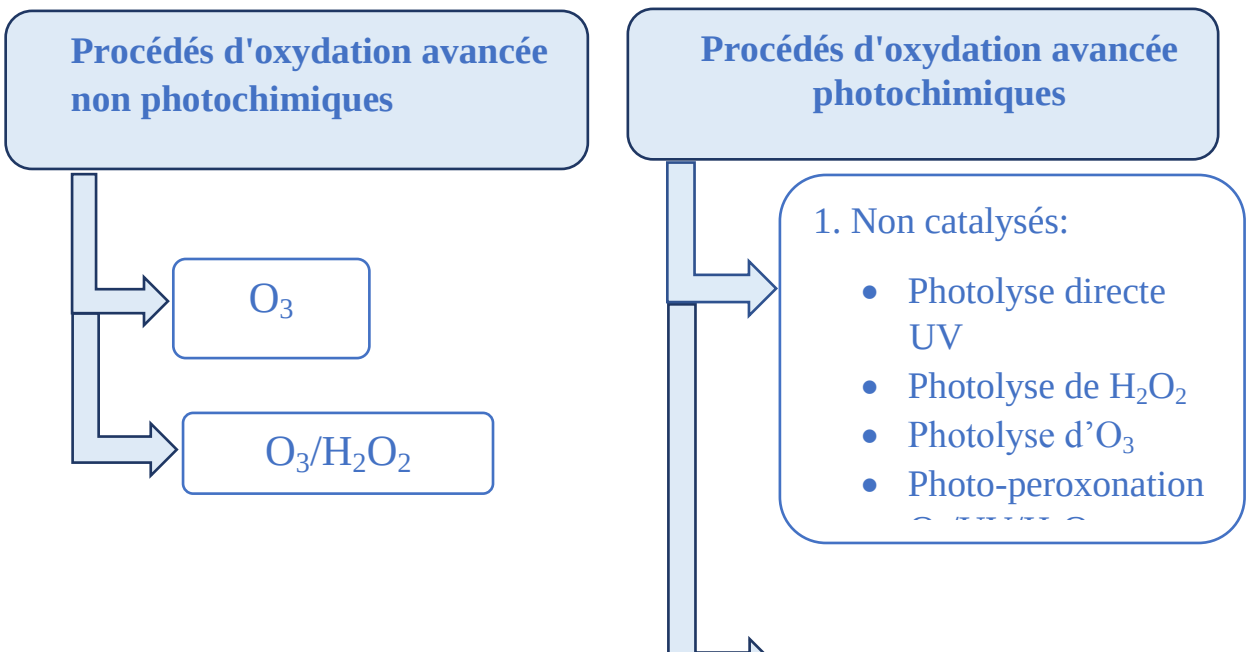
- O_2: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H_2O_2: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O_3: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

II.6.2.Le procédé d'oxydation avancé (Advanced Oxydation Processes) :

Ils sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2, H_2Oet acides minéraux correspondants. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaire qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

Les procédés d'oxydation avancée envisagés sont nombreux. De façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles.

Les principaux systèmes sont présentés sur la figure II.6.



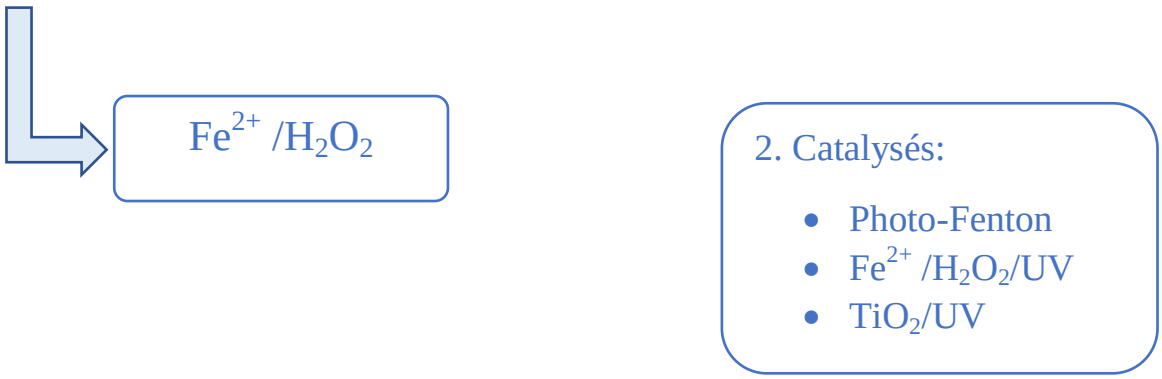


Figure II.6 : Principaux processus d'oxydation avancés (POA).

II.6.2.1.Le radical hydroxyle :

- **Réactivité des radicaux HO• :**

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle, conduisant à la formation de radicaux organiques R•. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO2. Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants ; un pouvoir oxydant très élevé (E°(•OH/H2O) =2,8 V/NHE) leur confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques et organométalliques[58].

- **Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles :**

Le radical OH° peut conduire à la destruction des polluants organiques, essentiellement, par mécanismes différents [59]:arrachement d'un atome d'hydrogène, transfert d'électron-sur une double liaison éthylénique ou aromatique, addition La vitesse de l'étape initiale d'amorçage (correspondant à une réaction entre les radicaux •OH et le substrat S) donnée par une loi cinétique du deuxième ordre [60].

$$OH + S \rightarrow \text{produits} \qquad \text{(II-8)}$$

$$-d[OH\bullet]/dt = k_s [C] [OH\bullet] \qquad \text{(II-9)}$$

Tableau II.1 : Mode d'action du radical OH• sur les composés organiques et minéraux, étapes initiales.

Mode de réaction	Exemple	k (M-1s-1) [61]

Arrachement d'atome d'hydrogène	$RH + \bullet OH \rightarrow R. + H_2O$ (II-10) $C = C + \bullet OH \rightarrow C = C$(II-11)	107-109 109-1010
Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques)	$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^+$(II-12)	7,5.109
Transfert d'électron	$CO_3^- + \bullet OH^- \rightarrow CO_3^{-3} + OH^-$(II-13)	3,9.108

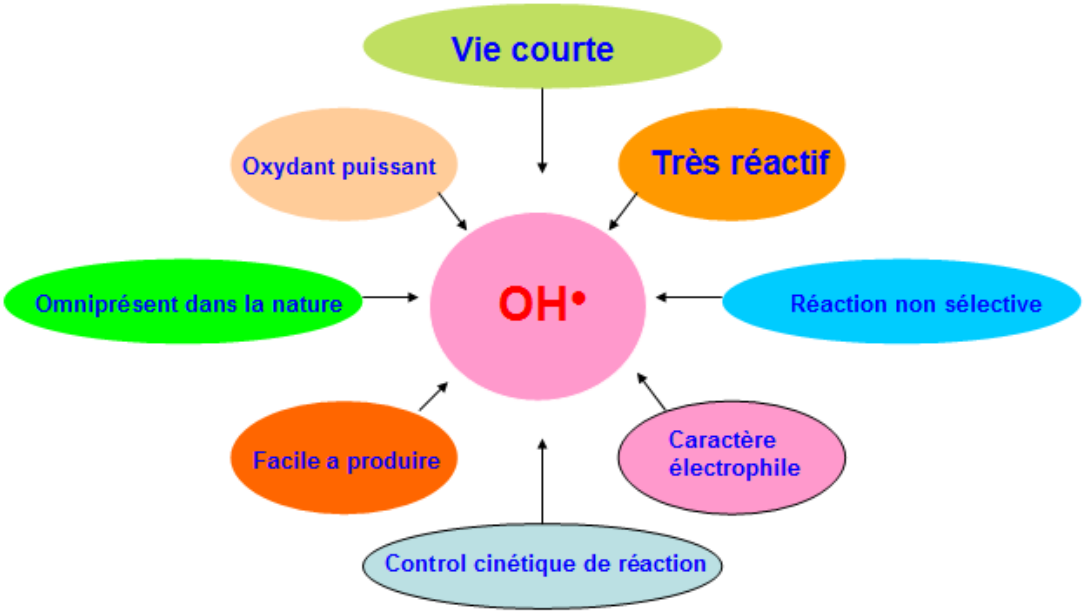


Figure II.7: Caractéristiques du radical OH• [62].

II.6.2.2. Procédé d'ozonation :

II.6.2.2.1.L'ozonation simple (O_3) :

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante [63,64] :

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \qquad \text{(II-14)}$$

L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes:

1. une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,

2. une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [65,66]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [67].

- **Peroxonation (O_3/H_2O_2) :**

Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO2°, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition d'O3 en présence de H2O2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation II-2. Pour cette raison, le couplage O3/H2O2, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux [68].

$$O3 + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + HO_2\bullet + O_2 \qquad \text{(II-15)}$$

II.6.2.3.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) :

La réaction classique des ions ferreux (Fe2+), avec le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide, est donc connue sous la réaction FENTON. Le mécanisme d'action proposé est donné par l'équation suivante [69 ,70] :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH\bullet \qquad \text{(II-16)}$$

Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:

$$Fe\ 3+ + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \qquad \text{(II-17)}$$

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [71] ont observé qu'en présence d'un excès de H2O2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique

formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:

$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$ (II-18)

$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH\bullet + H_2O$ (II-19)

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. Nous pouvant donc estimer que, généralement, une minéralisation partielle est obtenue dans le procédé FENTON à cause de la complexation des intermédiaires formés avec Fe (III) et des autres réactions.

II.6.2.4. Electro-Fenton :

De nombreuses méthodes d'oxydation indirectes (électro-oxydation) favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matières organiques.

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène(réactions II.8). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction (réaction II.9) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$ (II.8)

$Fe^{3+} + e^- \qquad Fe^{2+}$ (II.9)

La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure, graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO2, le diamant dopé au bore peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode. Les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour

le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang et al. [60] ont montré que l'électro génération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm et al. [59] estiment que la porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode. Le feutre de carbone offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité. Il présente une surface spécifique de 0,7 m^2 cm^{-2}.

Au niveau de l'anode (une feuille de platine par exemple) se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (réaction II.10) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \text{(II.10)}$$

Brillas et al. [61] ont montré que les électrodes à diffusion d'oxygène (cathodes) peuvent également être utilisées pour réduire l'O_2 en H_2O_2 en milieu acide.

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur, température), le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majoritaires :

- **Influence de la nature du catalyseur :** Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Chen et al. [62] ont étudié l'efficacité des systèmes Fe/H_2O_2, Co/H_2O_2 et Cu/H_2O_2 sur la minéralisation du bromopyrogallol et sur des effluents de l'industrie du textile. Cette étude a montré que le fer, pris individuellement, se révèle le meilleur catalyseur. En outre, Gallard et al. [63] ont montré que la vitesse de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu^{2+} qu'en présence de Fe^{3+} seul et que l'addition de Cu^{2+} augmente l'efficacité du système Fe^{3+}/H_2O_2. Par ailleurs, Guivarch [23] a montré que la dégradation du malachite green est plus rapide et efficace en utilisant comme catalyseur le fer, que l'argent ou le cuivre. D'après Bandara et al. [94], la catalyse dépend essentiellement des énergies d'hydratation, de la taille des ions solvatés et de la stéréo-isomérie des catalyseurs.

- **Influence de l'intensité du courant :**

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques.

L'accélération de la dégradation associée à l'augmentation du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe2+, soit une production plus importante en radicaux HO•.

Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution. Boye et al. Suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs de courant sur de courtes durées pour minéraliser le 2, 4,5-T par le procédé électro-Fenton. L'élévation du courant électrique accélère la cinétique de minéralisation mais également l'augmentation de la quantité de charge électrique consommée. Elle favorise aussi le dégagement du dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux.

- **Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants:**

•La production *in situ* et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en Fe2+ est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électro génération catalytique de celui-ci; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton;

•L'opérationnalité optimale à température ambiante et pression atmosphérique;

•Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique;

• La quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

- Un des inconvénients du procédé électro-Fenton est que, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

Un des inconvénients du procédé électro-Fenton est que, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution. [58-65]

II.6.4. Procédés d'oxydation avancée photochimiques :

II.6.4.1.Procédés d'oxydation avancée non catalysés:

- **Photolyse directe UV :**

Elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe UV (Figure II.5).

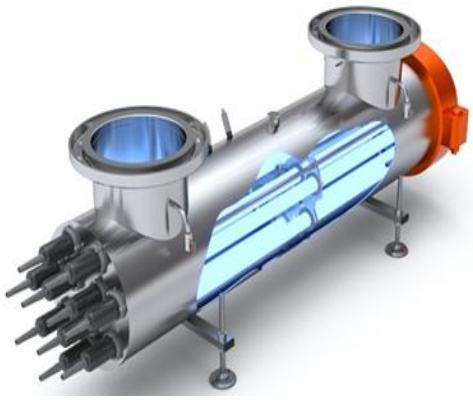


Figure II.8.BIO-UV Gamme RW (Basse Pression). Réacteur UV pour la désinfection des eaux usées municipales ou industrielles.

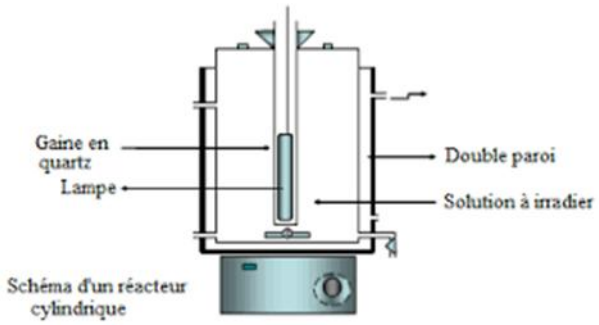


Figure II.9 : Schéma du réacteur cylindrique.

- **Photolyse d'O3 :**

L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induit par la lumière UV et d'autre part, en phase gazeuse la production ultérieure des radicaux hydroxyles HO° Par la réaction de l'oxygène moléculaire O avec l'eau ou en phase liquide la formation de peroxyde d'hydrogène [73,74] :

$O_3 + H_2O + h\upsilon \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (II-20)

Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H2O2, soit par photolyse de H_2O_2 ; va pouvoir réagir sur l'ozone pour former des radicaux hydroxyles :

$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow$ 2HO• + $3O_2$ (II-21)

H_2O_2 + hυ → 2HO• (II-22)

- **Photo-peroxonation (O_3/UV/H_2O_2):**

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. Concernant le traitement des colorants de textile.

II.6.4.2.Procédés d'oxydation avancée catalysés:

- **Photo-Fenton Fe^{2+}/H_2O_2/UV:**

Le procédé Photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe2+ (catalyseurs) couplée à l'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH. Par réaction de Fenton d'une part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2absorbe peu ces radiations. Les radicaux OH peuvent être formés suivants différentes voies réactionnelle.

$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$ + OH• II-23

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}$ + HO• + H^+ II-24

H_2O_2 + hυ → 2HO• II-25

L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment en ions Fe3+ et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe2+ et/ou H2O2 présents dans le mélange réactionnel [75].

- **Photocatalyse hétérogène avec TiO2 :**

Le principe de la photocatalyse hétérogène TiO2/UV repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur (particule de dioxyde de titane par la lumière UV a des longueurs d'ondes inférieures à 400nm à la surface du catalyseur. Un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence et un site de réduction (éléctron é) au niveau de la bande de conduction.

TiO_2+ hυ → TiO_2(e−CB ,h+ VB) II-26

Les indices BC et BV symbolisent la bande de conduction et la bande de valence, respectivement. Le semi-conducteur acquiert alors le pouvoir d'échanger des électrons et des trous positifs avec le milieu. Trois types de transfert d'électrons ont lieu, les deux premiers impliquant une réaction avec des donneurs d'électrons et le dernier impliquant une réaction avec des accepteurs d'électrons.

- Entre une lacune de semi-conducteur et une molécule d'eau ou un ion hydroxyde :

$TiO_2(H^+)$ + H2O ads TiO_2+ OH• ads II-27

(Oxydation d'un donneur d'électron)

- Entre la lacune du semi-conducteur et une molécule organique adsorbée :

TiO_2 (H^+) + RH ads TiO_2 + RH• ads + H^+ II-28

- Entre l'électron libère et une molécule d'oxygène adsorbée :

TiO_2 (é) +O_2ads TiO_2+ O_2 ads II-29

(Réduction d'un accepteur d'électron)

Une fois formé, les intermédiaires, principalement les radicaux hydroxyles, réagissent avec le colorant suivant les différents modes d'action [76,77]:

Colorants + hv colorant II-30

Colorant + TiO_2

colorant+ + é(TiO_2) II-31

II.6.5. Comparaison des POA :

Tableau II.2: Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [78].

Technique	Avantage	Inconvénient
O_3/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 OH°. ➢ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. ➢ Faible pénétration des UV dans l'eau trouble. ➢ Sous-produits d'oxydation inconnus. ➢ Minéralisation incomplète.
Procédé Fenton	• Oxydant puissant. • Décoloration rapide de la solution • Minéralisation des colorants organiques.	• Nécessite apport constant en H2O2. • Régénération du catalyseur limitée.
H_2O_2/Fe^{3+} /UV	• Source directe de radicaux hydroxyles. • Activation par UV et/ou sel de fer (II/III). • Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.	• Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. • Nécessite d'ajout de réactif chimique. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. • Coefficient d'absorption H2O2 faible • Eaux usées troubles posant des problèmes. • Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	• Installation simple. • Dégradation efficace des organiques.	• Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible • Limitation par le transfert de masse. • Récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction • Colmatage des filtres • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée • Eaux usées troubles posant des problèmes.

II.7.Conclusion :

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules et d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

Les POA et grâce à la production d'oxydants puissants (radicaux hydroxyle) sont capables de traiter les molécules de colorants, par destruction des groupes chromophores et par réduction du taux de matière organique non biodégradable. A l'instant, aucun procédé idéal adapté à la dégradation de tout type de molécule organique, n'existe. Le choix dépend du composé cible, de l'efficacité du procédé, de sa simplicité, son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales [81,82].

CHAPITRE III
ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Etude expérimentale

Les réactifs utilisés, les modes opératoires ainsi que la méthode d'analyse utilisée et l'ensemble des expériences effectuées ont été détaillés dans ce chapitre.

III.1.But :

L'Objectif de cette étude est l'élimination d'un colorant « Bleu de Coomassie» contenant dans les eaux usées par deux méthodes l'électrocoagulation et l'électro -fenton et optimiser les paramètres influençant le rendement du traitement à s'avoir: la concentration du colorant, le pH de la solution, le temps, la quantité de H_2O_2 ajoutée et l'intensité du courant électrique.

III.2.Matériels et méthodes :

III.2.1.Réactifs et produits utilisés :

- **Réactifs chimiques :** Ils sont représentés dans le tableau (III.1):

Tableau III.1 : Les réactifs chimiques utilisés pendant l'étude expérimentale.

Réactifs	Formule brute	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	99
Acide sulfurique	H_2SO_4	96
L'eau oxygénée	H_2O_2	34.5-36.5
Chlorure de sodium	NaCl	99.5

III.2.2.Matériels :

- Spectrophotomètre UV-visible :



Figure III.1. Spectrophotomètre UV-visible

- pH mètre :



Figure III.2 : pH mètre

- Balance électronique.
- Agitateur
- Générateur du courant et multimètre
- Les verreries **:** béchers, fiole jaugée(8), pipettes graduées (1ml ,50ml, 5ml), entonnoir.

III .3.Colorant étudié:

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

Tableau III.2 : propriété physico-chimiques du Bleu de coomassie.

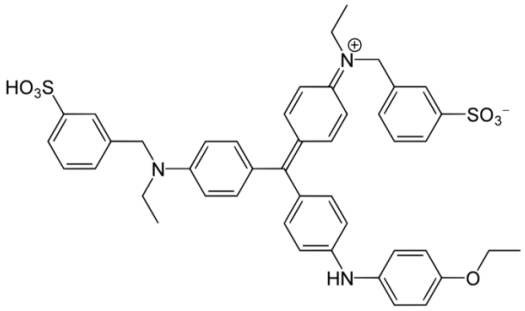
Dénomination	Bleu de coomassie ou brillant bleu R250
Famille	Colorant acide
Formule moléculaire	$C_{47}\ H_{48}\ N_3\ NaO_7S_2$
Structure	
Masse molaire (g /mol)	856.03
λ max	586
Ph	7.41
Abréviations	BC



Figure III.3. Poudre de Bleu de coomassie .

III.4.Préparation des solutions du BC :

La solution mère de concentration 1g/l a été préparée en utilisant 0.05g de colorant (BC) dans 50 ml d'eau distillé. La solution mère du B.C de concentration 30 mg/l a été préparée en mettant les cristaux (0.015 g) dans un 500ml d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du B.C au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.



Figure III.4. La solution du BC.

III.5.Techniques d'analyses et de caractérisation :

III.5.1.La spectrophotométrie (UV/Visible) :

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

Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmisses sont alors caractéristiques du milieu. La figure (III.3) présente le spectrophotomètre utilisé pour la lecture des absorbances.

III.5.2.Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible :

La technique la plus utilisée pour La détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert.

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse quantitative qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$A = \log I / I0 = \varepsilon \, l \, C$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l: épaisseur de la cuve.

III.6.Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. Une gamme de concentration est choisie entre 1 et 25mg/l. Les mesures de l'absorbance à 586 nm, nous permettent de tracer la variation de la concentration en fonction de l'absorbance (figure III.5). Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration du colorant dans les différents échantillons. Les valeurs d'absorbance sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration.

C (mg/l)	0	1	10	12.5	15	17	20	25
Absorbance	0	0.055	0.314	0.416	0.4609	0.597	0.645	0.877

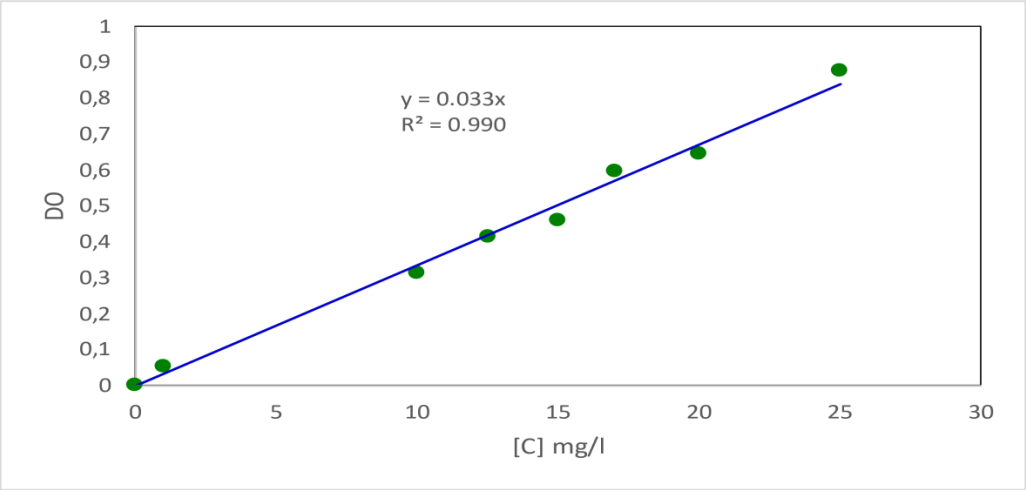


Figure III.5.Courbe d'étalonnage du BC à λ=586 nm.

III.7.Protocole Expérimentale :

III.7.1.Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé dans cette étude est constitué d'une paire d'électrodes de fer séparée d'une distance de 1 cm (Figure III.7). Les électrodes ont été reliées à un générateur de courant, fonctionnant avec une intensité de courant de 0.48 à 1.92 A. et des temps de traitement de (15-35 min). Le traitement des échantillons par électrocoagulation a été effectué sur un système de type discontinu à des valeurs différentes de pH (3 à 10) et le traitement des échantillons par électro-fenton a été effectué sur un système de type discontinu à des valeurs de pH entre 3 et 5. Les intervalles des facteurs de processus ont été déduits d'après des expériences préliminaires et des travaux antérieurs. Le pH est ajusté par addition des solutions de H_2SO_4 (4mol/l) ou NaOH (4mol/l). Après EC ou bien EF, La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible pour déterminer le taux de réduction du bleu coomassie.

Le dispositif a été monté au laboratoire, et il est schématisé sur la figure III.6 :

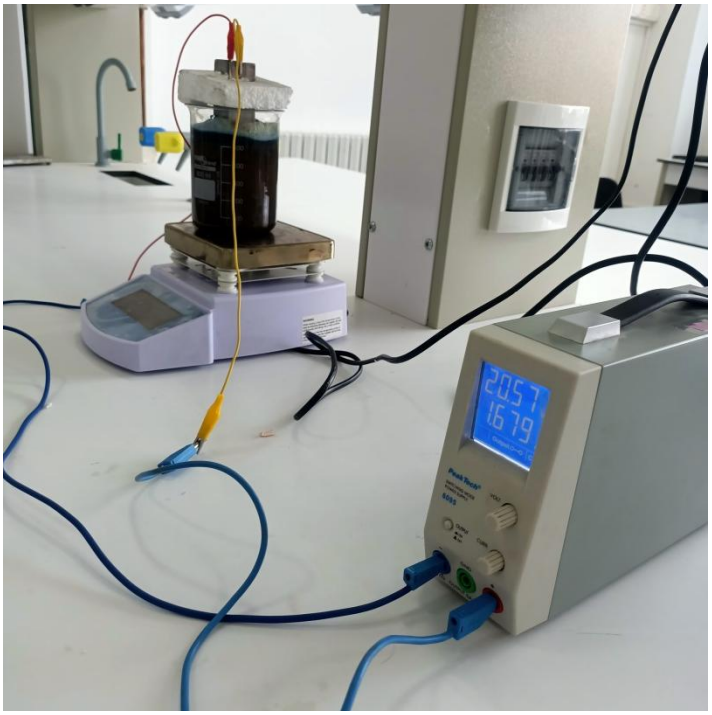


Figure III.6: Dispositif expérimental du procédé d'électrocoagulation et d'électro-fenton

III.7.2.Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$$T(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100 \qquad \text{(III.1)}$$

Avec : T : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l

III.8. Planification expérimentale:

III.8.1. Principe :

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

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

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

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

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

- ✓ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- ✓ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

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

- Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie : définitions des objectifs et critères,
- définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- construction du plan d'expériences,
- expérimentation,
- analyse des résultats,
- conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- validation des résultats,
- conclusion de l'étude

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

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure III. 7). 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 α est 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.

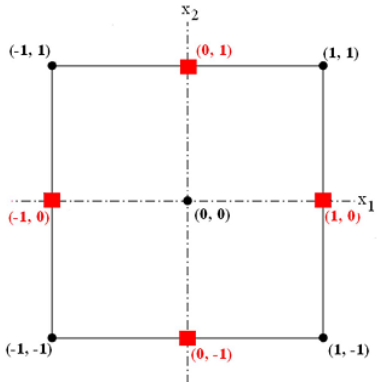


Figure III.7: points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le tableau III.4.

Tableau III.4 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs

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

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

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

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

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

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

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

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

L'ajustement du modèle et les simulations graphiques ont été obtenus en utilisant le logiciel Modde-6 (Umetrics). [95]

III.9. Dégradation du BC en milieux aqueux par procédé électro-fenton :

La dégradation de la matière organique par électro fenton a été réalisée dans un bécher de 500 ml rempli par les solutions du BC à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 30mg/l. Le pH entre 3 et 5 est ajusté par addition des solutions de NaOH (4mol/l) et de H_2SO_4. (4mol/l) La quantité requise peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant 15-35 min. La solution est laissée ensuite se décanter (figure III.9) et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible.

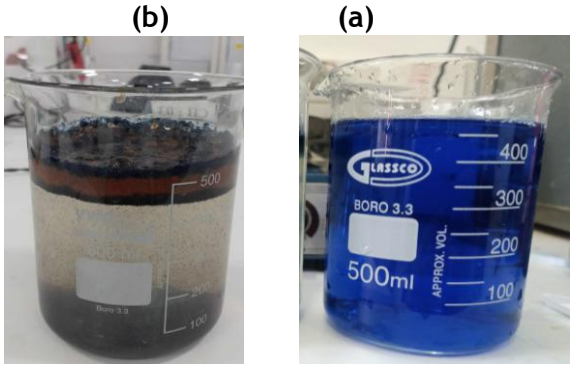


Figure III.8 : Procédé d'électro-fenton, (a) Avant et (b) Après le traitement

Tableau III.5: Les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé électro-fenton

Facteur	Signification	Domaine	Unité
X1	Ph	3-5	-
X2	Concentration de H_2O_2	0,02575-0,1535	mol/l
X3	Intensité du courant I	0.48-1.92	A
X4	Temps de traitement	15-35	Min

III.10.Résultatset discussion :

II.10.1. Analyse de la conception d'expériences

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

Tableau III.6: Les données expérimentales établies pour la conception CCF

pH	I	H_2O_2	Temps	R (EXP)	R (RSM)
3	0,48	0,02575	15	92,53	92,58
5	0,48	0,02575	15	93,03	92,9309
3	1,92	0,02575	15	92,73	92,7076
5	1,92	0,02575	15	92,73	92,7204
3	0,48	0,1535	15	92,83	92,8548
5	0,48	0,1535	15	92,33	92,1835
3	1,92	0,1535	15	93,03	93,0202
5	1,92	0,1535	15	91,93	92,011
3	0,48	0,02575	35	92,13	92,0737

5	0,48	0,02575	35	92,33	92,3302
3	1,92	0,02575	35	92,73	92,8668
5	0,48	0,1535	35	92,13	92,1772
3	1,92	0,1535	35	93,65	93,7738
5	1,92	0,1535	35	92,73	92,6703
3	1,2	0,089625	25	94,04	93,7926
5	1,2	0,089625	25	93,23	93,4163
4	0,48	0,089625	25	93,33	93,5093
4	1,92	0,089625	25	94,06	93,8196
4	1,2	0,1535	25	93,13	93,0689
4	1,2	0,089625	15	92,73	92,8612
4	1,2	0,089625	35	93,13	92,9377
4	1,2	0,089625	25	93,66	93,511
4	1,2	0,089625	25	93,46	93,511
4	1,2	0,089625	25	93,23	93,511

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

$$Y = 93{,}511 - 0{,}188189X_1 + 0{,}155143X_2 + 0{,}0399095X_3 + 0{,}038239X_4 + 0{,}0934102X_1^2 + 0{,}153422X_2^2 - 0{,}482005X_3^2 - 0{,}611588X_4^2 - 0{,}0844915X_1X_2 - 0{,}255516X_1X_3 - 0{,}0235902X_1X_4 + 0{,}00948846X_2X_3 + 0{,}166407X_2X_4 + 0{,}148587X_3X_4 \quad \text{(III.4)}$$

L'analyse globale du modèle consiste à déterminer la valeur de coefficient de détermination (R^2). Les résultats obtenus ont montrés un très bon R^2 (R^2= 0,943) (Tableau III.6), ce quiindique que 94,3 % de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 5,7 % de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,855) a également été satisfaisante, ce qui confirmel'importance du modèle. Ces valeurs confirment que l'équation du modèle est très fiable. Cela indique également que les termes du modèle sont assez significatifs. Le modèle est également reproductible; la valeur de reproductibilité est de 0.860626.

Tableau III.7 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

R	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Totale	24	207368	8640,33			
Constante	1	207360	207360			
Totale Corrigée	23	7,64063	0,332201			0,576369
Régression	14	7,20843	0,514888	10,7219	**0,001**	0,717557
Résiduelle	9	0,432199	0,0480221			0,219139
Manque d'ajustement	7	0,339595	0,0485136	1,04777	**0,570**	0,220258
Erreur pure	2	0,0926033	0,0463017			0,215178
N = 24	Q^2 =	0,638	Cond. no. =	8,4636		
DF = 9	R^2 =	0,943	Y-miss =	0		
	$R^2_{Adj.}$ =	0,855	RSD =	0,2191		

La courbe représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure III.10) montre que le modèle polynomiale de deuxième ordre corrèle très bien les résultats expérimentaux. Afin de tester la validité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la pertinence du modèle. Les résultats de variance pour le modèle quadratique résument l'analyse de réponse et montrent les termes significatifs du modèle. Le tableau III-6 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de réduction du colorant

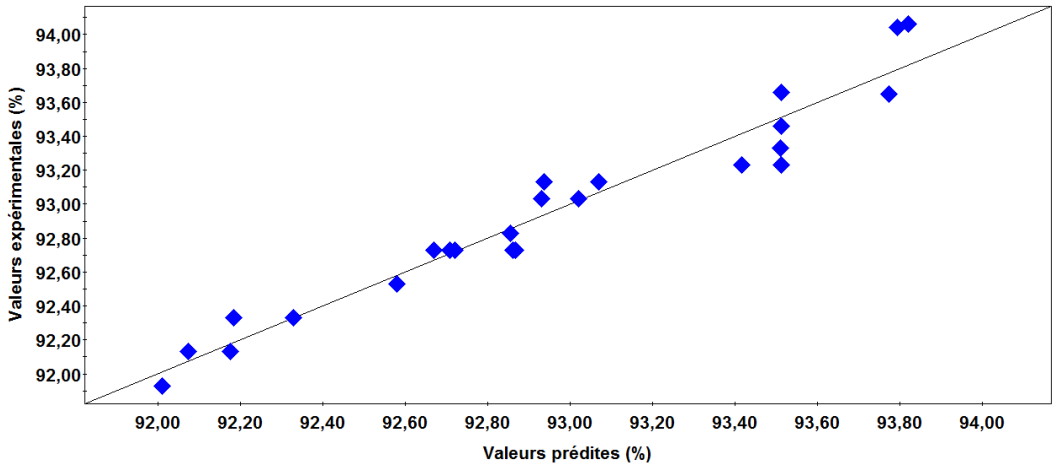


Figure III.9 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs Prédites

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau III-7).Une petite valeur de p indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses.

Tableau III.8 : Coefficients estimés pour le procédé électro-fenton aux unités codées

R	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int()
Constant	93,511	0,0868463	2,6173e-024	0,196462
pH	-0,188189	0,0610702	0,0131079	0,138152
I	0,155143	0,0610702	0,0316896	0,138152
H_2O_2	0,0399095	0,065439	0,557028	0,148035
Temps	0,038239	0,058543	0,529971	0,132435
pH*pH	0,0934102	0,144816	0,535006	0,3276
I*I	0,153422	0,144816	0,31701	0,3276
H_2O_2*H_2O_2	-0,482005	0,177153	0,0235752	0,400751
Temps*Temps	-0,611588	0,144816	0,00222888	0,3276
pH*I	-0,0844915	0,0629484	0,212394	0,1424
pH*H_2O_2	-0,255516	0,0629484	0,00284566	0,1424
pH*Temps	-0,0235902	0,0659173	0,728686	0,149117
I*H2O2	0,00948846	0,0629483	0,88351	0,1424
I*Temps	0,166407	0,0659173	0,0325284	0,149117
H_2O_2*Temps	0,148587	0,0659173	0,0506589	0,149117

III.10.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC :

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. Les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur le taux de dégradation de colorant sont représentés sur la figure III.12.Ces effets représentent les coefficients dans le modèle de surface de réponse (Eq.III.4).

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

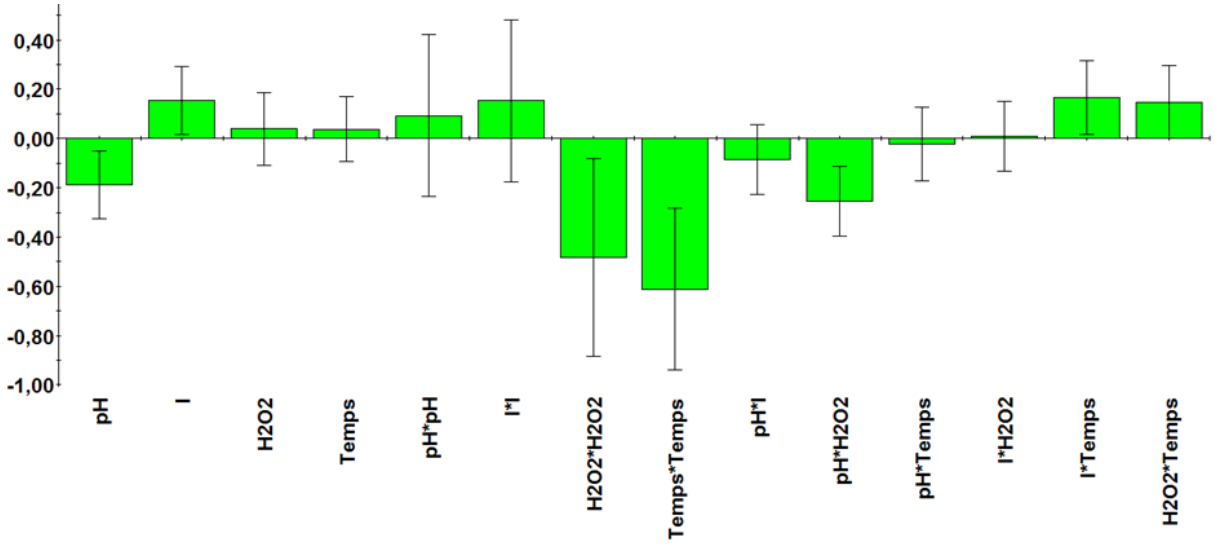


Figure III.10 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC

Il a été trouvé quela concentration de H_2O_2 (X_2) l'intensité du courant I (X_3) et le temps de réaction(X_4) ont un effet positif sur le taux de réduction du colorant. Une augmentation en concentration de H_2O_2 et en temps de réaction résulte en une augmentation en taux d'élimination de colorant. Par contre, le pH est un effet négatif. Il a été observé que les termes d'interaction I*H_2O_2, H_2O_2*Temps et I*H_2O_2 ont un effet positif sur le rendement de réduction. Par contre les termes d'interaction pH*I, pH*H_2O_2, pH*Temps ont un effet négatif. Les termes de second ordre pH*pH et I*I ont un effet positif sur le taux de dégradation. Tandis que, les termes de second ordre H_2O_2*H_2O_2 et Temps*Temps ont un effet négatif.

Tableau III.9 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC

R	Effet	Conf. int()
Temps*Temps	-1,22318	0,6552
H_2O_2*H_2O_2	-0,96401	0,801501
pH*H_2O_2	-0,511031	0,284801
pH	-0,376377	0,276303
I*Temps	0,332814	0,298233
I	0,310286	0,276303
I*I	0,306844	0,6552
H_2O_2*Temps	0,297174	0,298233
pH*pH	0,18682	0,6552

pH*I	-0,168983	0,284801
H_2O_2	0,0798191	0,296069
Temps	0,0764781	0,264869
pH*Temps	-0,0471803	0,298233
I*H_2O_2	0,0189769	0,284801

III.10.3. Etude des interactions entre facteurs :

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure III.12, III.13 III.14 III.15, III.16 et III.17). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse en deux dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe. Ces tracés peuvent être utiles pour comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

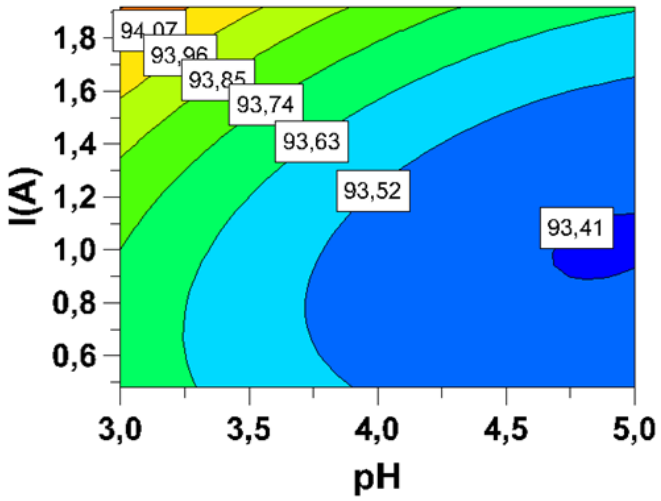


Figure III. 11: Effet du pH et de l'intensité du curant I(A) sur le taux de réduction du BC.

La Figure III.11 montre l'effet du pH et de I(A) sur le taux de dégradation du BC, la concentration de H_2O_2 et le temps de réaction ont été maintenu constants à la valeur centrale (C=0,089625 mol/, t= 25 min). Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH entre 3 et 3,52 et un I de 1,58 à1.9 (A)

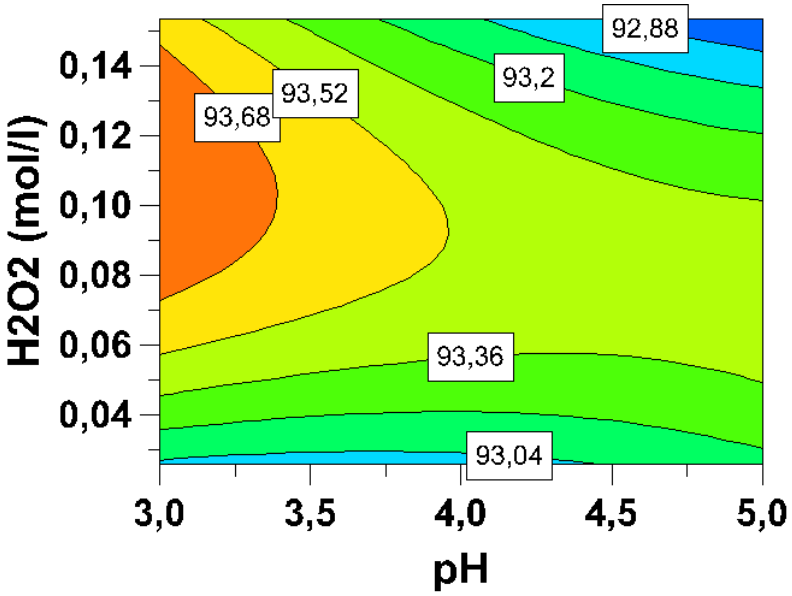


Figure III. 12: Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de réduction du BC.

La Figure III.12 montre l'effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation du BC, la valeur de I et le temps de réaction ont été maintenu constants à la valeur centrale (I= 1.2 A, t= 25 min). Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH entre 3 et 3,5 et une concentration de H_2O_2 de 0,064 à 0,15 mol/l.

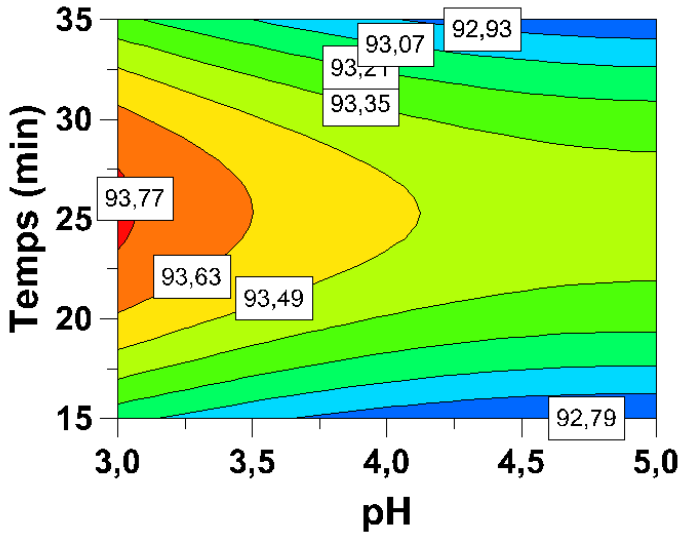


Figure III. 13 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction.

La figure III.13 représente l'effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC. Pour un pH de 3 à 3.06 et un temps de traitement de 19.7 à 31,2 min nous avons eu des taux de dégradation maximale du BC

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

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

Des travaux antérieurs ont montré que l'inactivité du réactif de Fenton à pH> 4 est attribuée à la faible production des radicaux hydroxyles Pignatello [91] estime qu'à un pH> 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer qui réduit le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène en raison de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et de peroxyde d'hydrogène. Qiang et al [92] ont suivi séparément l'effet du pH sur la cinétique de formation de la Fe^{3+}etH_2O_2. Ils ont montré qu'un pH>3 conduit à la précipitation de la majorité des Fe^{3+}

A un pH élevé, l'efficacité du processus d'électro-fenton diminue rapidement, en particulier à un pH > 5. En effet, H_2O_2est instable en solution basique. H_2O_2 se décompose rapidement à l'oxygène et l'eau à pH neutre ou basique

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

En effet, des pH très acides (<2) promouvoir la complexation de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec H_2O_2 ce qui entraine une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel conduisant à la désactivation du catalyse [90-94]

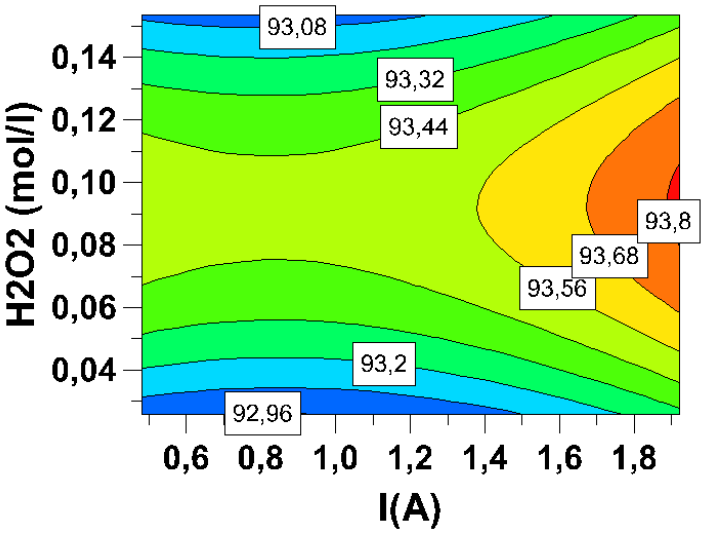


Figure III. 14: Effet de I et de la concentration deH_2O_2 sur le taux de réduction du BC

La figure III.14représente l'effet de l'intensité du courant I et de la concentration de H_2O_2sur le taux de réduction du BC. Une zone optimale a été observée à une valeur de I de 1,5 à 1,92 (A) et une concentration de H_2O_2 allant de 0,5 à 0,13 mol/l.

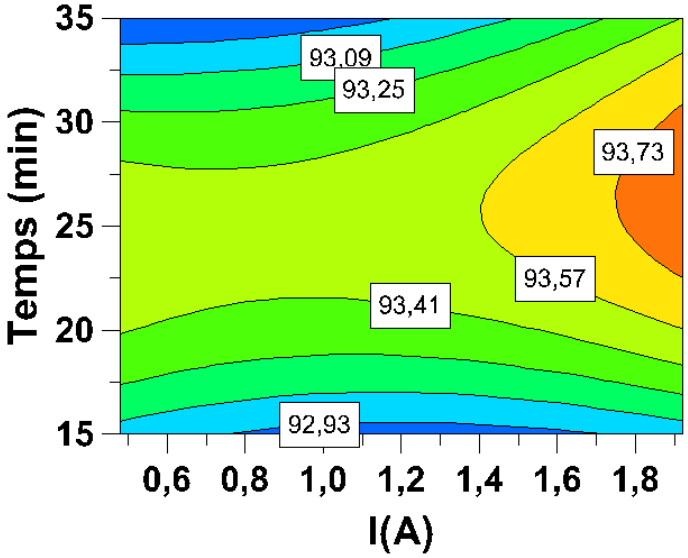


Figure III. 15 : Effet de l'intensité du courant I et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC

La figure III.15 représente l'effet de la valeur de I et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC. Un taux de réduction élevé a été noté pour une valeur de 1,43 à 1,92 (A), et un temps de traitement allant de 20 à 32 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

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

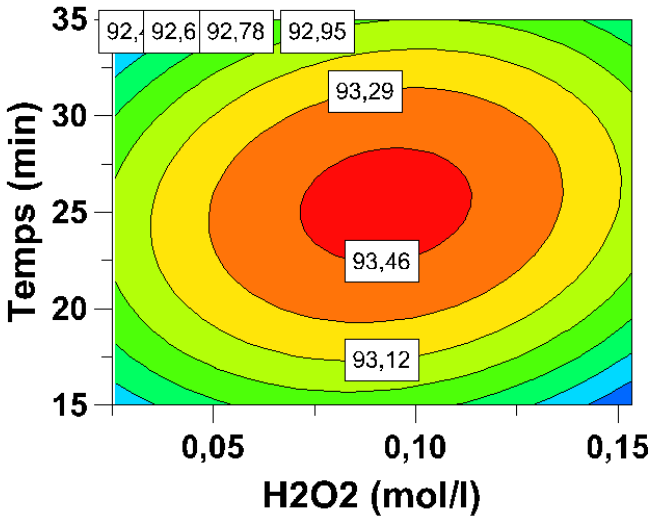


Figure III. 16 : Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC

La figure III.16 représente l'effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de réduction du BC. Le taux de réduction prend des valeurs maximales à une concentration allant de 0.075 à 0.12mol/l avec un temps de réaction de 22.5 à 28 min.

III.11.Elimination du BC en milieux aqueux par procédé de l'électrocoagulation :

L'élimination de la matière organique par procédé d'électrocoagulation a été réalisée dans un bécher de 500 ml rempli par les solutions du BC à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 30 mg/l. Le pH entre 3 et 10 est ajusté par addition des solutions de NaOH (4mol/l) et de H_2SO_4 (4mol/l). 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 15-35 min. La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible



Figure III.17: Procédé d'électrocoagulation, (a) Avant et (b) Après le traitement

Tableau III.10: Les Facteurs et leurs niveaux pour le procédé fenton

Facteur	Signification	Domaine	Unité
X1	Ph	3-10	-
X2	I	0.48-1.92	A
X3	T	15-35	min

III.11.1: Résultat set discussion :

II.11.1.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 14 séries d'expériences. Les arrangements comprennent trois répétitions au niveau du centre pour le calcul de l'erreur pure (Tableau III-10)

Tableau III.11 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF

pH	i	temps	R	p
4	0.48	15	90.13	90.0306
10	0.48	15	88	88.0956
4	1.92	15	90.03	90.0319
10	1.92	15	88.63	88.6319
4	1.92	35	90.43	90.3363
10	1.92	35	90.53	90.6312
4	1.2	25	90.23	90.4212
10	1.2	25	89.8	89.6012

7	0.48	25	90	90.0038
7	1.92	25	91.66	91.6487
7	1.2	35	88.66	88.6525
7	1.2	25	90.1	90.2584
7	1.2	25	90.2	90.2584
7	1.2	25	90.46	90.2584

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les trois facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. III. 4). Le modèle de régression quadratique pour le taux de réduction de cuivre (Y) est donné par Eq.III.5

$$Y1 = 90.2583-0.409993X1 + 0.822473X2 -0.112125X3 -0.247125X_2^1+0.567883X_2^2 - 1.49376X_3^2+0.133747X_1X_2 +0.423742X_1X_3+0.688078X_2X_3 \quad (III.5)$$

L'analyse globale des modèles consiste à déterminer les valeurs des coefficients de détermination (R^2). R^2 est égal à 0.984 (Tableau III.11), ce qui indique que 98.4 % de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 1.6% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj} = 0.947) a également été satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Ces valeurs confirment que l'équation du modèle est fiable. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs. Le modèle est également reproductible; la valeur de reproductibilité est proche de 1 (0.959844).

Tableau III.12 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

R	DF	SS	MS	F	P	SD
			(variance)			
Total	14	113206	8086.15			
Constant	1	113195	113195			
Total corrigé	13	11.1797	0.859976			0.927349
Régression	9	10.9962	1.2218	26.6357	**0.003**	1.10535
Résiduel	4	0.183483	0.0458708			0.214175
Absence d'ajustement	2	0.114417	0.0572083	1.65661	**0.376**	0.239183

Erreur pure	2	0.0690667	0.0345333			0.185831
N = 14	Q2 =	0.629	Cond. no.=	7.1989		
DF = 4	R2 =	0.984	Y-miss =	0		
	R2 Adj. =	0.947	RSD =	0.2142		

La courbe représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure III.8) montre que les modèles polynomiales de deuxième ordre corrèlent très bien les résultats expérimentaux. Afin de tester la validité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la pertinence du modèle. Les résultats de variance pour le modèle quadratique résument l'analyse de réponse et montrent les termes significatifs du modèle. Le tableau III-11 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de réduction (Y).

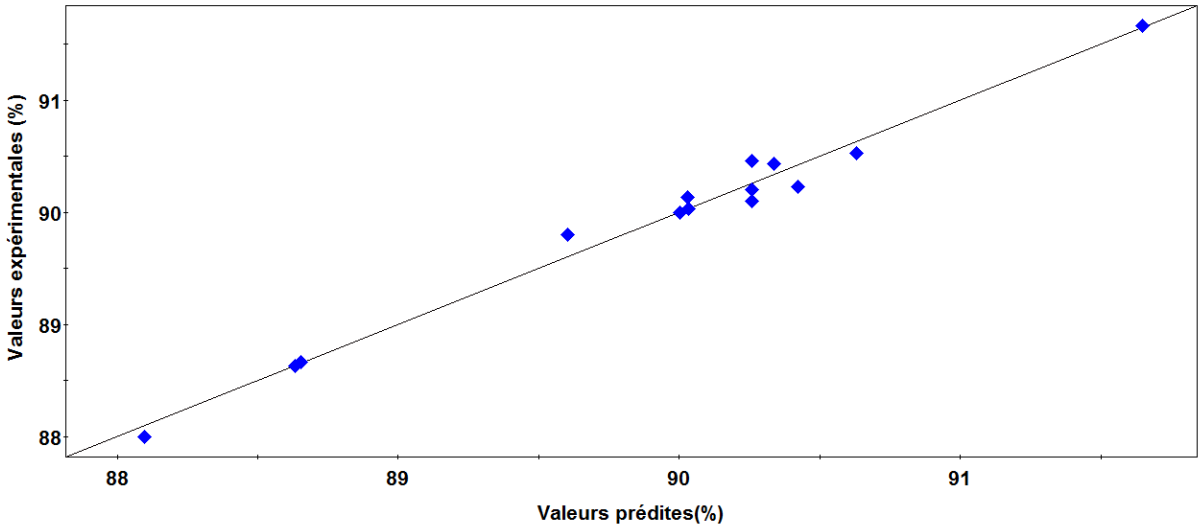


Figure III.18 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau III.12). Une petite valeur de p indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses.

Tableau III.12 : Coefficients estimés le taux de réduction de cuivre aux unités codée

R	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int()
Constant	90.2583	0.109266	1.28864e-011	0.303371
pH	-0.409993	0.0874365	0.00938444	0.242764
i	0.822473	0.124077	0.00268687	0.344493
tem	-0.112125	0.14194	0.473752	0.394091
pH*pH	-0.247125	0.167219	0.213517	0.464278
i*i	0.567883	0.167219	0.0273772	0.464278
tem*tem	-1.49376	0.160631	0.000744022	0.445986
pH*i	0.133747	0.102528	0.262062	0.284666
pH*tem	0.423742	0.102528	0.0144595	0.284666
i*tem	0.688078	0.150404	0.0102229	0.417589

III.11.1.2. Effet des facteurs sur le taux de dégradation du BC :

Il est apparu que l'intensité de courant I (X_2) a un effet positif sur le taux de réduction de BC par contre le ph (X_1) et le temps de traitement (X_3) ont un effet négatif. Il a été observé que les termes d'interaction pH*I (X_1X_2), pH*t (X_1X_3) et I*t(X_2X_3) ont un effet positif sur le taux de réduction. Les termes de second ordre X_1^2 et X_3^2 ont un effet négatif sur le taux de réduction tandis que le terme de second ordre X_3^2a un effet positif sur le taux de réduction.

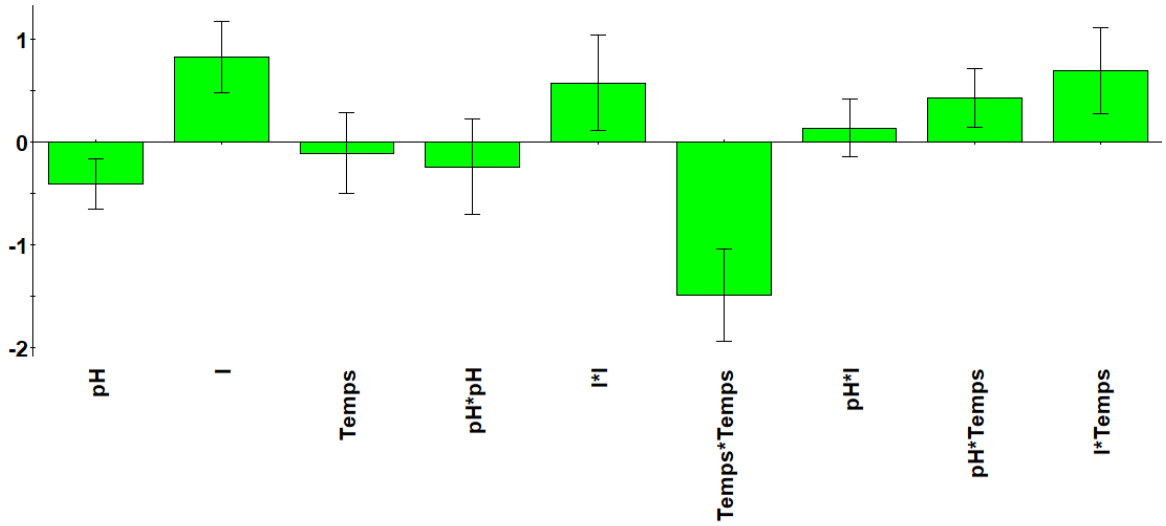


Figure III.19: Effets des facteurs sur le taux de réduction de BC

III.11.1.3. Etude des interactions entre facteurs :

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure III.20, Figure III.21 et Figure III.22

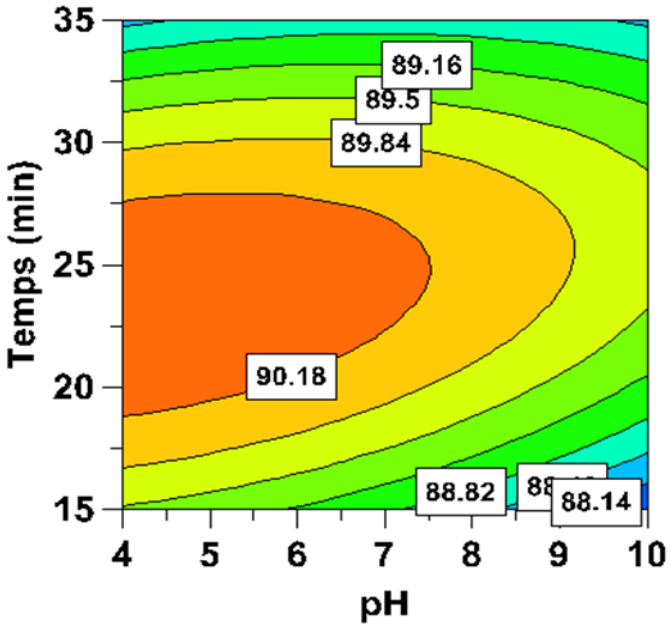


Figure III. 20: Effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC

La Figure III.20 montre l'effet du pH et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC, l'intensité du courant I a été maintenu constant à sa valeur centrale (1.2 A). Il a été noté qu'un taux de réduction élevé a été trouvé à pH entre 4 à 7.5 et un temps de traitement allant de 18.5 à 27.5min.

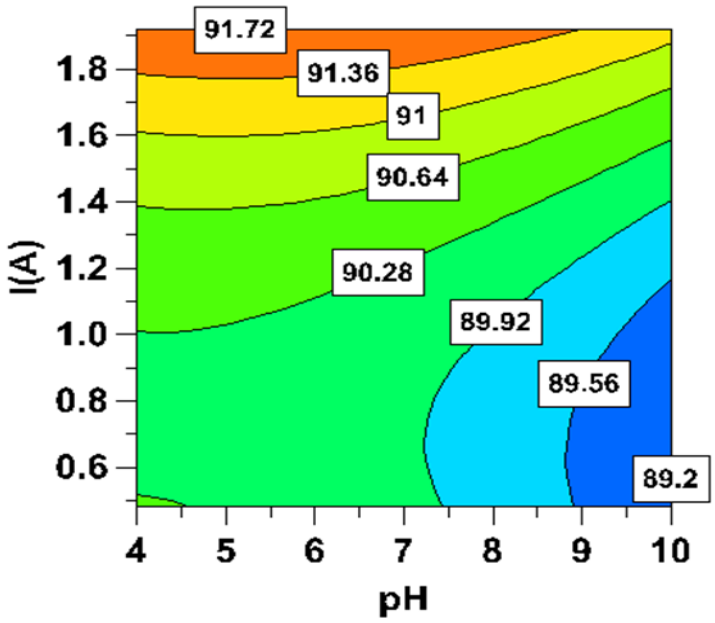


Figure III. 21 : Effet du pH et l'intensité du courant sur le taux de réduction de BC

La Figure III.21 montre l'effet du pH et de l'intensité de courant sur le taux de réduction du BC, le temps de réaction a été maintenu constant à la valeur centrale (25 min). Il a été noté qu'un taux de réduction élevé a été trouvé à pH entre 4 à 9 et une densité de courant allant de 1.8 jusqu'à 1.92 (A).

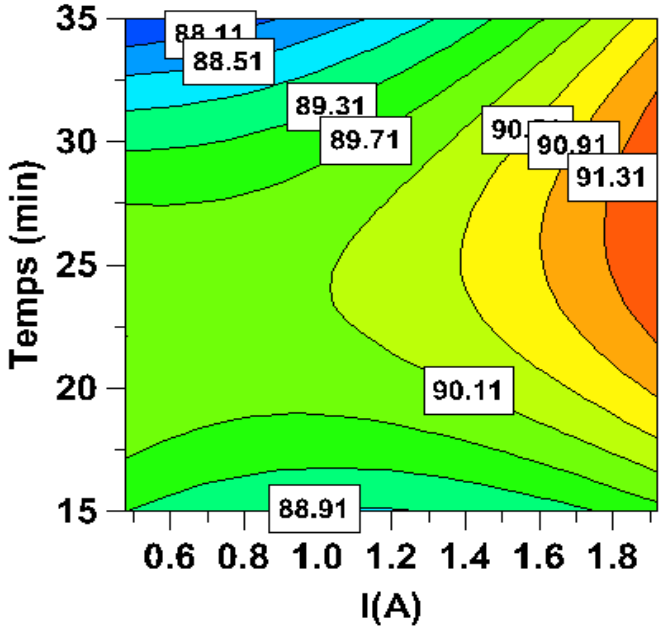


Figure III. 22 : Effet de l'intensité du courant et du temps de traitement sur le taux de réduction de BC.

La figure III.22 représente l'effet de l'intensité de courant et du temps de réaction sur le taux de réduction de BC, il a été noté qu'un taux de réduction maximale a été obtenu à une

intensité du courant entre 1.8 et 1.92 (A) et un temps de traitement entre 22 et 32 min. Dans le processus d'électrocoagulation, l'intensité de courant est un paramètre critique, car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Il a été suggéré que la densité de courant détermine directement le taux de génération de bulles et le dosage de coagulant.

III.12. Optimisation :

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

Pour chaque optimum trouvé, le logiciel fournit les valeurs optimales des facteurs d'entrée, les valeurs de réponse prédites par le modèle, le nombre d'itérations jusqu'à l'optimum et, le logarithme de la distance totale à la cible désignée comme Log (D). La "distance globale à la cible", D, est calculée par l'équation suivante (Montgomery, 2000).

$$D = \log_{10}\left[\frac{\sum\left(wi\left(\frac{yi-T}{T-L}\right)^2\right)}{M}\right] \qquad \text{(III.6)}$$

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

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

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

Les tableaux III-13 et III.14 montre les listes d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après exécution, l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). Dans la liste d'exécution

d'EF, la ligne 2 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 0), ce qui signifie que la ligne 2 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 3, 3 une concentration de H_2O_2 de 0.1126, une intensité de courant de 1.92A et un temps de réaction de 27.57 min.

Tableau III.13 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (électro-fenton)

pH	I	H_2O_2	Temps	R	iter	log(D)
3,7231	1,8896	0,1053	27,3873	93,905	28	-3,1121
3,0006	1,92	0,1126	27,5777	94,2646	0	-10
3	1,9198	0,1157	28,3212	94,2581	0	-10
3	0,5791	0,1085	24,6185	93,7434	201	-0,0716
3,0221	1,9144	0,1235	29,4188	94,2099	0	-10
3	1,92	0,1279	35	93,901	6	-2,6047
3	1,488	0,0896	25	93,9129	0	-10
4	1,92	0,096	27	93,8391	8	-0,814

Pour l'EC, la ligne 5 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 7), ce qui signifie que la ligne 5 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 5.68, une intensité de courant de 1.92A et un temps de réaction de 26.32 min

Tableau III. 14: listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (électrocoagulation)

pH	i	temps	R	iter	log(D)
4,0008	0,48	20,8679	90,551	157	1,11
4	0,48	20,9551	90,551	120	1,11
5,6442	1,92	26,2673	91,7478	7	-1,3114
5,7579	1,92	26,5292	91,747	7	-1,3029
5,6833	1,92	26,3234	91,7478	7	-1,3112
5,7579	1,92	26,5292	91,747	7	-1,3029
5,4654	1,92	26,2825	91,7468	7	-1,3008
7	1,92	27	91,7041	9	-0,9273

Dans des conditions optimales, les taux de réduction est de 94.26 % pour l'EF et de 91.74% pour l'EC. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, une expérience a été réalisée sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation est de 94.24% pour l'EF et 91.81 % pour l'EC. Cette validation expérimentale a prouvé que les modèles développés pourraient être considérées comme précises et fiables.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche sur la dépollution des eaux contaminées par des colorants par un procédé électrochimique à savoir l'électrocoagulation et un procédé d'oxydation avancé (Electro-fenton). La technique d'Electro-Fenton (EF) repose sur la génération in situ de radicaux hydroxyles, offrant une alternative très prometteuse, car les colorants sont des substances toxiques que les méthodes de traitement classiques ne parviennent parfois pas à éliminer efficacement. L'EC, une méthode, quant à elle, a montré un grand potentiel pour surmonter largement les inconvénients des techniques de traitement classiques.

Un plan composite centré à faces centrées (CCF) a été utilisé pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats. Cette étude a clairement démontré que la méthodologie de surface de réponse (MSR) était une des méthodes appropriées pour optimiser les conditions opérationnelles et maximiser les taux de réduction des colorants.

Les données expérimentales obtenues étaient adaptées à des équations polynomiales de second ordre à l'aide de régressions multiples et ont également été analysés par analyse de variance (ANOVA). Les tracés de contours dérivés des modèles mathématiques ont été appliqués afin de déterminer les conditions optimales. Les résultats obtenus ont révélé un coefficient de détermination très élevé pour l'EF (R^2=0.943), et pour l'EC (R^2=0.984), ce qui suggère que les valeurs prédites sont très compatibles avec les données réelles lorsqu'on utilise des modèles quadratiques.

Pour l'EC, les paramètres optimaux sont un pH = 5,68, une intensité du courant de 1.92 A et un temps de réaction de 26.32 min. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction est de 91.81%. Pour L'EF, un pH = 3, une intensité du courant de 1.92 A, une concentration de H_2O_2 de 0.1126 mol/l et un temps de réaction de 27.57 min correspond à un taux de dégradation de 94.24%.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes de traitement tel que la photo catalyse ou par traitement combiné. D'autre part il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres moyens d'analyse la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC), les méthodes couplées telles que chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC-MS) ou chromatographie en phase liquide / spectrométrie de masse (HPLC-MS) afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des eaux

Références bibliographiques

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

[2] T. Robinson, G.Mcmullan, R.Marchant, et P. Nigam, (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77: 247–255.

[3] D.Pokhel, et T.Viraraghavan, (2004). Traitement of pulp and paper mill wastewater: a review. Science of the Total Environment. 333: 37-58.

[4] I. Kardzali, M. Gurel, O. Tunay.2000.Characterization and treatment of textile printing wastewaters Technology. 21(10):1147-1155

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

[6] T.Hassen, (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse Doctorat. Université de Monastir. 159 p.

[7]S. Hammami (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université de Marne la Vallée. 208p.

[8] P.Wuithier, (1972). Le pétrole, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris.

[9] INRS, (2004) Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4éme trimestre.

[10] M. Capon., V. Courilleux et C. Valtte. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4.

[11] N. Lamri. (2010) Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine.

[12] H. Nozet, (1976).Textiles chimiques - Fibres modernes, Edition Eyrollès, Paris.

[13] M. Belmouden, (2000). Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Thèse de doctorat.Faculté des Sciences d'Agadir.

[14] J. Shore, (1990) colorant and auxiliaries organic chemistry and application properties volume1 colorant BTTG-shirley, society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.

[15] N. Belaref et I.Zaroud I (2017), Adsorption De Rouge Congo Sur La Silice Activee, Mémoire De Master, Université De Akâli Mohan OULHADJ – BOUIRA.

[16] I. Bousnoubra (2017), Contribution A L'élimination De Colorants (Vert De Méthyle Et Bromocrésol Pourpre) Par Procédés Photochimiques En Phase Homogène (Séparés Et Mélangés) En Phase Hétérogène En Milieu Aqueux Et Par Adsorption (Vert De Méthyle) Sur ZnO, Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine 1.

[17] D. Chebli, (2012.) Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse De Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif,

[18] H .Desoille, J .Scherrer, R .Truhaut, (1987) Précis De Médecine Du Travail. 5 ème Edition Masson.

[19] M . Lachheb, (2018), Etude d'adsorption de violet de gentiane sur la sciure de bois, mémoire de master, Université A.M.Oulhadj-bouira, département de génie de procédés, 24p,

[20] FZ Saidi. (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire Magister : Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen,.

[21] J C Milano, P Loste-Berdot, JL Vernet (1995) Photooxydation du Vert de Malachite en Milieu Aqueux en présence de Peroxyde D'Hydrogene: Cinétique et Mecanisme, Chemistry, Environmental Science.16 (4), 329-341

[22] L. Zhenwang, C.Zhenlu, , L.Jianyan ,(2000).The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 166. 15th World Conference on Non- Destructive Testing, October, pp. 15-21.

[23] E .Zawlotzki Guivarch, (2004). Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée, Electro-Fenton, Application A La Minéralisation Des Colorants Synthétiques, Thèse De Doctorat, Université De Marne- La Vallée.

[24] R. Ganesh (1992). Fate Of Azo dye In sludges, Th: Chim.: Virginia Polytechnic Institute And State University, P.

[25] J. Swamy, (1998).The Biodecoloration Of Textile Dyes By The White Rot Fungus trametes versicolor , These Doctorat , University Kingston, Ontario, Canada.

[26] E. Bizani, K.Fytianos, I.Poulios, V.Tsiridis, (2006).Photocatalytic Decolorization and Degradation of Dye Solutions and Wastewaters In The Presence Of Titanium Dioxide", Journal of Hazardous Materials 136.

[27] H. Ben mansour, O. Boughzala, D. Dridi, I. Chekir-Chedira, R. Mosrati, (2010). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des Sciences de l'Eau 24(3) 209-238.

[28] C. Bouchard, P.Kouadio, , D.Ellis, , M.Rahni, , & R. E. Lebrun, (2000). Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. Vecteur environnement, 33(4), 28-38.

[29] M. N.Chollom, S.Rathilal, , V. L.Pillay , & D.Alfa, (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. Water SA, 41(3), 398-405.

[30] I. Koyuncu, & K. Güney, (2013). Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters. Encyclopedia of Membrane Science and Technology, 1-12.

[31] N. Sedira, (2012). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Master, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, Département de sciences de la matière, 30P.

[32] W. Lemlikchi, (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation. Thèse de Doctorat. UMMTO. Tizi Ouzou. 177p.

[33] N. Boucherit, (2016). Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou. 195p.

[34] Degremont.1978. Memento Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France.

[35] C.Gomella, H.Guerree. 1978. Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées. Edition Eyrolles.

[36] E .Zawlotzki Guivarch (2004).Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée, France.

[37] F.P. ZEE Mai V. (2002) .Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas.

[38] M.Adosinda, M.Martins, L.Nelson, A. J.D.Silvestre, M.J.Queiroz, 2003. Comparative Studies of Fungal degradation of Single or Mixed Bioaccessible Reactive Azo dyes, Chemosphere.

[39] C.López, A. G.Valade, B.Combourieu, I.Mielgo, B.Bouchon, J. M.Lema.2004. Mechanism Of Enzymatic Degradation Of The Azodye Orange II Determined By Ex Situ 1 H Nuclearmagneticresonance And Electrosprayionization-Ion Trap Mass Spectrometry, Anal. Biochem.

[40] V.K .Gupta, I.Ali, T.A. Saleh, Nayakaa, S.Agarwal, (2012) .Chemical Treatment Technologies For Waste-Water Recycling, RSC Advance.

[41] T. Daoud, 2007. Bio Sorption Simultanée Du Plomb Et Du Fer Sur Une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole Nationale Polytechnique -ENP- Alger.

[42]M.Y.A. Mollah , R.Schennach, J.R.Parga, D.L.Cocke, (2001) Electrocoagulation (EC)-science and applications. Journal of Hazardous Materials, 29-41.

[43] P.K.Holt, G.W.Barton, C.A.Mitchell, (2005).The future of electrocoagulation as a localised water treatment technology. Chemosphere, 2005, 355-367.

[44] A. Savas Koparal, U.B.Ogutveren, (2002) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, 83-94.

[45] L.Szpyrkowicz (2005) .Hydrodynamic effetcs on the performance of electro-coagulation/electro- flotation for the removal of dyes from textile wastewater. Industrial and Engineering Chemistry Research,7844-7853.

[46] N.Daneshvar, A.R.Khataee, N.Djafarzadeh ,(2006) .The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. Journal of Hazardous Materials, 1788-1795.

[47] M.Y.A.Mollah, S.R Pathak, P.K Patil., M.Vayuvegula, T.S.Agrawal, J.A.Gomes, M.Kesmez, D.L.Cocke (2004).Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials, 165-171.

[48] A.Gurses, M.Yalcin, C.Dogar (2002) .Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. Waste Management, 491-499.

[49] N.Mameri, A.R.Yeddou, H.Lounici, D.Belhocine, H.Grib, Barioub.(1998) .Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Water research, 1604-1612.

[50] S. Irdemez, N.Demircioglu, Y.S.Yildiz 2006.The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. Journal of Hazardous Materials, 1231-1235.

[51] L.L., Chen, H.L. SHENG, (2003) .Electrocoagulation of chemical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. Chemical Engineering Journal, 205-211.

[52] A.K., Golder, N., Hridaya, A.N., Samanta Ray S.(2005) .Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. Journal of Hazardous Materials, 134-140.

[53] K., Jumpatong, Wongw., Phutdha, Buddhasukhd.(2006) .Dechlorophyllation by Electrocoagulation. Molecules, 156-162.

[54] M., Kobya , H., HIZ, E., Senturk, C., Aydiner, E., Demirbas (2006).Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. Desalination, 201-211.

[55] M., Ugurlu, A., Gurses, C., Dogar, YALCIN M.2007.The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. Journal of Environmental Management.

[56] S., Khoufi, F., Feki, S., Sayadi (2007) .Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. Journal of Hazardous Materials, 58-67.

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

[58] M., De Francesco , P., Costamagna (2004) ,On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, J. Cleaner Production 12 , 159-163.

[59] J., Grimm, D., Bessarabov , R.,Sanderson (1998) ,Electro-assisted methods for water purification, Desalination 115 ,285-294.

[60] A., Wang , J., Beltran-Heredia , J., Torregrosa , J.R., Dominguez, J.A., Peres (2001) ,Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes, Ind. Eng. Chem. Res. 42 ,351-359.

[61] E., Brillas, J., Casado, (2002) Aniline degradation by electro-Fenton and peroxy-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, Chemosphere 47, 241-248.

[62] J., Chen, M., Liu, J., Zhang, Y., Xian, L.,Jin (2003), Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions, Chemosphere 53 ,1131-1136.

[63] H., Gallard, J. De Laat, B. Legube (2000) 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 12, 713-728.

[64] A., Y.Sahin, A.S.,Koparal, M.A.,Oturan (2008) Degradation of picloram by the Electro-Fenton process, Journal of Hazardous Materials . 153,718–727.

[65] S., Hammami, N.,Oturan, N.,Bellakhal, M.,Dachraoui, M.A.,Oturan (2007) Oxidative degradation of Direct Orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, Journal of Electroanalytical Chemistry. 660, 75-84.

[66] M.Henze, P.Harremoes, la Cour J.Jansen, E.Arvin (2002) Wastewater Treatment: Biologicaland Chemical Processes, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany.

[67] M.A., Oturan, N.,Oturan et J.,Aaron ,(2004) Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés, l'actualité chimique , n°277-278.

[68] R.,elberkaahlam.yaga (2020) Elimination d'un colorant azoïque par des Procédés d'oxydation avancée. Université Ahmed draïa- Adrar.

[61] S., Aissani (2013) Elimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha la tifolia, Université 1945 à Guelma.

[69] T., Oppenländer (2003) Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH.

[70] S.,Papic, N.,Koprivanac, A. L. C., Bozic (2010) Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Coloration Technology. 116, 352-358.

[71] J.,Hoigné, H.,Bader (2010) Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, Prog. Wat.Tech. 10, 657-671.

[72] J. Hoigné, H.,Bader (2012) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, Water Res. 17, 173-183.

[73]A.,Yediler, D.,Lienert, M.,Koch, A.,Kettrup (2011) Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study. Final report, Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany.

[74]A.B.C.,Alvares, C.,Dlaper, S.A.Parsons (2011) Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – Environmental Technology Reviews.22, 409-427.

[75]L.,Szpyrkowicz, C.,Juzzolino, S.N.,Kaul (2012) A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, Water Research. 35, 2129-2136.

[76] J., Staehelin, J.,Hoigné (2005) Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environmental Science & Technology. 16, 676-681.

[77] H.Gallard, J.De Laat, B.Legube (2005). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H2O2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New Journal of Chemistry. 22, 263-268.

[78] J., De Laat, Le G.T., B., Legube (2008). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2, Chemosphere 55, 715-723.

[79] A.S., Özen, V.,Aviyente, R.A., Klein (2011) Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study, Journal of Physical Chemistry . 107, 4898-4907.

[80] F., Haber, J., Weiss (2011) The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proceedings of the Royal Society. 147, 332-351.

[81] M., Peleg (2009).The chemistry of ozone in the treatment of water, Water Res. 10,361-365.

[82] W. K.Wei (2008) Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, Water Science Technology. 18, 95-108.

[83] M.R., Hoffmann, S.T., Martin,. Choi X., Bahnemann W.D., (2010) Environmental application of semiconductor photocatalysis, Chemical Reviews. 95, 69-75.

[84]J.P.Duguet, C.Anselme, J.Mallevialle (2006) Water Nagoya, ASPAC IWSA.

[85]S.C.Ameta, R.Ameta, J.Vardia, Z.Ali (2010) Photocatalysis: a frontier of photochemistry, J. India Chem. Soc. 76, 281-287.

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

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

[88]Z. Carmen, S. Daniela,(2012).Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. Tomasz Puzyn,55-87.

[89] M.R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Rais, A. Addou,(2008). Degradation of wastewater by gliding arc discharge, International of Environment and Waste Management, 2458-470

[90] H.Gallard, J.De Laat, B.Legube, (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H2O2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New
Journal of Chemistry., V. 22, 263-268

[91] J.J .Pignatello, (1992) Dark and photoassisted Fe3+-catalyzeddegradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogenperoxide. Environmental Science & Technology., 26, 944-951.

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

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

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

[95] H. Kermet Said (2015), Couplage des procédés électrochimiques à la photocatalyse ou à l'adsorption pour le traitement des polluants organiques**,** thèse de doctorat. Université de Médéa