



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2.../GC/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Génie Chimique**

### Thème

**Elimination d'un colorant anionique par Fenton et traitement  
biologique : Modélisation par plan d'expériences**

Présenté par

Soraya Ibtissem BELAYACHI

Soutenu le 22/06/2019 devant le jury composé de :

Président :	D-MKHATRIA	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	Z-MOHAMMED SEGHIR	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	A-BELAYACHI-HADDAD	MCB	Université de Mostaganem
Invitée d'honneur :	L-BESAID	Enseignante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

## Remercîments

Au nom d'**Allah** le tout miséricordieux, le très miséricordieux,  
Bénédictio et salut soient sur notre prophète **Mohammed**,

Je remercie tout d'abord **Allah**, le tout puissant, pour m'avoir accordé vie, santé et paix de l'esprit sans quoi je n'aurais pu achever ce modeste travail.

Je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et m'a toujours montré amour et respect, plus particulièrement mon **Père** et ma **Mère**.

Je remercie chaleureusement mon encadreur **Madame Belayachi Amel**, d'avoir accepté de m'encadrer, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour sa disponibilité, et ses remarques pertinentes.

Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Elle a été très attentive, à l'écoute de toutes mes questions, pendant tout le temps que j'ai consacré à ce travail.

Elle m'a toujours donné le maximum de ce qu'elle pouvait.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux membres du jury, **Mr. Mkhatria** et **Mme. Bessad** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.

Sans oublier **Mme. Mohammed Séghir** d'avoir honoré l'assemblée par sa présence.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de laboratoire **SEA2M** pour leur disponibilité, leur gentillesse, patience, leurs orientations et leurs remarques objectives.

Je remercie **M<sup>r</sup>. Kaddad Cherif** qui m'a aidé et soutenu durant mon travail.

Je remercie, enfin, toutes les personnes qui m'ont aidé et encouragé le long de mon parcours : mes enseignants, mes amis et collègues.

**Soraya Sblissem Belayachi**

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes doux parents et grands-parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être,  
ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement.

Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.

Mes frères « Boumediene et Chérif »,

Que Dieu les bénisse,

Mes aimables sœurs « Ahlem », « Nassima », « Amel », « Hanane »

et « Zahira »,

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.

Mes nièces et neveux,

Toutes celles et ceux qui me sont chers.

Soraya Sblissem Belayachi

## Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
<b>II.1</b>	Domaine de la variation d'un facteur	15
<b>II.2</b>	Surface de réponse	16
<b>II.3</b>	Représentation du plan d'expériences	19
<b>III.1</b>	Concept simplifié de la boue activée	23
<b>IV.1</b>	Structure moléculaire du Rouge de Nylosane	26
<b>IV.2</b>	Courbe d' étalonnage du Rouge de Nylosane	27
<b>IV.3</b>	Evolution de la cinétique de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $Fe_{2+}/H_2O_2=1/20$ , $[Fe_{2+}] = 0.2mM$ , $T = 303 K$ , $pH=3$ , $[RN]=200\mu M$	28
<b>IV.4</b>	Interface générale du tableur intégré à Ellistat®	29
<b>IV.5</b>	Effet des facteurs vitesse d' agitation, concentration et temps sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane	32
<b>IV.6</b>	Diagramme des interactions entre la vitesse d' agitation, la concentration et le temps	32
<b>IV.7</b>	Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience	33
<b>IV.8</b>	Courbe 3D, facteurs sélectionnés Vitesse (Axe X), Temps (Axe Y), Concentration fixée à $100\mu M$ .	34
<b>IV.9</b>	Courbe 3D, facteurs sélectionnés Vitesse (Axe X), Temps (Axe Y), Concentration fixée à $200\mu M$	35
<b>IV.10</b>	Système de prévision et de calcul d'erreur relative	35
<b>IV.11</b>	Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de traitement. Conditions expérimentales : $pH=3$ , $[Fe_{2+}] = 0.2 mM$ , $[Fe_{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$ , $[RN]=50 \mu M$ , $T=303 K$ .	36

## Liste des tables

<b>N° Table</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO• par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire	7
<b>II.1</b>	Matrice d'expériences du plan 2 <sup>3</sup> et résultats obtenus	19
<b>IV.1</b>	Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane	25
<b>IV.2</b>	Matrice d'expériences du plan 2 <sup>3</sup> et résultats obtenus	31
<b>IV.3</b>	Caractéristiques techniques principales de la station	37
<b>IV.4</b>	Comparaison de performance de décoloration du colorant RN par les deux procédés	38

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Fenton</b>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Procédés d'oxydation avancée.....	3
I.3. Les radicaux hydroxyles.....	5
I.4. Détermination des constantes cinétiques.....	6
I.5. Réactions parasites.....	7
I.6. Procédé Fenton.....	8
I.6.1. Introduction.....	8
I.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II).....	9
I.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène.....	9
I.6.2.b. Les catalyseurs.....	10
I.6.3. Mécanismes d'oxydation.....	10
I.6.4. Applications.....	11
I.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	12
I.6.5.1. Choix du pH.....	12
I.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ .....	13
I.6.5.3. Choix de la température.....	13
<b>Chapitre II: Plan d'expériences</b>	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Principe.....	14
II.3. Vocabulaire des plans d'expériences.....	15
II.3.1. Les facteurs.....	15
II.3.2. La réponse.....	15
II.3.3. Surface de réponse.....	15

II.4. Les différents types de facteurs [73].....	16
II.4.1. Facteurs continus .....	16
II.4.2. Facteurs discrets .....	16
II.4.3. Facteurs ordonnables .....	16
II.4.4. Facteurs booléens .....	17
II.5. Coordonnées centrées réduites [74].....	17
II.6. Plan factoriel complets à trois facteurs ( $2^3$ ) [73] .....	17
II.7. Effets des facteurs principaux et interactions [75] .....	20
II.7.1. Calcul des coefficients.....	20
II.7.1.1. Coefficient constant.....	20
II.7.1.2. Coefficients de premier ordre .....	20
II.7.1.2. Coefficients de deuxième ordre.....	20
II.7.1.3. Coefficients de troisième ordre.....	20

### **Chapitre III: Traitement biologique**

III.1. Introduction .....	22
III.2. Traitement biologique .....	22
III.3. Boue activée .....	22
III.3.1. Principe [76].....	22
III.4. Schéma de base d'une station d'épuration [76] .....	22
III.5. Substrat [77] .....	23

### **Chapitre IV: Partie pratique**

IV.1. Introduction.....	24
IV.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) .....	24
IV.3. Matériels et méthodes d'analyse .....	26
IV.3.1. Mesure de pH.....	26
IV.3.2. Mesure de l'absorbance .....	26
IV.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton. Plan d'expérience.....	26
IV.4.1. Procédures opératoires .....	26

IV.4.2. Résultats et discussion .....	27
IV.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	27
IV.4.2.2. Cinétique de décoloration du colorant RN.....	28
IV.4.2.3. Modélisation par le plan d'expériences .....	29
IV.4.2.3.1. Présentation du logiciel Ellistat®.....	29
IV.4.2.3.2. Choix des facteurs.....	30
IV.4.2.3.3. Choix de la réponse.....	30
IV.4.2.3.4. Choix du plan expérimental .....	30
IV.4.2.3.5. Elaboration du modèle de 1er degré .....	30
IV.4.2.3.6. Effet des facteurs.....	31
IV.4.2.3.6.1. Effet du facteur de vitesse d'agitation.....	31
IV.4.2.3.6.2. Effet du facteur de concentration .....	31
IV.4.2.3.6.3. Effet du facteur de temps .....	31
IV.4.2.3.6.4. Effet des interactions entre les facteurs.....	32
IV.4.2.3.7. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales .....	33
IV.4.2.3.8. Courbe 3D.....	34
IV.4.2.3.9. Vérification du modèle.....	35
IV.4.2.4. Le spectre UV-Visible du colorant RN.....	36
IV.5. Etude comparative entre le procédé fenton et le procédé biologique par boue activée. ....	36
IV.5.1. Présentation de l'entreprise.....	37
IV.5.2. Procédures opératoires .....	37
IV.5.3. Résultats et discussions.....	38
IV.5.3.1. Avantages et inconvénients.....	38
IV.5.3.1.1. Fenton.....	38
IV.5.3.1.2. Traitement biologique par boue activée.....	39
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>40</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>41</b>

# Introduction générale

---

## Introduction générale

---

La protection de l'environnement par dépollution des eaux et des sols contaminés nécessite une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) ou agricole. Ces industries sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits.

Les colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement, malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée, intégrant une unité de décoloration.

Les méthodes conventionnelles pour la purification de l'eau sont coûteuses et sont parfois inadaptées aux traitements d'effluents. Parmi les procédés qui permettent de réduire la DCO des effluents, tels que les colorants, les procédés d'oxydation avancée par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), qui produisent, in situ, des entités très réactives tels que les radicaux hydroxyles  $\text{HO}\bullet$ . Ces derniers possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Le procédé Fenton a un fort pouvoir de casser les liens des molécules et de dégrader la matière organique.

La dépollution des eaux usées urbaines nécessite une succession d'étapes faisant appel à des traitements physique, physico-chimique et biologique. En dehors des plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre, au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Certains procédés permettent même l'élimination de l'azote et du phosphore. Le processus d'épuration par boues activées est le plus répandu dans le monde. En Algérie, ce procédé est utilisé dans la plupart des stations d'épuration assurant un traitement secondaire.

## Introduction générale

---

L'objectif de ce travail est de démontrer l'efficacité du procédé d'oxydation avancé « Fenton », par la méthode de plan d'expériences qui a été exploitée pour minimiser le nombre d'essais et pour mener à bien l'étude pour la prévision et l'optimisation du procédé Fenton. En vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant des industries de textiles, l'étude a porté sur l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique. Ensuite, nous avons évalué la comparaison des performances du procédé fenton et le traitement biologique par boue activée.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les données bibliographiques sur les procédés d'oxydation avancée et en particulier le procédé Fenton.

Dans le second chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur le plan d'expériences.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons une brève synthèse bibliographique sur le traitement biologique par boue activée.

Le quatrième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. La première partie décrira les méthodes d'analyses employées au cours de cette étude, elle étudiera la modélisation par le plan d'expériences de l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton. La deuxième partie étudiera la comparaison des performances du procédé fenton et le traitement biologique par boue activée.

# Chapitre I

---

## *Fenton*

### I.1. Introduction

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [1], qui pourront par la suite subir un traitement biologique [2] ou les minéraliser totalement [3].

De nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique [4]).

### I.2. Procédés d'oxydation avancée

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes.

Parmi ces technologies, on note les POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ce sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [5]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques [6,7] ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux [6,8] ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [6] ;
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux [6,9] ;
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [2] ;

## Chapitre I : Fenton

---

- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [10] ;
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (*in situ*) d'entités appelées les radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont :

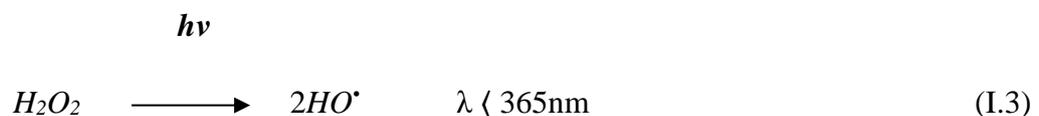
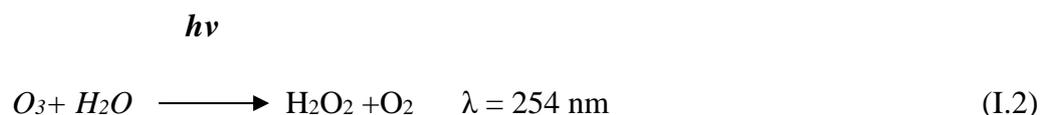
- Le radical hydroxyle  $HO\bullet$  : le plus réactif ;
- L'ion radical superoxyde  $O_2^{\cdot-}$  : assez réactif ;
- L'ion ozonide  $O_3^{\cdot-}$  : peu réactif ;
- Le radical hydroperoxyde  $HO_2\cdot$  : inerte ;
- Le radical  $HO_3\cdot$  : inerte [5].

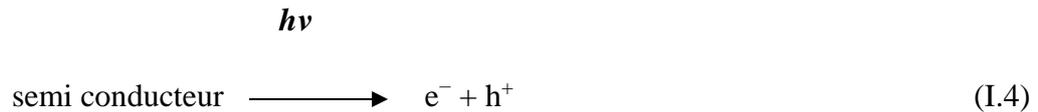
La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) [11]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [12, 13], qui est non sélectif, très réactif, très oxydant [14] et permet d'oxyder voire minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelques heures [15]. Il réagit généralement au moins un million de fois plus vite que l' $O_3$  et l' $H_2O_2$  [11]. D'une manière générale on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

- ✓ **Activation chimique** : pour les procédés impliquant le couple  $O_3 / H_2O_2$



- ✓ **Activation photochimique** : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants  $O_3$  et/ou  $H_2O_2$ , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :





✓ **Activation catalytique** : dans ce cas, on cite les procédés Fenton ( $H_2O_2$ /sel de fer), le procédé d'ozonation catalytique, et les procédés catalytiques à base d'hypochlorite [11].

### I.3. Les radicaux hydroxyles

Les POA ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Compte tenu que ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée, ils doivent être produits de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques. Ces espèces sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement, à d'autres agents couramment utilisés. Leur potentiel d'oxydoréduction (à  $T=25^{\circ}C$ ) est égal à 2,8V/ENH (ENH : électrode normale d'hydrogène [15]). Ils sont classés en deuxième position après le fluor et ils sont plus puissants que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore. Contrairement aux oxydants puissants comme  $XeF$  et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalométhane cancérogènes avec les matières organiques, les radicaux  $HO\bullet$  répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ❖ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ❖ Ne pas être toxique ;
- ❖ Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- ❖ Être le plus rentable possible ;
- ❖ Être relativement simple à manipuler.

## Chapitre I : Fenton

---

Les radicaux HO• ont un temps de demi-vie estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [3,5]. La mesure de leur concentration est très difficile parce qu'ils réagissent très rapidement [16]. A l'état d'équilibre la concentration des HO• est entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$  M [9]. Leur vitesse de réaction avec les composés organiques est souvent inférieure à la milliseconde [17].

### I.4. Détermination des constantes cinétiques

La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO• sur les composés organiques (S) est décrite comme suivant :



L'expression cinétique s'écrit :

$$v = -d[\text{S}] / dt = k_S \times [\text{S}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.8})$$

Avec : [S] = concentration en composé organique.

En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit :

$$v = k_{S(\text{app})} \times [\text{S}] \quad \text{avec:} \quad k_{S(\text{app})} = k_S \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.9})$$

Une méthode de détermination des constantes cinétiques consiste en mise en place de la cinétique compétitive. Le composé S pour lequel on souhaite déterminer la constante cinétique avec les HO• est oxydé en présence d'un composé de référence M dont la constante de vitesse absolue est connue :

$$-d[\text{M}] / dt = k_M \times [\text{M}] \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.10})$$

$$= k_{M(\text{app})} \times [\text{M}] \quad \text{avec} \quad k_{M(\text{app})} = k_M \times [\text{HO}\cdot] \quad (\text{I.11})$$

L'intégration des équations (II.9) et (II.11) donne :

$$\ln[\text{S}]/[\text{S}]_0 = -k_{S(\text{app})} \times t \quad (\text{I.12})$$

$$\ln[\text{M}]/[\text{M}]_0 = -k_{M(\text{app})} \times t \quad (\text{I.13})$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln[S]/[S]_0 = k_S / k_M \times \ln[M]/[M]_0 \quad (\text{I.14})$$

### I.5. Réactions parasites

Les réactions des radicaux HO• avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ( $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [18]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO• et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et /ou les réactifs eux-mêmes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

**Tableau I.1.** Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO• par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	k (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
$\text{HO}^\bullet + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3^\bullet$	$8,5 \times 10^6$	Buxton <i>et al.</i> , 1988 [19]
$\text{HO}^\bullet + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{2-\bullet}$	$3,9 \times 10^8$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
$\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=10,33)	Smith et Martell, 1976[20]
$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=6,35)	Smith et Martell, 1976[20]
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{PO}_4^- \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HO}^-$	$2 \times 10^4$	Maruthamuthu et Neta, 1978[21]
$\text{HO}^\bullet + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2-}$	$1 \times 10^7$	Black et Hayon, 1970[22]
<b><math>\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}</math></b>	$2,7 \times 10^7$	<b>Buxton <i>et al.</i>, 1988[19]</b>
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
<b><math>\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{3+}</math></b>	$3,2 \times 10^8$	<b>Stuglik et Zagorski, 1981[23]</b>
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$	Staehelin <i>et al.</i> , 1984 [24]
$\text{HO}^\bullet + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_4^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$	Buxton <i>et al.</i> , 1988[19]

## Chapitre I : Fenton

---

Plusieurs données bibliographiques confirment que le procédé FENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation. En outre, il est caractérisé par la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques.

### I.6. Procédé Fenton

#### I.6.1. Introduction

Fenton décrivit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup> nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [25-28]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [29] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [30] :



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

1. Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.15) réagissent très rapidement ;
2. Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
3. Les produits finaux (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques [31, 25, 26, 32]. Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

Dans le cas de la présence excessive de peroxyde d'hydrogène, la réaction FENTON se déroule seulement dans laps des premières secondes ou minutes. Après ce temps court, l'oxydation devient du type de la réaction « FENTON-like ». Jusqu'à présent, la plupart des applications pratiques ont utilisé un excès de peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, les réactions « FENTON-like » sont les plus fréquentes.

### I.6.2. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)

#### I.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité [33], et une source potentielle de radicaux  $\text{HO}\cdot$  [34].

Il est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO en prédigestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants, teintures..., ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement existant (floculation/ précipitation, flottation...), et plus c'est une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre  $\text{OH}\cdot$ . En oxydation forte, il réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium) [34].

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant non polluant, s'il n'est pas consommé rapidement au cours de l'oxydation, il se décompose en donnant uniquement le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . C'est pour cela son utilisation est conforme aux règlements d'environnement stricts.

L'eau oxygénée compte parmi les oxydants les plus intéressants, parce qu'elle est active même à température ambiante et donne le  $\text{O}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  comme produits finaux.

Certains polluants sont oxydés en composés biodégradables par le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène formé à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribue à l'augmentation de la biodégradabilité.

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents [35], contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires [36]. Son activation peut se faire selon les voies suivantes :

- **Activation par hypochlorite** : consiste à la production de l'oxygène singulier [1].
- **Activation par catalyseur métallique** : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques [4]. De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  a une importance particulière [1].

- **Activation par O<sub>3</sub> et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (O<sub>3</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.

### I.6.2.b. Les catalyseurs

Le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire davantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible [37].

Non seulement le fer est un élément important et omniprésent dans la nature, il est employé fréquemment dans le traitement des eaux. Depuis des années, le fer a été utilisé comme coagulant, adsorbant et catalyseur dans le traitement des eaux. Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène [38].

Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) (FeSO<sub>4</sub> ·7H<sub>2</sub>O), Fe(III) (Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O ou Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT [39]. En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines [40], ou sous forme de Fe-Al12-PIILC [41, 42], Fe-Ce-Al supporté sur l'argile [43], Fe/ZSM5 [44] et ferroxalate [16].

### I.6.3. Mécanismes d'oxydation

Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse acide (la réaction FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle (OH·) connus comme étant des

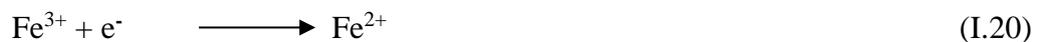
## Chapitre I : Fenton

---

oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques  $Fe^{3+}$ , selon le mécanisme suivant [32-45] :



Le  $Fe(III)$  formé dans la réaction (II.16) peut régénérer  $Fe^{2+}$  de différentes manières [46] :



Le  $Fe^{2+}$  régénéré réagit avec le peroxyde d'hydrogène, engendrant une génération catalytique des radicaux hydroxyles.

### I.6.4. Applications

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seul ou combiné à d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/réactif Fenton : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides [47], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire [47, 48] ;
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [2] ;
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [45, 46], pharmaceutique (comme un prétraitement) [49], teinture [50], les colorants [51], des huileries d'olive [52,53], pétrolière [54] et cosmétique [55] ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [56] et traitement des saumures [57,58] ;
- Traitement des eaux usées de traitement de surface [59] ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [60] ;
- La dégradation de bisphénols [61] ;
- Traitement des lixiviats de décharge [62] ;
- Oxydation du phénol [63] ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (Flotron, 2004) ;

- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [15].

### I.6.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

#### I.6.5.1. Choix du pH

L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [31]. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous dont la constante de vitesse est relativement élevée ( $k_{OH\cdot, H^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [64].



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de  $10^7$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation en radicaux par la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 [65-69]. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. Par exemple, une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Fenton photo-assistée a montré qu'à pH 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les

composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [65]. Pour des valeurs de pH plus élevées ( $> 4$ ), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce précipité étant très stable ( $K_s = 10^{-38}$ ), la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

### I.6.5.2. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [69]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

### I.6.5.3. Choix de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [52].

# Chapitre II

---

## *Plan d'expériences*

### II.1. Introduction

A l'heure actuelle, où les applicateurs doivent rapidement maîtriser toute modification de leur outil de production et stabiliser son point de fonctionnement, le recours à la méthodologie des plans d'expériences, stratégie pour la planification de la recherche ou de l'expérimentation, s'avère de mise.

Un plan d'expériences peut être défini comme une suite d'essais organisés à l'avance, de manière à déterminer, au moyen d'un nombre réduit d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres (facteurs) sur une (ou plusieurs) propriété (s) étudiée(s) (réponses) [70].

### II.2. Principe

Le principe des plans d'expériences consiste à varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expérience sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

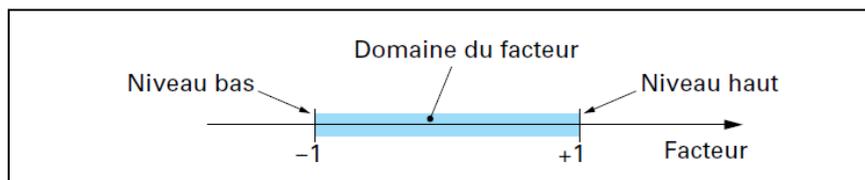
Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie [71] :

- Définition des objectifs et des réponses ;
- Choix d'une stratégie expérimentale ;
- Définition des facteurs ;
- Définition du domaine expérimental ;
- Définition du modèle empirique ;
- Construction du plan d'expériences ;
- Expérimentation ;
- Analyse globale des résultats d'essais ;
- Analyse mathématique des résultats d'essais ;
- Analyse statistique du modèle ;
- Analyse graphique du modèle ;
- Validation du modèle et des informations obtenues.

### II.3. Vocabulaire des plans d'expériences

#### II.3.1. Les facteurs

Les variables que l'on désire étudier sont appelées « facteurs ». En général un facteur varie entre deux bornes (inférieure et supérieure). Dans le langage des plans d'expériences, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure) que l'on note plus souvent par (-1) et le niveau haut (borne supérieure) que l'on note par (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine du facteur (Figure II.1) [72].



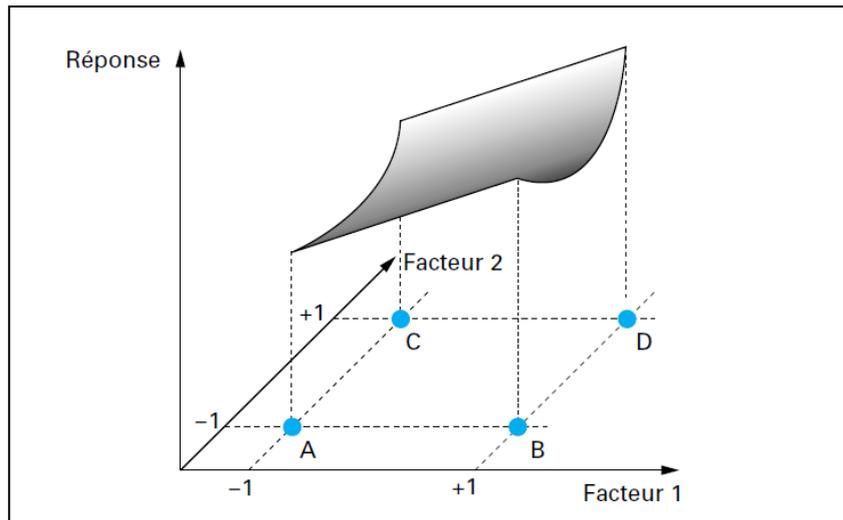
**Figure II.1.** Domaine de la variation d'un facteur [72].

#### II.3.2. La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées " réponses". Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir les bonnes réponses.

#### II.3.3. Surface de réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne une loi d'évolution, c'est le modèle mathématique à priori où le modèle postulé. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse (figure II.2) [72].



**Figure II.2.** Surface de réponse [72].

### II.4. Les différents types de facteurs [73]

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs. Nous retiendrons les types de facteurs suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables, les facteurs booléens.

#### II.4.1. Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même d'une longueur, d'une concentration ou d'une température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

#### II.4.2. Facteurs discrets

Au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.

#### II.4.3. Facteurs ordonnables

Il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième, troisième et quatrième.

### II.4.4. Facteurs booléens

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, etc.

### II.5. Coordonnées centrées réduites [74]

Lorsque l'on attribue la valeur  $-1$  au niveau bas d'un facteur et la valeur  $+1$  au niveau haut, on effectue deux **modifications** importantes :

1. On **change l'unité de mesure**. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est  $10\text{ °C}$  et le niveau haut  $30\text{ °C}$ , il y a  $20\text{ °C}$  entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité de température. Entre  $-1$  et  $+1$  il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut  $10\text{ °C}$ , on lui donne le nom de **Pas** ;
2. On **déplace l'origine des mesures**. Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle  $[-1, +1]$  correspond à une température de  $20\text{ °C}$ . La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle **variables centrées réduites** (v.c.r.) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Le passage des variables d'origine  $A$  aux variables centrées réduites  $x$ , et inversement, est donné par la formule suivante : ( $A_0$  étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{Pas}} \quad (\text{II.1})$$

L'intérêt des v.c.r. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité.

### II.6. Plan factoriel complets à trois facteurs ( $2^3$ ) [73]

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais  $N$  se calcule d'après la formule :  $N = 2^k$  ou  $k$  est le nombre de facteurs.

## Chapitre II : Plan d'expériences

---

Le nombre d'essais est exactement égale au nombre de coefficients du modèle à déterminer.

Pour un nombre de facteurs égale à trois ( $k=3$ ), l'expérimentateur doit réaliser  $2^3=8$  essais.

Le modèle postulé des plans factoriels complets  $2^3$  est :

$$Y=a_0+a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3+a_{12}x_1x_2+a_{13}x_1x_3+a_{23}x_2x_3+a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{II.2})$$

Où :

- $Y$  est la réponse ;
- $x_1$  représente le facteur 1 ;
- $x_2$  représente le facteur 2 ;
- $x_3$  représente le facteur 3 ;
- $x_1x_2x_3$  est le produit des facteurs 1,2 et 3 ;
- $a_0$  est le coefficient constant du modèle ;
- $a_1$  est le coefficient du facteur 1 ;
- $a_2$  est le coefficient du facteur 2 ;
- $a_3$  est le coefficient du facteur 3 ;
- $a_{12}$  est le coefficient du terme  $x_1x_2$ .
- $a_{13}$  est le coefficient du terme  $x_1x_3$  ;
- $a_{23}$  est le coefficient du terme  $x_2x_3$  ;
- $a_{123}$  est le coefficient du terme  $x_1x_2x_3$ .

On peut représenter ce plan par la figure II.3, en indiquant le domaine d'étude et les points d'expériences. Les points d'expériences ont pour coordonnées les niveaux bas et les niveaux hauts des facteurs.

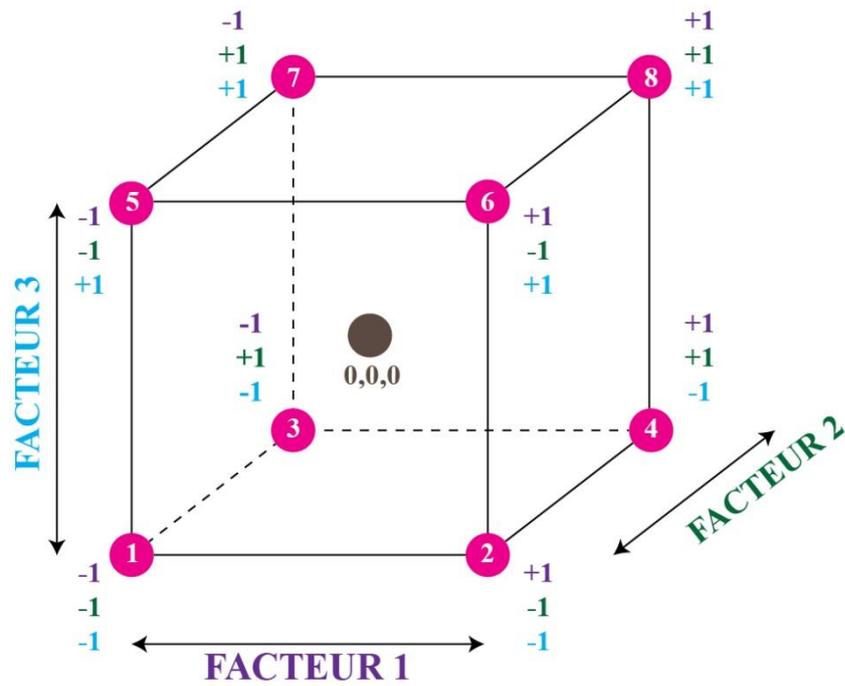


Figure II.3. Représentation du plan d'expériences.

Tableau II.1. Matrice d'expériences du plan  $2^3$  et résultats obtenus.

N° essai	Vitesse d'agitation	Concentration	Temps	Réponse y
1	-1	-1	-1	$Y_1$
2	+1	-1	-1	$Y_2$
3	-1	+1	-1	$Y_3$
4	+1	+1	-1	$Y_4$
5	-1	-1	+1	$Y_5$
6	+1	-1	+1	$Y_6$
7	-1	+1	+1	$Y_7$
8	+1	+1	+1	$Y_8$
Niveau -1	$E_1$ min	$E_2$ min	$E_3$ min	
Niveau +1	$E_1$ max	$E_2$ max	$E_3$ max	

### II.7. Effets des facteurs principaux et interactions [75]

#### II.7.1. Calcul des coefficients

##### II.7.1.1. Coefficient constant

$$a_0 = 1/8[+y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.3})$$

##### II.7.1.2. Coefficients de premier ordre

$$a_1 = 1/8[-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8] \quad (\text{II.4})$$

$$a_2 = 1/8[-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.5})$$

$$a_3 = 1/8[-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.6})$$

##### II.7.1.2. Coefficients de deuxième ordre

Avec trois facteurs étudiés, il y a trois interactions possibles mettant en jeu deux facteurs : **A.B**, **A.C** et **B.C**. Elles sont appelées interactions de deuxième ordre, leur nombre s'obtient en combinant les trois facteurs deux à deux.

La grandeur de ces interactions se définit comme pour une factorielle  $2^2$  : moitié de la différence entre l'effet d'un facteur au niveau **HAUT** et au niveau **BAS** de l'autre facteur.

Par exemple :

$$a_{12} = 1/2[1/4(y_4 - y_3 + y_8 - y_7) - 1/4(y_2 - y_1 + y_6 - y_5)] \quad (\text{II.7})$$

##### II.7.1.3. Coefficients de troisième ordre

Il existe aussi une possibilité d'interaction entre trois facteurs pris ensemble, notée **A.B.C**, et qui porte le nom d'interaction du troisième ordre.

Les quatre premières lignes de la matrice d'expérience correspondent à un plan  $2^2$  au niveau **BAS** du facteur **C** :

$$(E_{AB})_{C_0} = 1/4(y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{II.8})$$

Les quatre dernières lignes correspondent à un plan  $2^2$  au niveau **HAUT** du facteur **C** :

$$(E_{AB})_{C_1} = 1/4(y_5 - y_6 - y_7 + y_8) \quad (\text{II.9})$$

## Chapitre II : Plan d'expériences

---

- Si  $(E_{AB})_{C0}=(E_{AB})_{C1}$ , cela signifie que l'interaction AB est indépendante du niveau du trois facteurs : *Il n'y a pas d'interaction de troisième ordre.*
- Si  $(E_{AB})_{C0} \neq (E_{AB})_{C1}$ , il y a *interaction de troisième ordre* et on la définit en grandeur comme la moitié de la différence de l'interaction AB au niveau HAUT de C et de l'interaction AB au niveau BAS de C.

$$E_{ABC} = 1/2[(E_{AB})_{C1} - (E_{AB})_{C0}] = 1/8 (-y_1+y_2+y_3-y_4+y_5-y_6-y_7+y_8) \quad (\text{II.10})$$

# Chapitre III

---

## *Traitement biologique*

### III.1. Introduction

Le processus d'épuration par boues activées est le plus répandu dans le monde. Ce procédé représente 60% du parc des usines de dépollution et 80% de la capacité de traitement. Son développement est dû à ses excellentes performances vis-à-vis de la pollution carbonée, azotée et phosphorée pour que l'exploitation soit correcte. Le principe de ce procédé est simple. Une biomasse libre élimine les composés polluants en mode aérobie. L'oxygène nécessaire aux réactions est apporté par aération [76].

### III.2. Traitement biologique

Le traitement biologique des eaux fait appel à différents types de fermentation. Une fermentation se définit comme étant une dégradation de certaines substances organiques, souvent accompagnée de dégagements gazeux sous l'action d'enzymes secrétés par les microorganismes [77].

### III.3. Boue activée

La boue activée peut être considérée comme un organisme vivant qui se nourrit, respire, se développe et meurt.

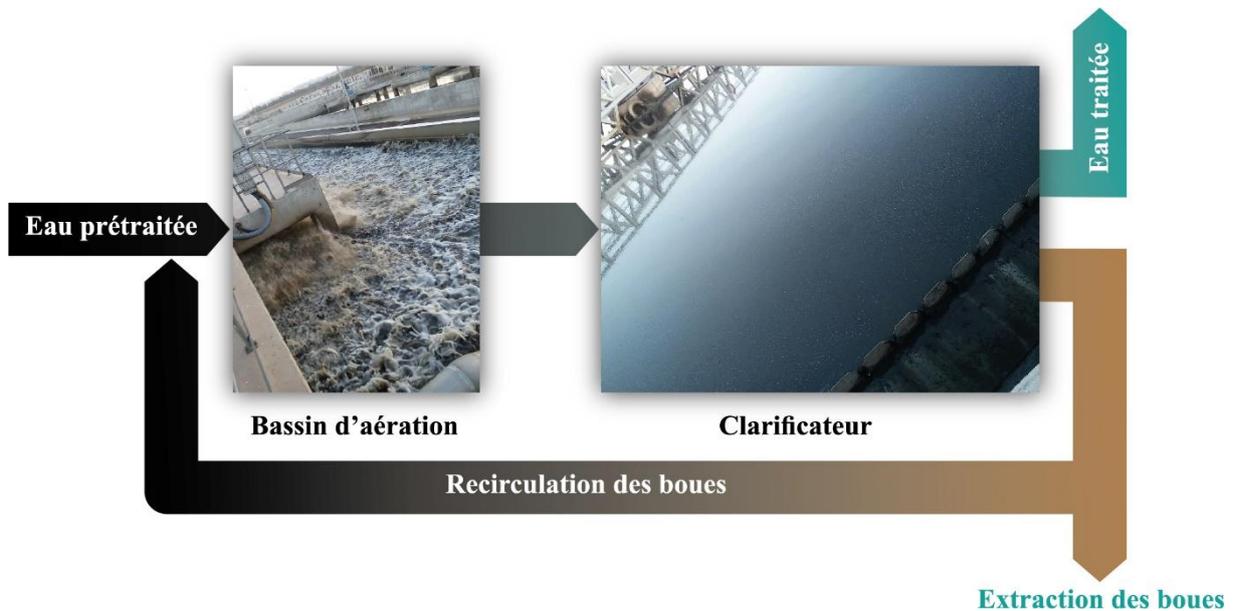
D'une manière générale, toutes les boues activées assurent une élimination d'azote [78].

#### III.3.1. Principe [76]

Pour comprendre le principe de fonctionnement de ce procédé, imaginons l'installation comme une gigantesque table, sur laquelle la pollution est la nourriture et les convives sont les bactéries. On peut lister les problèmes posés et émettre des solutions. La pollution arrive continuellement. Sa dégradation est aérobie et assurée par une biomasse adaptée, suffisante et constante. Il faut ensuite séparer l'eau claire de la boue biologique.

### III.4. Schéma de base d'une station d'épuration [76]

Le bassin d'aération reçoit l'eau prétraitée c'est-à-dire dégrillée, dessablée et dégraissée. La biomasse dispersée, adsorbe et élimine une partie plus ou moins importante de la pollution, en fonction du temps de séjour et de la charge de la station. L'objectif pour lequel elle a été construite est essentiel.



**Schéma III.1.** Concept simplifié de la boue activée.

### III.5. Substrat [77]

Substrat est l'ensemble des produits contenus dans une eau et susceptibles d'être utilisés par les bactéries pour leur croissance. Ces éléments peuvent être classés de la façon suivante :

- Eléments majeurs : C, H, O et N ;
- Eléments mineurs : P, K, S et Mg ;
- Vitamines et hormones ;
- Eléments traces ou éléments (Co, Fe, Ni, etc...).

Dans le milieu particulièrement complexe que représente la plupart des eaux résiduaires, les éléments traces, les vitamines et les hormones sont généralement en concentration suffisante pour assurer une épuration correcte. Il en est de même pour K, S et Mg.

Pour qu'un effluent puisse être traité par voie biologique, il doit présenter des caractéristiques compatibles avec la croissance bactérienne : pH, température, absence de produits inhibiteurs ou toxiques (métaux lourds).

# Chapitre IV

---

## *Partie pratique*

### IV.1. Introduction

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles  $HO\bullet$  en milieu acide et en conditions ambiantes [79,80] suivant la réaction (IV.1) (réaction de Fenton) :



Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [81,82] et les colorants [83].

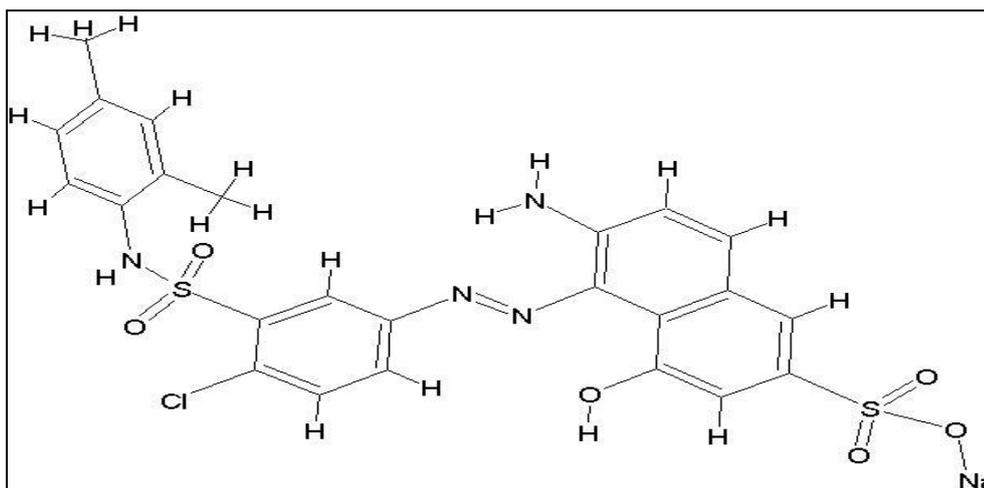
Dans ce travail, on a appliqué un plan d'expériences pour étudier la décoloration du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le procédé Fenton dans le but de déterminer le facteur le plus influant et pour comparer les performances du procédé Fenton et le traitement biologique par boue activée.

### IV.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la  $DL_{50}$  pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la  $CL_{50}$  pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

**Tableau IV.1.** Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	$C_{24}H_{21}ClN_4O_6S_2 Na$
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å <sup>O3</sup>
Concentration en colorant	35-40%
$\lambda_{max}$	500 (nm)
pK <sub>a1</sub> , pK <sub>a2</sub>	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)



**Figure IV.1.** Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

### IV.3. Matériels et méthodes d'analyse

#### IV.3.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HNO<sub>3</sub> ou une solution de NaOH (0.1N).

#### IV.3.2. Mesure de l'absorbance

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

### IV.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton. Plan d'expérience.

#### IV.4.1. Procédures opératoires

Pour chaque expérience, une solution aqueuse synthétique du colorant RN de 200 μM, a été préparée.

Dans toutes les expériences réalisées dans cette partie d'étude, le niveau initial de pH a été fixé à une valeur de 3, par l'addition d'une quantité appropriée de solution d'acide nitrique, le rapport de concentration [Fe<sup>2+</sup>] / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] a été fixé à 1/20 avec une concentration de [Fe<sup>2+</sup>]=0.2 mM [84].

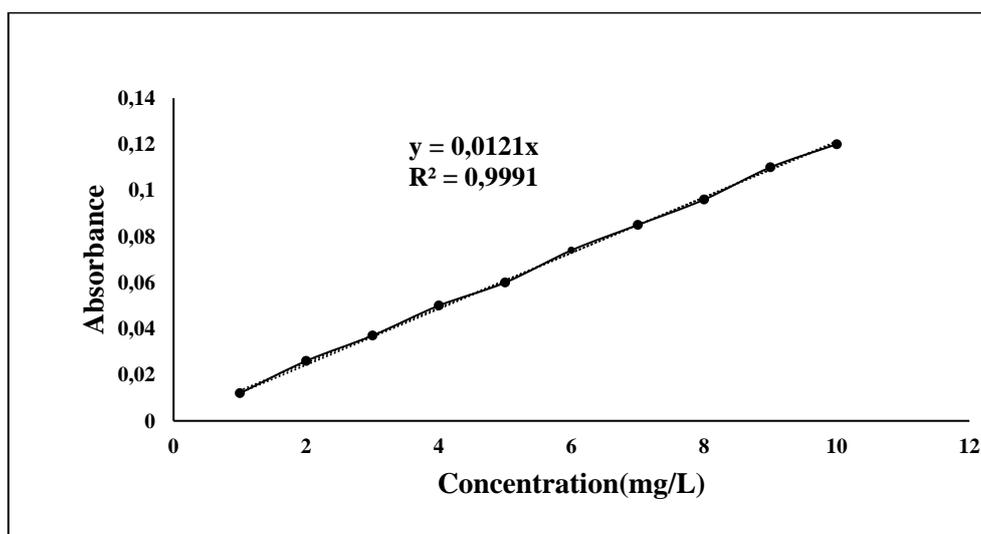
La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : dans un bécher, on introduit un volume de la solution mère du colorant RN (selon les concentrations exigées par l'expérience), on ajuste le pH, puis une quantité de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , ensuite un volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentré, celle-ci est agitée sous une température de réaction constante en utilisant un bain thermostaté. Les échantillons prélevés en fonction du temps de traitement doivent être analysés immédiatement car la réaction continue après le prélèvement, donc la mesure de l'absorbance doit terminer dans une minute [85].

### IV.4.2. Résultats et discussion

#### IV.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant RN par spectrophotométrie se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

Les résultats des absorbances sont représentés sur la figure (IV.2).

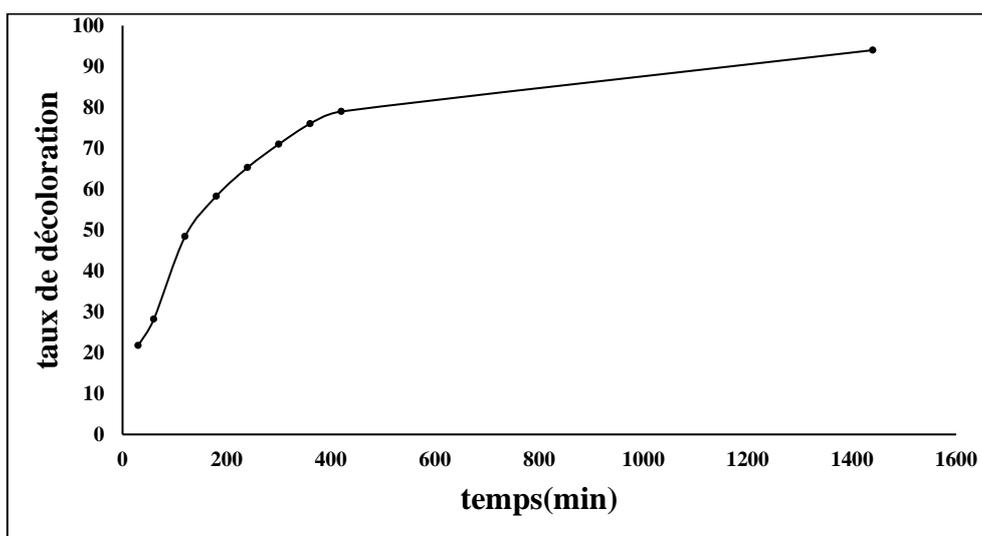


**Figure IV.2.** Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné  $A = 0.0121 C$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.9991$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

### IV.4.2.2. Cinétique de décoloration du colorant RN

Les colorants azoïques sont peu solubles en milieu aqueux. Les mesures de l'absorbance à  $\lambda_{\max}$  du colorant RN en fonction du temps ont donné les résultats représentés sur la figure (IV.3).



**Figure IV.3.** Evolution de la cinétique de décoloration du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales :  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$ ,  $T = 303\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{RN}] = 200\mu\text{M}$ .

D'après ces figures, on remarque que pour le système Fenton la cinétique d'oxydation se divise en deux étapes :

1-La première est rapide caractérisée par la formation des radicaux hydroxyles  $\text{HO}\bullet$ , qui sont très réactifs vis-à-vis des composés existants dans le colorant.

2-La deuxième étape, sa cinétique est lente, ce qui correspond à la dégradation des intermédiaires radicalaires plus réfractaires à l'oxydation.

Cette constatation est confirmée par Israilides et al [86] lors de l'oxydation des margines par la méthode électrochimique. Balcioglu et al [87] ont trouvé aussi, en oxydation de deux colorants commerciaux, que la disparition de la DCO est rapide en premier temps (quelques min), et après ce temps elle se ralentit et devient presque constante. La même chose a été

## Chapitre IV : Partie pratique

observée lors de l'oxydation de différents composés aromatiques polynucléaires par le réactif de Fenton, tel que la réaction se termine après 5 à 10 min de traitement [88].

### IV.4.2.3. Modélisation par le plan d'expériences

Il existe une panoplie d'outils informatiques pour la mise en œuvre et la facilitation des calculs et analyses de plans d'expérience. Dans notre cas, nous avons opté pour le logiciel Ellistat® de l'éditeur Pillet Consulting®, entreprise spécialisée dans les outils statistiques et d'analyse de données, fournisseur de solutions pour plusieurs centres de recherche et de développement dans le monde tels que Bosch, Safran, Somfy, le Groupe SEB, Medtronic et Qualimatest [89].

#### IV.4.2.3.1. Présentation du logiciel Ellistat®

Développé par Pillet Consulting®, Ellistat® est un logiciel complet de statistiques et d'analyse de données. Intuitif et doté de guides et assistants, il offre une interface ergonomique et intuitive préparée pour une analyse de données et de calculs rapides et efficace.

Ellistat® permet le montage des plans d'expérience à travers un tableur, de leur analyse via des tableaux automatisés de calculs ainsi qu'un module de calcul prévisionnel, utile lors de la vérification de la pertinence des données et des résultats obtenus.

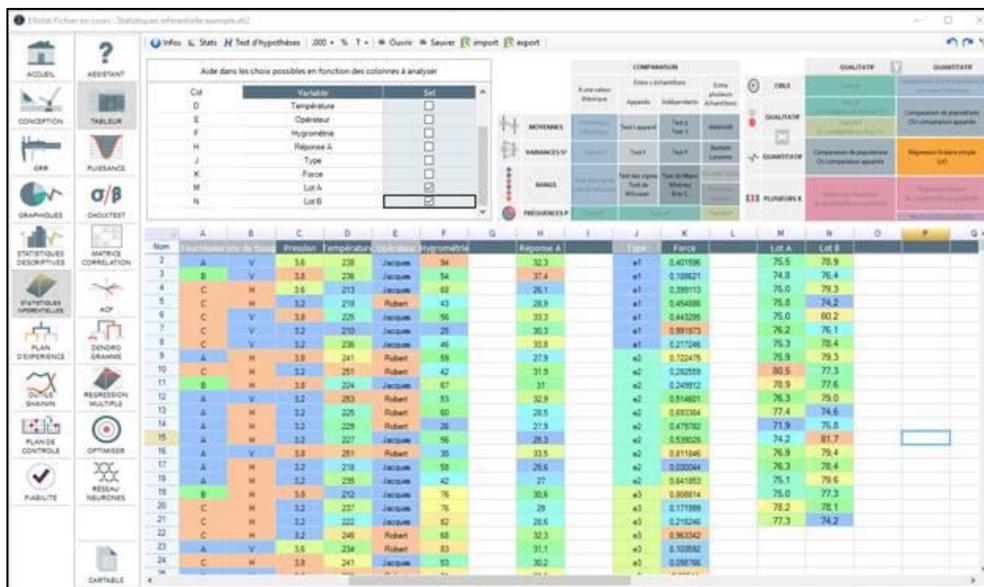


Figure IV.4. Interface générale du tableur intégré à Ellistat®.

## Chapitre IV : Partie pratique

---

### IV.4.2.3.2. Choix des facteurs

Pour l'étude du complexe d'inclusion, nous avons retenu les trois facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau (IV.2).

- Facteur 1 : la vitesse d'agitation en (tpm) ;
- Facteur 2 : la concentration en ( $\mu\text{M}$ ) ;
- Facteur 3 : le temps en (min).

### IV.4.2.3.3. Choix de la réponse

Le taux de décoloration du colorant RN constitue la réponse Y à étudier.

### IV.4.2.3.4. Choix du plan expérimental

Le plan considéré est le plan factoriel complet à deux niveaux  $2^3$ . La matrice d'expériences est formée de 08 combinaisons des trois facteurs retenus pour cette étude. Les résultats des essais sont consignés dans le tableau (IV.2) correspondant à une température de  $30^\circ\text{C}$ .

### IV.4.2.3.5. Elaboration du modèle de 1er degré

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet  $2^3$  s'écrit :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{IV.2})$$

Où:

- $\hat{y}$ : la réponse estimée ;
- $x_1, x_2$  et  $x_3$ : les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles vitesse d'agitation, concentration et temps.
- $a_0$  : Coefficient constant du modèle;
- $a_1, a_2$  et  $a_3$ : Coefficient correspondant respectivement aux facteurs vitesse d'agitation, concentration et temps;
- $a_{12}$ : Coefficient du terme  $x_1x_2$  ;
- $a_{23}$ : Coefficient du terme  $x_2x_3$  ;
- $a_{13}$ : Coefficient du terme  $x_1x_3$  ;
- $a_{123}$ : Coefficient du terme  $x_1x_2x_3$ .

**Tableau IV.2.** Matrice d'expériences du plan  $2^3$  et résultats obtenus.

N° essai	Vitesse d'agitation	Concentration	Temps	Taux d'élimination (%)
1	-1	-1	-1	18.41
2	+1	-1	-1	41.43
3	-1	+1	-1	6.21
4	+1	+1	-1	17.59
5	-1	-1	+1	85.90
6	+1	-1	+1	96.74
7	-1	+1	+1	75.50
8	+1	+1	+1	80.48
Niveau -1	150 tpm	50 $\mu$ M	30 min	
Niveau +1	800 tpm	500 $\mu$ M	1440 min	

### IV.4.2.3.6. Effet des facteurs

#### IV.4.2.3.6.1. Effet du facteur de vitesse d'agitation

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 46.505 à 59.06 % quand la vitesse d'agitation passe de 150 à 800 tpm.

Le taux d'élimination du colorant quand la vitesse d'agitation passe de 475 à 800 tpm est de 6.28 %. Cette augmentation représente l'effet du facteur « vitesse d'agitation » (Figure IV.5).

#### IV.4.2.3.6.2. Effet du facteur de concentration

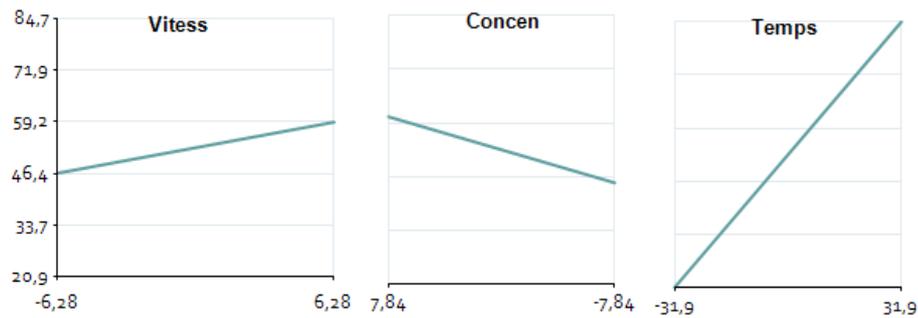
Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 60.62 à 44.945 % quand la concentration passe de 50 à 500  $\mu$ M.

Le taux d'élimination du colorant quand la concentration passe de 275 à 500  $\mu$ M est de -7.84%. Cette augmentation représente l'effet du facteur « concentration » (Figure IV.5).

#### IV.4.2.3.6.3. Effet du facteur de temps

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 20.91 à 84.655 % quand le temps passe de 30 à 1440 min.

Le taux d'élimination du colorant quand le temps passe de 735 à 1440 min est de 31.9%. Cette augmentation représente l'effet du facteur « temps » (Figure IV.5).

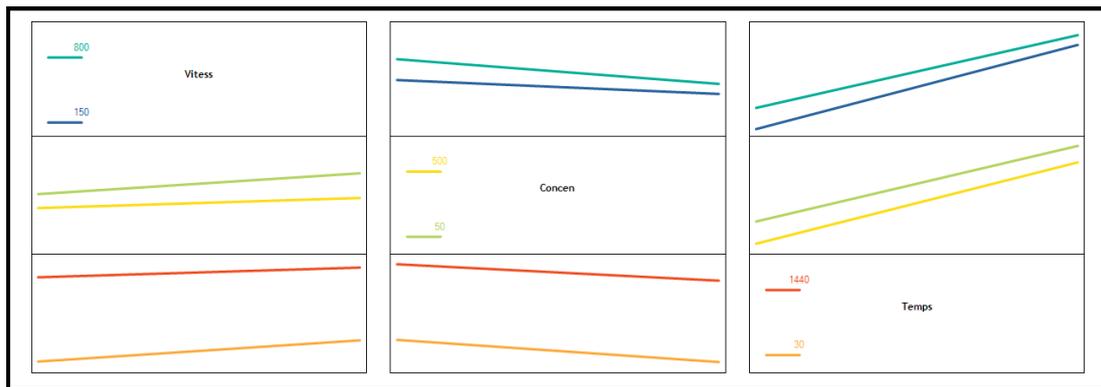


**Figure IV.5.** Effet des facteurs vitesse d’agitation, concentration et temps sur le taux d’élimination du colorant Rouge de Nylosane.

Ces résultats montrent que le facteur temps est le plus influent dans cette étude.

**IV.4.2.3.6.4. Effet des interactions entre les facteurs**

Les graphes des interactions montrent les effets d’un facteur au niveau bas et au niveau haut d’un autre facteur.



**Figure IV.6.** Diagramme des interactions entre la vitesse d’agitation, la concentration et le temps.

D’après le diagramme vitesse d’agitation, concentration, on remarque que l’effet de la vitesse d’agitation est plus élevé quand on se trouve à une concentration basse. Cela signifie aussi que l’effet de la concentration est plus important quand la vitesse d’agitation est rapide.

D’après le diagramme vitesse d’agitation, temps, on remarque que l’effet de la vitesse d’agitation est plus élevé quand on se trouve au temps minimal. Cela signifie aussi que l’effet de temps est plus important quand la vitesse d’agitation est lente.

## Chapitre IV : Partie pratique

D'après le diagramme concentration, temps, on remarque que l'effet de la concentration est plus élevé quand on se trouve au temps minimal.

Cela signifie aussi que l'effet de temps est plus important quand la concentration est élevée.

Ces résultats montrent qu'il y a interaction entre la concentration et la vitesse d'agitation, la concentration et le temps et la vitesse d'agitation et le temps, parce que les deux droites dans chaque graphe d'interaction n'ont pas la même pente [73].

Les trois interactions d'ordre 2 ont des valeurs à peu près identiques mais de signes différents. L'interaction d'ordre 3 est pratiquement nulle. Les résultats obtenus permettent d'écrire le modèle donnant le taux d'élimination du colorant RN en fonction des niveaux des trois facteurs.

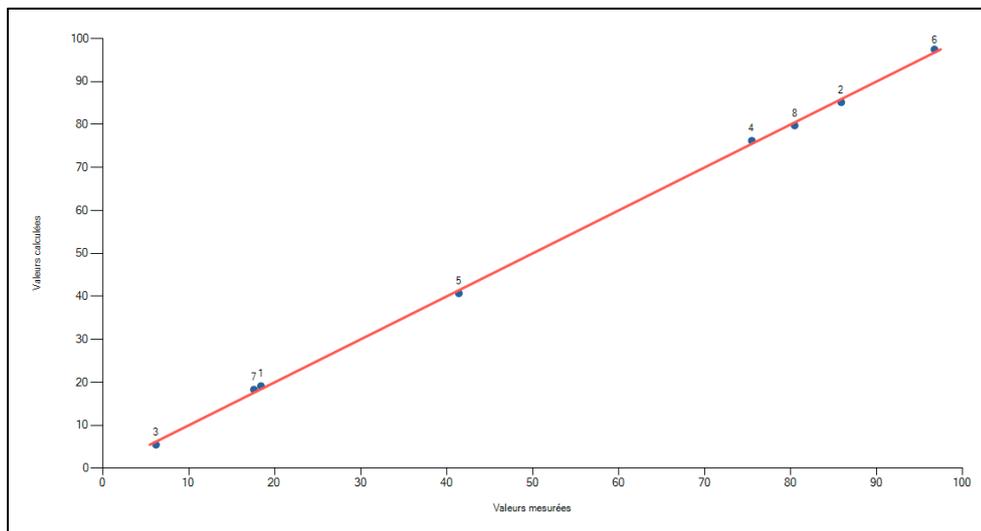
La relation en unités légales, donnée par le logiciel, est la suivante :

$$y = 14.01 + 0.03499 * \text{Vitesse} - 0.02606 * \text{Concentration} + 0.04799 * \text{Temps} - 2.991 * 10^{-5} * \text{Vitesse} * \text{Concentration} - 1.014 * 10^{-5} * \text{Vitesse} * \text{temps} + 7.392 * 10^{-6} * \text{Temps} * \text{Concentration}$$

(IV.3)

### IV.4.2.3.7. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales

La figure (IV.7) montre bien que les taux d'élimination calculés à partir du modèle élaboré (y) sont identiques aux taux d'élimination trouvés expérimentalement.

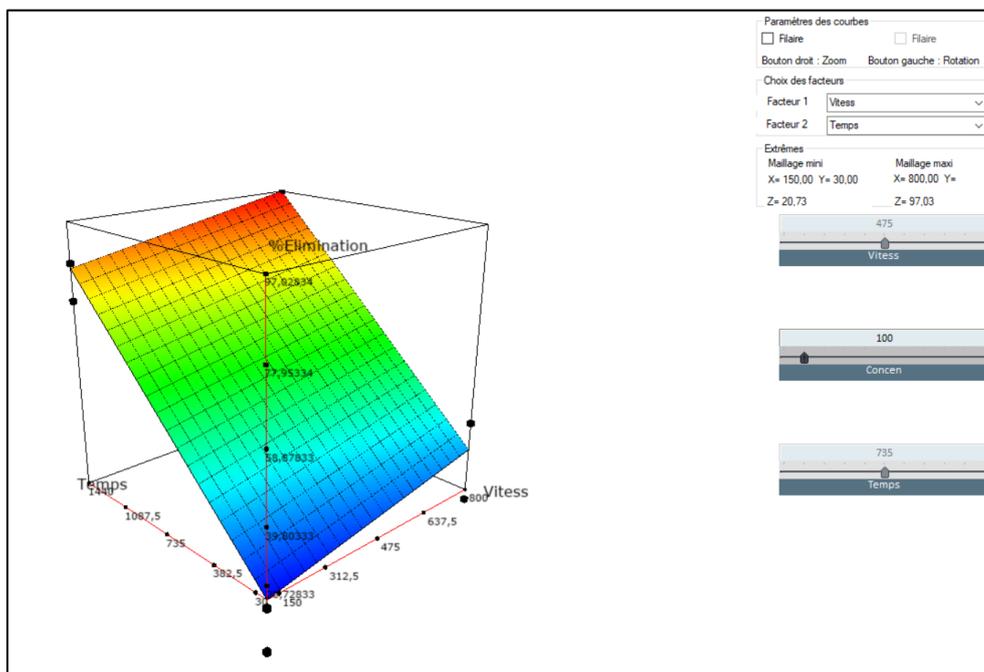


**Figure IV.7.** Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience.

### IV.4.2.3.8. Courbe 3D

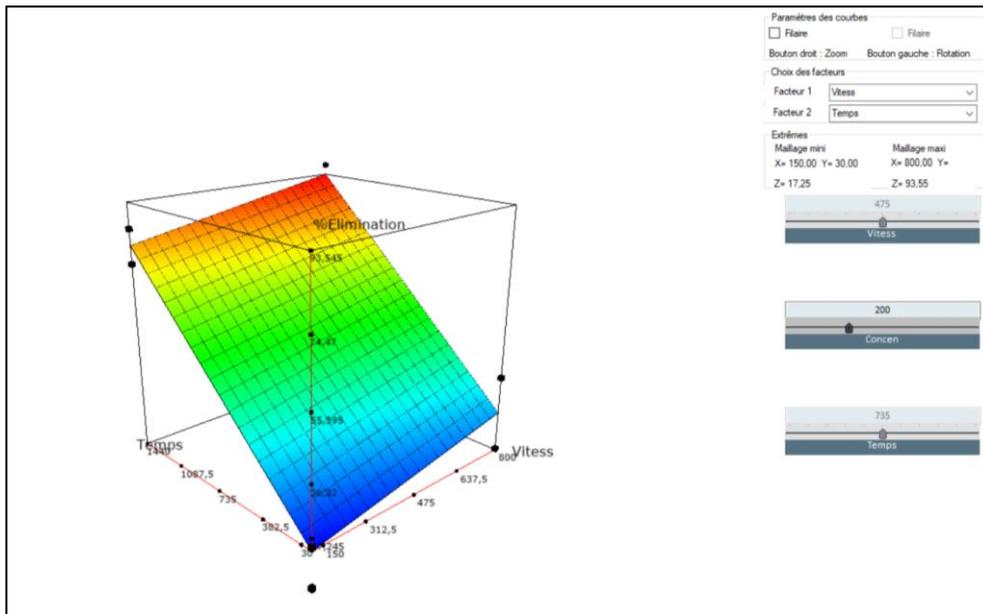
En utilisant un logiciel de plan d'expériences, tous les calculs sont réalisés avec facilité et rapidité. Les logiciels permettent aussi de tracer des graphiques faisant ressortir les principales caractéristiques de l'étude. Ils multiplient la puissance de raisonnement de l'expérimentateur et réalisent des calculs impossibles à faire à la main. En effet, dès que le nombre de facteurs augmente, les calculs se compliquent et l'utilisation d'un logiciel facilite considérablement la tâche de l'expérimentateur.

La courbe 3D générée par le logiciel, nous permet de simuler la surface de réponse en choisissons deux facteurs relatifs (axes X et Y). La machine de learning nous permet de prévisualiser les valeurs extrêmes du pourcentage d'élimination (axe Z), à chaque changement de valeur d'un autre facteur.



**Figure IV.8.** Courbe 3D, facteurs sélectionnés Vitesse (Axe X), Temps (Axe Y), Concentration fixée à 100 $\mu$ M.

Nous pouvons observer sur la figure (IV.8), que la valeur théorique du pourcentage d'élimination du colorant se situe entre  $Z_{\min} = 20.73\%$  et  $Z_{\max} = 97.33\%$ .



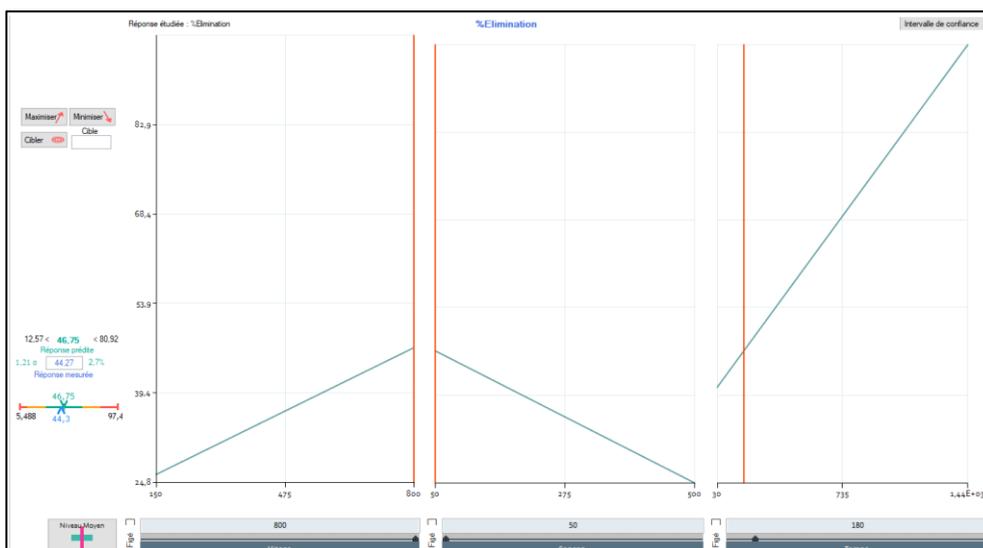
**Figure IV.9.** Courbe 3D, facteurs sélectionnés Vitesse (Axe X), Temps (Axe Y), Concentration fixée à 200 $\mu$ M.

Nous pouvons observer sur la figure (IV.9), que la valeur théorique du pourcentage d'élimination du colorant se situe entre  $Z_{\min} = 17.25\%$  et  $Z_{\max} = 93.55\%$ .

#### IV.4.2.3.9. Vérification du modèle

A partir de l'équation du modèle, le logiciel peut calculer le taux d'élimination du colorant pour une vitesse d'agitation, une concentration et un temps qui appartiennent au domaines choisis.

La figure (IV.10) montre le résultat d'une expérience faite au laboratoire, avec une vitesse d'agitation de 800 tpm, une concentration de 50  $\mu$ M et un temps de 180 min.



**Figure IV.10.** Système de prévision et de calcul d'erreur relative.

## Chapitre IV : Partie pratique

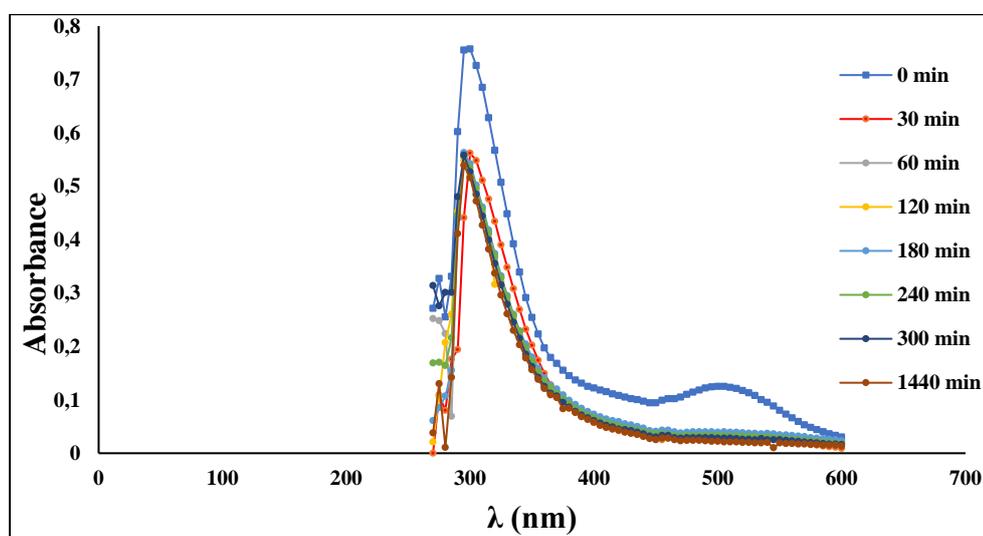
Le taux d'élimination du colorant obtenu expérimentalement est :  $y = 44.27\%$ .

Le taux d'élimination du colorant prévu par le logiciel est :  $y = 46.75\%$ .

En conclusion, le résultat obtenu par le modèle et celui obtenu expérimentalement sont très proches, avec une perte de 2.7 %. Cela confirme la validité de notre modèle dans le domaine d'étude choisi.

### IV.4.2.4. Le spectre UV-Visible du colorant RN

Les spectres d'absorption UV-Visible du colorant RN ont été étudiés à différents temps de traitement. Les spectres de la solution de RN présentent une importante bande dans le visible, située à 500 nm relative à la liaison azoïque et des bandes d'absorption dans la région UV attribuées à la présence des cycles aromatiques. La bande à 310 nm peut être attribuée aux cycles de naphthalène. Après traitement par le procédé Fenton, la bande à 500 nm qui caractérise le groupement chromophore tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Cette bande disparaît presque totalement en 24 heures de traitement. Dans la partie UV, on remarque l'apparition d'autres pics, ce qui prouve que la molécule du RN a été dégradée.



**Figure IV.11.** Spectre UV-Vis du colorant RN à différents temps de traitement. Conditions expérimentales :  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$ ,  $[\text{RN}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ .

### IV.5. Etude comparative entre le procédé fenton et le procédé biologique par boue activée.

Les procédés biologiques à biomasse en suspension, du type des boues activées, sont appliqués pour le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles. Leur principe repose sur

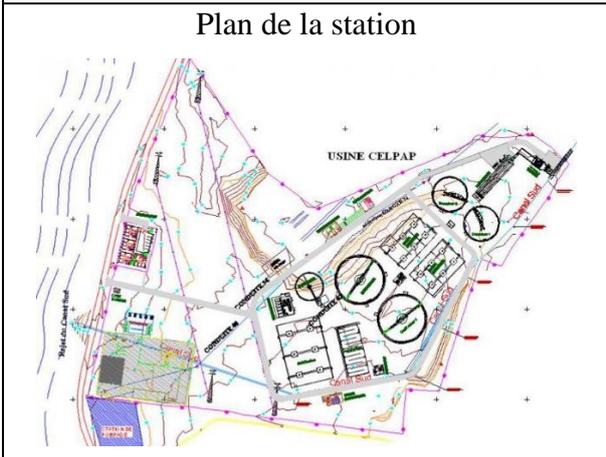
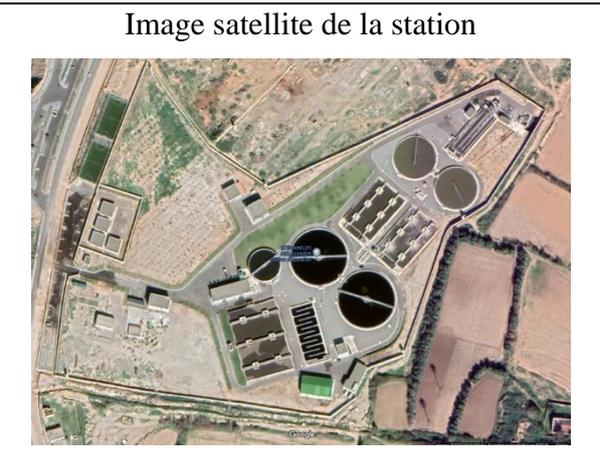
## Chapitre IV : Partie pratique

le constat suivant : un effluent, dans lequel on insuffle de l'air, est le lieu du développement progressif d'une flore bactérienne et cela au détriment des matières organiques polluantes appelées substrat.

### IV.5.1. Présentation de l'entreprise

Notre traitement biologique a été effectué au niveau du laboratoire suite à la visite de la Station d'Épuration Khelifi Abdelkrim, située sur la route des Sablettes, à côté de l'ancienne usine CELPAP, Commune de Mazagran. Le tableau (IV.3) décrit les caractéristiques techniques principales de cette station.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques techniques principales de la station.

<b>Dénomination de l'entreprise</b>	STEP KHELIFI ABDELKRIM
<b>Adresse</b>	Route des Sablettes, Commune de Mazagran, W. Mostaganem, Algérie
<b>Situation géographique</b>	35.904285N, 0.0547718W
<b>Milieu récepteur</b>	Mer (Plage des Sablettes)
<b>Nature des eaux brutes</b>	Eaux urbaines
<b>Capacité</b>	56 000 m <sup>3</sup> /j
<b>Débit moyen en temps sec</b>	2 334 m <sup>3</sup> /j
<b>Débit de pointe en temps sec</b>	3 753 m <sup>3</sup> /j
<b>Débit max admis en temps de pluies</b>	56 000 m <sup>3</sup> /j
<b>Plan de la station</b>	<b>Image satellite de la station</b>
 A detailed technical site plan of the wastewater treatment plant. It shows various circular and rectangular tanks, buildings, and infrastructure. Labels include 'USINE CELPAP' and 'STEP KHELIFI ABDELKRIM'. The plan is color-coded with red, green, and blue lines and dots.	 A satellite photograph of the wastewater treatment plant. It shows several large circular tanks, rectangular basins, and surrounding buildings and roads. The terrain is a mix of green and brown, indicating some vegetation and open land.

### IV.5.2. Procédures opératoires

Les boues activées récupérées de la station d'épuration ont été lavées cinq fois, avec de l'eau du robinet et de l'eau distillée, puis centrifugées à 3000 tr/min pendant 10 min.

## Chapitre IV : Partie pratique

---

La méthode générale suivie dans cette expérience est la suivante : dans un erlenmeyer, on introduit un volume de 250 ml de la solution du colorant RN, une masse de 0.5 g de boue activée, ajouté à cela, une base minérale. Nous ajustons le pH à 7. Cette solution est agitée sous une température de réaction constante en utilisant un bain thermostaté. L'échantillon à analyser est ensuite centrifugé pendant 10 min, après la fin de la réaction.

### IV.5.3. Résultats et discussions

Compte tenu du taux d'élimination maximal déterminées précédemment, à partir du plan d'expérience, on a retenu les conditions opératoires suivantes :

Vitesse d'agitation(tpm)	800
Temps (min)	1440
Température (K)	303
[RN] ( $\mu\text{M}$ )	50

**Tableau IV.4.** Comparaison de performance de décoloration du colorant RN par les deux procédés.

Procédés	Taux de décoloration (%)
Fenton	96.74
Traitement biologique par boue activée	76.69

D'après les résultats portés sur le tableau (IV.4), il ressort que le procédé fenton est le plus performant.

#### IV.5.3.1. Avantages et inconvénients

##### IV.5.3.1.1. Fenton

Avantages constatés sont :

- La génération des radicaux HO•, qui ont conduit à la minéralisation de notre polluant ;
- Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et le sel de fer, sont disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'environnement ;
- Pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
- Le processus est technologiquement simple ;

## Chapitre IV : Partie pratique

---

- Les réactifs sont faciles à manipuler ;
- Le procédé ne nécessite pas un matériel spécifique.

Inconvénients constatés sont :

- La nécessité d'ajuster le pH à 3, ce qui consomme beaucoup d'acide ;
- Régénération du catalyseur limitée.

### IV.5.3.1.2. Traitement biologique par boue activée

Avantages constatés sont :

- Procédé performant ;
- Rendement stable ;
- Coût modéré pour le procédé de base ;
- Les boues utilisées sont moins hydrophiles. Cela rend la décantation plus aisée ;
- Traitement de la pollution carbonée très performant.

Inconvénients constatés sont :

- Procédé avec un haut degré de mécanisation, impliquant un entretien minutieux ;
- L'abattement des germes pathogènes est faible et le traitement tertiaire et donc nécessaire ;
- Ajout de produits chimiques ;
- Risque sanitaire minime.

# Conclusion générale

---

---

## Conclusion générale

Les processus Industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu deux objectifs. Le premier était d'étudier la modélisation du procédé d'oxydation avancé : Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) par plan d'expérience pour l'élimination d'un polluant organique. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane. Le deuxième objectif était de comparer les performances du procédé d'oxydation avancé : Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le traitement biologique par boue activée.

Nous avons divisé notre étude en deux parties :

La première partie a été consacrée à l'étude de décoloration de la solution du Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, en appliquant un plan d'expérience, qui montre que :

- Le facteur temps est le plus influent dans cette étude.
- Le modèle obtenu a mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents facteurs.
- La validité de notre modèle dans le domaine d'étude choisi est confirmée.

L'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé d'oxydation avancé : Fenton, et le plan d'expérience appliqué ainsi que le logiciel choisi ont donné des résultats satisfaisants.

La deuxième partie a été consacrée à la comparaison des performances du procédé d'oxydation avancé Fenton et le traitement biologique par boue activée.

Le procédé Fenton conduit à la minéralisation, et non seulement à la décoloration.

Le procédé Fenton a permis d'atteindre un taux d'élimination supérieurs à **90%**.

# Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457.
- [2] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784.
- [3] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ».Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004
- [4] Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(III)/Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [5] Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.
- [6] Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J.Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.
- [7] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35(4), 95-102.
- [8] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 166-175.
- [9] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research 36, 1034–1042.
- [10] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. Environmental Technology 22, 813-822.
- [11] Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.
- [12] Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of Hazardous Materials 139, 244-253.

## Références bibliographiques

---

- [13] Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B : environmental* 66, 58-63.
- [14] Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331.
- [15] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [16] Hislop K.L, 1999. The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogen peroxide systems. Thèse de doctorat, université de Weston Ontario.
- [17] Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chromium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta* 70, 668-675.
- [18] HAAG W., YAO C.C.D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1005-1013.
- [19] BUXTON G.U., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 2, 513-759.
- [20] SMITH R.M., MARTELL A.E. *Critical stability constants*; New York : Plenum Press, 1976.
- [21] MARUTHAMUTHU P., NETA P., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 710 –713.
- [22] BLACK E.D., HAYON E., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3199-3203.
- [23] STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 1981, 17, 229-233.
- [24] STAEHELIN J., BÜHLER R.E., HOIGNE J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO• and HO<sub>4</sub>• as chain intermediate. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 24, 5999-6004.
- [25] SPADARO J.T., ISABELLE L., RENGANATHAN V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Envir. Sci. Techn.*, 1994, 26, 1389-1383.

## Références bibliographiques

---

- [26] BANDARA J., MORRISON C., KIWI J., *et al.* Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 1996, 99, 57-66.
- [27] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., *et al.* The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 2001, 35, 5, 1338-1343.
- [28] DE HEREDIA J.B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J.R., PERES J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2001, 45, 85-90.
- [29] HABER F., WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A.*, 1934, 134, 332-351.
- [30] KIWI J., LOPEZ A., NADTOCHENKO V. Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Env. Sci. Techn.*, 2000, 34, 2162-2168.
- [31] KUO W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 1992, 26, 7, 881-886.
- [32] LIN S.H., LO C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, 1997, 31, 8, 2050-2056.
- [33] Roques H, 1990. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, pp : 715-758.
- [34] Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.* 33 No 5, pp 1247-1251.
- [35] Beltrán F.J., Enciner J.M., Gonzalez J.F., 1997a. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2: Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research* 31, 2415-2428.
- [36] Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50.
- [37] Debellefontaine H., Striolo Ph., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J., 1992. Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés. *Revue des sciences de l'eau* 5, 555-572.
- [38] Koller E, 2001. Génie chimique. L'usine nouvelle, Dunod-Paris, pp : 38.
- [39] Kušić H., Koprivanac N., Lončarić Božić A., Selanec I., 2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B136*, 632-644.

## Références bibliographiques

---

- [40] Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S., Lai J-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125.
- [41] Catrinescua C., Teodosiua C., Macoveanua M., Miehe-Brendleb J., Le Dred R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154–1160.
- [42] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 243-248.
- [43] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [44] Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today* 55, 61-69.
- [45] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [46] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [47] Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *Journal of Hazardous Materials B* 127, 111–119.
- [48] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard Mater.* 116, 95–102.
- [49] San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B* 101, 315–322.

## Références bibliographiques

---

- [50] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [51] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [52] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J.Agric. Food Chem* 49, 1873-1880.
- [53] Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-8.
- [54] Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and  $Fe^{2+}$  from acidic waste liquor. *Desalination* 160, 123-130.
- [55] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [56] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685-700.
- [57] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, *J. Hazard. Mater* 96, 259-276.
- [58] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *J. Hazard. Mater* 96, 277-290.
- [59] Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere* 64, 1536-1540.
- [60] Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D, 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B : Environmental* 72, 26-36.
- [61] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.
- [62] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of hazardous materials B136*, 618-623.

## Références bibliographiques

---

- [63] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39,3891-3899.
- [64] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378.
- [65] Kuo C.Y. et Lo S.L. (1999) « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, 38, 2041-2051.
- [66] Pignatello J.J. (1992) « Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- [67] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991a) « Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1419-1427.
- [68] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991b) « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777-782.
- [69] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.
- [70] M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, A. Kamoun, Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions, Paris 2012.
- [71] O. Abdelhakim, S. Ferhat, Modélisation et Optimisation de la Complexation par la  $\beta$ -Cyclodextrine d'un polluant organique modèle : l'Aniline, Université A. MIRA – BEJAIA, 2012 -2013.
- [72] J.Goupy, Plan d'expériences pour surface de réponse, Ed Dunond, Paris, 1999.
- [73] Jacques Goupy, Introduction aux plans d'expériences, 3<sup>e</sup> Ed Dunod, France 2006.
- [74] Jacques Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Paris 2012.
- [75] Claude Hoinard, Les plans factoriels complets à 2 niveaux, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques, Univeristé de Tours, France. Cours en ligne, 2009.

## Références bibliographiques

---

- [76] Claude Cardot, Les traitements de l'eau pour l'ingénieur - Procédés physico-chimiques et biologiques - Cours et problèmes résolus - Génie de l'environnement - Niveau B, Technosup, Ellipses, France 2010.
- [77] S. A. Degraemont, Memento technique de l'eau, Rueil-Maison, France 2005.
- [78] Philippe Duchène, Elimination de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités, Cemagref édition, Paris 1990.
- [79] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [80] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [81] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [82] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [83] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [84] Amel Belayachi-Haddad, Elimination d'un colorant anionique par Adsorption, Electrocoagulation, Fenton, Université de Mostaganem, 2017.
- [85] Jian H.S., Sheng P.S., Jing Y.S., Rui X.S., Li P.Q., Hui Q.G., Mao H.F., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [86] Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61, 163-170.
- [87] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822.
- [88] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685-700.

## Références bibliographiques

---

[89] Pillet-Consulting©, avril 2018, [http:// ellistat.com/](http://ellistat.com/).