



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés de l'environnement

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Optimisation par méthodologie plan d'expérience d'un procédé FENTON
like par CrVI d'un colorant anthraquinonique type acide vert 25**

Présenté par

- DERMECHE Souhila
- HADDI Rayane Marwa

Soutenu le 24/06/ 2023

Devant le jury composé de :

Président :	GHEZZAR Mouffek redouane	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	SLAMANI Samira	Maître de conférences B	Université de Mostaganem
Rapporteur(e) :	BENIDRIS Elbatoul	Maître de conférences B	Université de Mostaganem
Co-rapporteur	Hachemi Chaïma		

Année universitaire 2022/2023

REMERCIEMENTS

On remercie tout d'abord **Dieu**, le Tout-Puissant, de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail de master a été réalisée au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'université de Mostaganem, sous la direction du **Mme. Professeur Fatiha ABDELMALEK**. Nous tenons ici à la remercier de nous avoir donné les moyens de mener à bien notre travail.

Nous tenons à remercier tout particulièrement notre encadrante **Madame Benidris Elbatoul, Maitre de conférences B** à l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, son aide et ses conseils et sa patience tout au long de la réalisation de ce mémoire.

On remercie la **doctorante Melle.Hachemi Chaïma** pour sa guidance et sa patience durant toute la période de notre stage.

Nous remercions respectueusement **Mme SLAMANI Samira Maitre de conférences B à l'université de MOSTAGANEM** d'avoir examiner ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de nos meilleurs remerciements pour avoir acceptée de juger ce travail.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude à **Mr. Le Professeur GHEZZAR Mouffek Redouane** à l'université de **MOSTAGNEM** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail malgré ses différentes tâches scientifiques et pédagogiques.

Un sincère remerciement est adressé à nos familles pour leur amour, soutien et encouragements. Leur croyance en nos capacités a été une source de motivation et de détermination.

Nos remerciements s'étendent également à toute **l'équipe de laboratoire Steva** qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de notre recherche. Que ce soit par des discussions, des conseils ou des ressources partagées, votre implication a joué un rôle important dans la réussite de ce mémoire.

Sommaire

Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
CHAPITRE I	3
Pollution des eaux ses origine et leurs traitements	3
I.1 Introduction.....	4
I.2 La pollution.....	4
I.2.1 Généralités sur la pollution	4
I.2.2. La pollution des eaux.....	4
I.2.2.3. L'industrie textile.....	5
I.2.2.4. La pollution des eaux dans l'industrie textile	6
I.2.2.5. Les colorants.....	6
I.2.2.6 Nature des principaux colorants	7
I.2.2.7. Classification des colorants	7
I.2.2.8. Le Chrome VI dans l'environnement.....	7
I.2.2.9. Le chrome	7
I.2.2.10. Définitions	8
➤ Chrome (VI)	8
➤ Chrome (III).....	9
I.2.2.11. Les domaines d'utilisation de chrome	9
I.3 TRAITEMENT.....	9
I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	10
I.3.1.1. Définition.....	10
I.3.1.2. Les types des procédés d'oxydation avancés.....	11
I.3.1.3. Procédés Fenton.....	12
I.3.1.4. Application du système Fenton.....	15
I.3.1.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	15
I.3.1.6. Effet de la concentration des réactifs et étude du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$	15
I.3.1.7. Effet du pH La réaction de Fenton.....	16
I.3.1.8. Effet de la température.....	16
I.3.2. Inconvénients du système Fenton.....	16

Sommaire

I.4.	Traitement par Fenton classique et modifié	17
I.4.1.	Traitement par Fenton like.....	17
I.4.2.	Traitement Photo-Fenton.....	17
I.4.3.	Procédés radicalaires (radicaux OH°) et réactivité.....	18
I.4.4.	L'effet de scavenger sur les réactions de type Fenton	19
I.4.5.	Utilisation de méthanol comme scavenger.....	19
CHAPITRE II :	Méthodologie de plan d'expérience	21
II.1.	Introduction.....	22
II.1.1.	Définition.....	22
II.1.2.	L'importance des plans d'expériences	22
II.1.3.	Vocabulaire des plans d'expériences	22
•	Réponse	23
II.1.4.	Domaine d'étude.....	23
II.1.5.	Surface de réponse.....	24
II.1.6.	Méthodologie expérimentale.....	24
II.2.	Le plan optimal.....	25
II.2.1.	Les Avantages de plan optimal.....	26
PARTIE EXPERIMENTAL	27
III.1.	Introduction.....	28
III.2	Matériels et méthodes.....	29
III.2.1	Produits chimiques utilises	29
III.2.1.1.	Polluants de l'étude	29
III.2.2	Méthodologie expérimentale.....	30
III.2.2.1.	Analyse par Spectroscopie UV-VISIBLE	30
III.2.3	Méthodologie.....	32
III.2.4.	Analyse des échantillons	32
III.3.	Méthodologie plane d'expérience pour optimisation	33
III.3.1.	Choix des paramètres de l'optimisation	33
III.3.1.1.	Choix de pH.....	33
III.3.1.2	Choix de l'oxydants (H ₂ O ₂) et de catalyseur (CRVI).....	34
III.4.1.3.	Choix de temp de contact et température.....	34
III.4.	Étude statistique	37
III.4.1.	Plan d'expérience I optimale	38
III.5.1.1.	Analyse des résultats	38
1.	Coefficient de régression linéaire R ²	39
2.	Modèle globale et le manque d'ajustement	39

Sommaire

3.	Effet des facteurs	40
4.	Modèle mathématique	42
III.4.2.	Paramètres optimaux et leurs validations	43
III.5.	La validation expérimentale du procédé FENTON LIKE par CrVI et le suivie de l'étude 44	
III.5.1.	Étude de la décoloration de l'acide vert 25 par procédé Fenton like par CrVI pour différentes combinaisons	45
III.5.2.	Effet des électrolytes	47
III.6.	Cinétique de procédé FENTON like par CrVI	47
III.7.	Proposition d'un mécanisme pour le procédé Fenton like par CrVI	49
	Conclusion générale	50
	Références bibliographiques	53

Liste des abréviations

POA	Procédé d'oxydation avancée
AG25	Acide vert 25
UV-VISIBLE	Ultraviolet -visible
CrVI	Chrome hexavalent
tc	Temp de contact
pH	Potentiel hydrogène
Y	Réponse

Liste des figures

Figure II-I. Domaine de la variation des facteurs [54].....	23
Figure II-II. le domaine d'étude [54].	23
Figure II-III. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [54]	24
Figure III-I-I: Structure semi développé et en 3D de l'acide vert 25[62]	30
Figure III-II: Courbe d'étalonnage de l'Acide vert 25	31
Figure I-V: Courbe de prédiction de plan I optimal.....	39
Figure III-VI: surface de réponse des interactions des facteurs.....	41
Figure III-IX: Décoloration de l'acide vert 25 en fonction de différents systèmes et pour les conditions optimales($[H_2O_2] = 10mM$, $[CrVI] = 1.5mM$, $pH = 6$	45
Figure III-I-X: Balayage de différents systèmes et de procédé FENTON like par $CrVI/H_2O_2$ $pH = 6$	46
Figure III-I-XI : Balayage de différents systèmes et de procédé FENTON like par $CrVI/H_2O_2$ $pH = 4$	46
Figure III-XII: Effet des électrolytes sur le procédé $CrVI/H_2O_2$	47
Figure III-XIII: mécanisme proposé pour le procédé FENON like par $CrVI$ de l'acide vert 25[60]...	49

Liste des tableaux

Tableau I-I. Principaux groupements chromophores auxochromes[10]	6
Tableau I-II. Différents procédés d'oxydation avancés [18]	11
Tableau I-III. synthèse bibliographique de traitement par FENTON.....	12
Tableau II-I.Applications de plan optimal dans différents domaines	25
Tableau 0II-I : regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié	30
Tableau III-II: Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.....	34
Tableau III-III: Matrice d'expérience donnée par plan I optimal obtenus par JMP PRO 14(Variables réelles)	36
Tableau III-IV: matrice d'expérience donné par le plan I optimale en fonction des variables réduites	37
Tableau III-V : Analyse de la variance (ANOVAS) et le lack of fit(manque d'justement)	39
Tableau III-VI: les conditions optimales estimé par logiciels jmp pro 14	43
Tableau III-VII: Conditions optimales pour l'étude FENTON LIKE par CrVI pH=6.....	44

تقدم هذه الأطروحة دراسة متعمقة حول التخلص من الملونات التي تسبب ضررا للبيئة من بينها الملون اخضر 25 و ذلك باستعمال منهجية التصميم التجريبية من اجل البحث عن الظروف التجريبية لاستعمال تقنية لتصفية الماء تسمى " الفنتون المعدل" و هذا الأخير يحتاج لمحفز الا وهو الكروم 6 .

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم تأثير التقنية على فعالية تلون الحمض الأخضر 25 (أغ25)

تستخدم طريقة التصميم التجريبي لتصميم تجارب منهجية لاختبار مجموعات محددة من المؤشرات . تشمل العوامل التي تمت دراستها تركيزات بيروكسيد الهيدروجين (ح212) وأيونات الكروم (السادس) ، ودرجة الحموضة في محلول التفاعل ، ومدة التفاعل

تكشف النتائج التي تم الحصول عليها عن تفاعلات معقدة بين هذا عوامل وتأثيرها الكبير على فعالية تغير اللون. يتم تحديد الظروف المثلى لأقصى قدر من اللون الأخضر الحمضي باستخدام طريقة التصميم التجريبي باستخدام تصميم من النوع "الأول الأمثل".

باستخدام هذه الظروف المثلى ، يتم الحصول على إزالة اللون الفعال للحمض الأخضر 25 (أغ25) ، مما يدل على فعالية عملية تشبه فنتون في علاج الأصباغ العضوية. كما يتم إجراء تحليلات إضافية لتقييم كفاءة الطاقة والجوانب الاقتصادية لإزالة اللون من (أغ 25) من خلال عملية تشبه فنتون. تسلط هذه الدراسة الضوء على أهمية طريقة التصميم التجريبي ، لتحسين تلون الحمض الأخضر 25 (أغ25) بواسطة طريقة فنتون. النتائج الحصول عليها توفير معلومات قيمة لتطوير استراتيجيات العلاج فعالة وقابلة للحياة اقتصاديا من أجل القضاء على الأصباغ العضوية والمياهذي يحتوي على الكرومات عزز هذا النهج تطوير تقنيات مستدامة لمكافحة التلوث ويساهم وبالتالي الحفاظ على البيئة في الصناعات التي تستخدم الأصباغ العضوية

الكلمات المفتاحية: ملون الأخضر -بيروكسيد الهيدروجين -كروم 6-تقنية المعالم التجريبية

Résumé

Ce mémoire présente une étude approfondie sur l'optimisation par méthodologie plan d'expérience de la décoloration de l'Acid Green (Ag25) par procédé FENTON like par CrVI, d'un colorant organique fréquemment utilisé dans diverses industries.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'influence de différents paramètres sur l'efficacité de la décoloration de l'Acid vert 25(Ag25).

La méthode du plan d'expérience est utilisée pour concevoir des expériences systématiques permettant de tester des combinaisons spécifiques des paramètres. Les paramètres étudiés comprennent les concentrations de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions chrome (VI), le pH de la solution réactionnelle, et la durée de la réaction.

Les résultats obtenus révèlent des interactions complexes entre ces paramètres et leur impact significatif sur l'efficacité de la décoloration. Les conditions optimales pour une décoloration maximale de l'Acid Green sont déterminées à l'aide de la méthode du plan d'expérience en utilisant un plan type « I. OPTIMAL ».

En utilisant ces conditions optimales, une décoloration efficace de l'Acid vert 25 (Ag25) est obtenue, démontrant ainsi l'efficacité du procédé Fenton like dans le traitement des colorants organiques. Des analyses complémentaires sont également réalisées pour évaluer l'efficacité énergétique et les aspects économiques de la décoloration de (Ag25) par le procédé Fenton like.cette étude met en évidence l'importance de la méthode du plan d'expérience, pour optimiser la décoloration de l'Acide vert 25 (Ag25) par la méthode Fenton. Les résultats obtenus fournissent des informations précieuses pour développer des stratégies de traitement efficaces et économiquement viables afin d'éliminer les colorants organiques ainsi les eaux usées qui renferme des chromate.

Cette approche favorise le développement de technologies de dépollution durables et contribue ainsi à la préservation de l'environnement dans les industries utilisant des colorants organiques.

Mots clés : Acide vert25-FENTON LIKE-Cr(VI)-plan d'expérience-plan I optimal-optimisation.

Abstract

This paper presents an indepth study on the optimization by experimental design methodology of the decolorization of Green Acid (Ag25) by the FENTON like process by CrVI, an organic dye frequently used in various industries.

The main objective of this study is to evaluate the influence of different parameters on the efficiency of discoloration of Green Acid 25 (Ag25).

The experimental design method is used to design systematic experiments to test specific combinations of parameters. The parameters studied include the concentrations of hydrogen peroxide (H_2O_2) and chromium (VI) ions, the pH of the reaction solution, and the duration of the reaction.

The results obtained reveal complex interactions between these parameters and their significant impact on the efficiency of the bleaching. The optimum conditions for maximum decoloration of Green Acid are determined using the experimental design method using an "I. OPTIMAL" type design.

By using these optimum conditions, effective decolorization of Green Acid 25 (Ag25) is obtained, thus demonstrating the effectiveness of the Fenton like process in the treatment of organic dyes. Further analyzes are also carried out to evaluate the energy efficiency and economic aspects of the discoloration of (Ag25) by the Fenton like process.

In conclusion, this study highlights the importance of the experimental design method, to optimize the decolorization of green acid 25 (Ag25) by the Fenton method.

The results provide valuable information for developing treatment strategies effective and economically viable to remove organic dyes and water wast which contains chromate.

This approach fosters the development of sustainable abatement technologies and contributes thus, the preservation of the environment in industries using organic dyes.

Key words: Acid green-Fenton like-experimental design-optimization-I-optimal.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est considérée comme une richesse rare, elle est une matière première essentielle pour notre planète. L'eau est essentielle à la santé et au maintien des écosystèmes qui fournissent notre alimentation ainsi que d'autres biens et services essentiels. De plus, l'eau est indispensable, dans de nombreux domaines (Hydratation et santé, l'agriculture, Alimentation, Hygiène personnelle, Assainissement, Industrie, Environnement et écosystèmes ...etc.), jouant un rôle clé dans la croissance des cultures et la production alimentaire. Les ressources en eau :

- Les eaux naturelles sont présentes dans la nature sous la forme : de lacs ; fleuves ou rivières ; nappes souterraines ; marais ou lagunes et mers ou océans.
- Les caractéristiques physiques et chimiques seront différentes suivant : leur origine et leur transit dans le milieu naturel.
- Les sources d'eau brute utilisées pour la production d'eau de consommation sont classées en 3 catégories : les eaux des nappes souterraines ; les eaux superficielles courantes et les eaux superficielles de retenues. 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 [1].

La présence de matière colorants dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement, Plusieurs travaux ont été élaborés en vue de déterminer un rendement important de décoloration de ces colorants [2] L'étude de la dégradation de la matière organique est étudiée dès les années 1920, ce qui a permis de développer l'épuration biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques (polluants organiques persistants) [3], [4], [5]. Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse [3]. Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques d'oxydations appelées : Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles O^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants

traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques [6], parmi les POA les plus utilisés et les plus efficaces c'est le procédé par des réactifs Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

Le procédé Fenton est une méthode chimique largement utilisée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques. Il implique la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}) ou ferriques (Fe^{3+}), générant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) très réactifs. Ces radicaux oxydent les polluants organiques, les dégradant en produits biodégradables. Le procédé Fenton peut également utiliser d'autres catalyseurs tels que le cuivre, le zinc ou le chrome. Les procédés de type Fenton sans fer utilisent H_2O_2 comme agent oxydant pour générer des radicaux hydroxyles réactifs qui oxydent les polluants organiques et inorganiques. L'efficacité du procédé dépend de divers paramètres et des études expérimentales spécifiques peuvent être nécessaires pour évaluer les effets du chrome sur le processus. L'objectif de l'étude était de démontrer la capacité du procédé Fenton à éliminer le colorant Acide vert des eaux usées de l'industrie textile en utilisant une méthode de plan d'expériences pour prédire et optimiser les principaux paramètres qui régissent le procédé.

Le manuscrite sera organisé en trois grands chapitres structuré comme suit :

- Le premier chapitre, présente une étude bibliographique qui englobe les généralités sur la pollution des eaux ses origines et nature diverse, une synthèse sur l'industrie textile et ses pollutions. Ainsi une recherche sur les traitements des eaux, une synthèse sur le traitement conventionnel et généralité sur le procédé fenton.
- Le deuxième chapitre contient tous ce qui concerne le plan d'expérience d'une autre part il montre la puissance et l'utilité des plans d'expériences tout en expliquant comment planifier et analyser et modéliser une étude expérimentale.
- Le troisième chapitre consacré pour présenter les principaux résultats trouvés et leurs discussions.
- Une conclusion générale qui récapitule l'essentiel de notre travail d'étude.

CHAPITRE I

Pollution des eaux ses origine et leurs traitements

I.1 Introduction

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Actuellement, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) sont liés à la potabilité de l'eau. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi pour son traitement [7].

I.2 La pollution

I.2.1 Généralités sur la pollution

La pollution est un problème mondial qui affecte l'environnement, la santé humaine et la biodiversité c'est la dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. Elle se manifeste dans divers domaines, tels que la pollution de l'air, de l'eau, du sol et du bruit. La pollution peut provenir de différentes sources, notamment industrielles, agricoles, urbaines et de transport.

Ces différents types de pollution peuvent avoir des effets cumulatifs sur l'environnement et la santé, ce qui souligne l'importance de mettre en place des mesures de prévention et de réduction de la pollution [8]

I.2.2. La pollution des eaux

Est un problème majeur qui affecte les écosystèmes aquatiques, la biodiversité et la santé humaine. Elle résulte de diverses activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture, l'exploitation minière et les activités urbaines.

Les principales sources de pollution des eaux comprennent les rejets industriels non traités, les eaux usées domestiques, les déversements d'hydrocarbures, les produits chimiques agricoles et les déchets solides. Les 3 principales sources de pollution sont :

- Les rejets urbains,
- Les rejets agricoles
- Les rejets industriels

I.2.2.1. Les types de la pollution des eaux

- Pollution chimique
- Pollution biologique
- Pollution d'origine agricole
- Pollution organique
- Pollution thermique
- Pollution par les nutriments
- Pollution par les hydrocarbures

I.2.2.2. Les effets de la pollution des eaux

Les effets sont multiples. Elle peut entraîner la dégradation de la qualité de l'eau, la contamination des sources d'eau douce, des rivières, des lacs, des océans et des nappes souterraines. Cela a un impact néfaste sur la faune et la flore aquatiques, provoquant la diminution de la biodiversité et la destruction des habitats aquatiques. Cette pollution peut également compromettre la sécurité et la santé humaine. Lorsque l'eau potable est contaminée, elle peut entraîner des maladies gastro-intestinales, des infections bactériennes et virales, et même des problèmes de santé à long terme [8].

I.2.2.3. L'industrie textile

C'est une industrie qui désigne l'ensemble des activités liées à la conception, à la fabrication et à la commercialisation des produits textiles. Elle englobe la production de fibres, le tissage, le tricotage, la teinture, l'impression, la confection et la distribution des vêtements, des tissus d'ameublement, des articles de maison et d'autres produits textiles.

Elle joue un rôle essentiel dans notre vie quotidienne en fournissant des vêtements et des textiles utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'habillement, le linge de maison, l'industrie automobile, l'aérospatiale et bien d'autres encore. Les matériaux textiles sont fabriqués à partir de différentes fibres, telles que le coton, la laine, la soie, le polyester, le nylon, etc., qui sont transformées en fils puis en tissus. De plus, cette industrie est parmi les premières causes de la pollution des eaux qui revient a ses rejets des produits chimiques, des colorants etc.

I.2.2.4. La pollution des eaux dans l'industrie textile

Cette pollution fait référence à la contamination des ressources en eau par les substances chimiques, les colorants, les produits chimiques de finition et les déchets générés par les processus de fabrication, de teinture et de traitement des textiles. Ces substances toxiques peuvent être libérées dans les eaux usées industrielles, entraînant des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, la biodiversité et la santé humaine.

Il existe plusieurs sortes de cette pollution tel que :

- Rejets de produits chimiques
- Colorants et agents de blanchiment
- Consommation d'eau
- Déchets solides

I.2.2.5. Les colorants

Sont des composés organiques qui ajoutent de la couleur à différents produits tels que les aliments, les textiles, les cosmétiques et les médicaments. Ils sont souvent synthétisés à partir de produits pétrochimiques et peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur structure chimique et de leur propriété colorante[9] les colorants possèdent des groupements qui les confèrent la couleur, appelés chromophores, et des groupements qui permettent leur fixation, appelés auxochromes. Nitroso (-NO ou -N-OH).

Tableau I-I. Principaux groupements chromophores auxochromes[10]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
• Azo (-N=N-)	• Amino (-NH ₂)
• Nitroso (-NO ou -N-OH)	• Méthylamino (-NHCH ₃)
• Carbonyl (=C=O)	• Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
• Vinyl (-C=C-)	• Hydroxyl (-HO)
• Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	• Alkoxy (-OR)
• Sulfure (>C=S)	• donneurs electrons

I.2.2.6 Nature des principaux colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de Carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule). Soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [11].

I.2.2.7. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [12]. On s'intéresse aux type des colorants de notre étude qui sont :

➤ **Les colorants Anthraquinoniques**

ce sont des colorants ou Leur chromophore est un noyau quinone sur lequel peuvent

- s'attacher des groupes hydroxyles ou amine ;
- utilisés pour les colorants de textile, les encres et les teintures pour les cheveux;
- Forme générale dérivée de l'anthracène ;
- Les plus importants après les colorants azoïques.

I.2.2.8. Le Chrome VI dans l'environnement

La présence dans l'environnement de chrome VI provient principalement des industries qui l'utilisent. Il peut être rejeté :

- Dans l'atmosphère (industries, ou par remise en suspension à partir des sols),
- Dans les eaux (industries, érosion des sols, dépôts atmosphériques, stations d'épuration)
- Dans les sols (épandage de boues d'épuration, engrais, dépôts atmosphériques) [13].

I.2.2.9. Le chrome

➤ **Diagramme de PourBaix**

Le diagramme de Pourbaix est un outil chimique largement utilisé pour analyser la stabilité des espèces chimiques d'un élément en solution aqueuse. Il est tracé en fonction du pH et du potentiel électrochimique, fournissant ainsi des informations sur les conditions dans lesquelles ces espèces sont stables. Le diagramme de Pourbaix permet

de comprendre les réactions redox possibles et les transformations chimiques qui peuvent se produire. Il est essentiel pour étudier des phénomènes tels que la corrosion et la passivation des matériaux, ainsi que pour prédire les conditions de solubilité des composés chimiques. Grâce à ce diagramme, les chimistes peuvent déterminer les conditions optimales pour la synthèse de certains composés ou pour prévenir la corrosion dans diverses applications industrielles.

En résumé, le diagramme de Pourbaix est un outil précieux qui offre une représentation visuelle des conditions de stabilité des espèces chimiques en solution aqueuse, aidant ainsi à mieux comprendre les réactions redox et les propriétés chimiques des éléments[14].

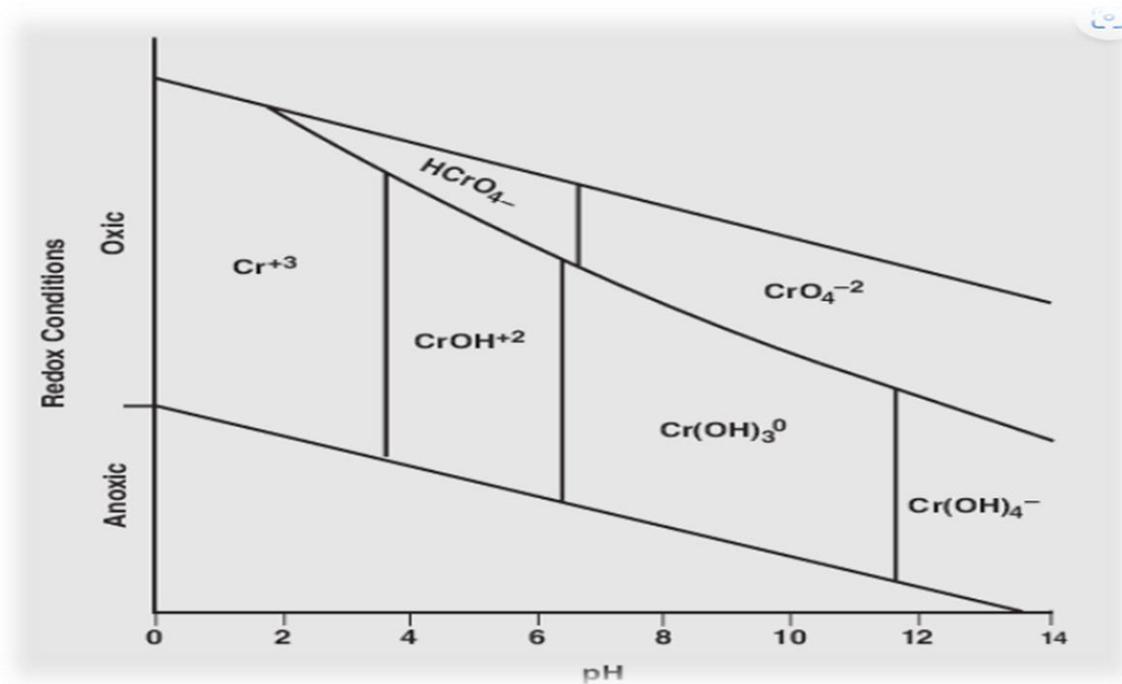


Figure I-I: Diagramme de Pourbaix de chrome hexavalent[15]

I.2.2.10. Définitions

➤ Chrome (VI)

Le chrome VI, également connu sous le nom de chrome hexavalent (Cr^{6+}), est une forme d'oxydation du chrome avec une valence de +6. Il possède une réactivité élevée en tant qu'oxydant, capable d'accepter des électrons d'autres espèces chimiques dans

diverses réactions chimiques. Le chrome 6 est utilisé dans plusieurs industries, y compris l'industrie chimique, la métallurgie et la fabrication de pigments [16].

➤ **Chrome (III)**

Le chrome trivalent, également connu sous le nom de chrome trivalent, fait référence aux ions chrome de charge +3. Le chrome (III) est relativement stable et présente une réactivité plus faible que le chrome (IV). Dans le processus de type Fenton, le chrome (III) peut réagir avec H_2O_2 pour l'oxydation et la conversion en chrome (IV), qui peut ensuite participer à des réactions d'oxydation avancées.

I.2.2.11. Les domaines d'utilisation de chrome

Le chrome est utilisé dans divers domaines en raison de ses propriétés uniques

- Industrie automobile
- Construction et architecture
- Industrie électrique
- Industrie chimique
- Secteur médical.

Cependant, il est important de noter que l'utilisation du chrome, en particulier du chrome hexavalent, peut présenter des risques pour la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, des réglementations strictes sont en place pour contrôler son utilisation et son élimination adéquate afin de minimiser les impacts négatifs.

I.3 TRAITEMENT

L'eau est une ressource précieuse et essentielle à la vie, mais malheureusement, elle peut être sujette à la contamination. La contamination des eaux est un problème mondial qui menace la santé humaine, l'environnement et la biodiversité. Elle est causée par une variété de facteurs tels que les activités industrielles, agricoles et domestiques, ainsi que la pollution atmosphérique et les déversements accidentels de produits chimiques. La contamination des eaux peut entraîner la présence de substances toxiques, de polluants, de bactéries et de virus, mettant ainsi en danger la sécurité de l'eau potable et des écosystèmes aquatiques. Face à ce défi, le traitement des eaux et la mise en place de mesures de préservation et de protection de nos ressources en eau deviennent indispensables pour assurer la disponibilité d'une eau saine et

sécurisée pour les générations présentes et futures. Pour notre étude on s'intéresse aux procédés d'oxydation avancé.

I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

I.3.1.1. Définition

Le procédé d'oxydation avancée (POA) est une technique chimique avancée utilisée pour éliminer les contaminants organiques présents dans les eaux usées et d'autres sources de pollution environnementale. Ils utilisent des agents oxydants puissants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou le peroxyde de peroxydisulfate, combinés à d'autres techniques de traitement telles que la lumière ultraviolette ou la chaleur. Ces agents réagissent avec les contaminants organiques, provoquant leur oxydation et la génération de radicaux hydroxyles très réactifs qui décomposent les composés organiques.

Les POA sont efficaces pour éliminer les polluants organiques persistants, mais nécessitent une évaluation approfondie de leurs effets et de leur sécurité. Ils peuvent également être coûteux en raison de l'utilisation d'agents oxydants puissants et des conditions de réaction nécessaires pour une efficacité optimale. [16]

L'efficacité des procédés d'oxydation avancée dépend de nombreux paramètres telle la concentration en oxydant, l'intensité des rayons UV, le pH, la température, la composition du milieu, En effet, l'efficacité de l'oxydation radicalaire peut être réduite en raison de la consommation des OH° par des composés organiques et/ou inorganiques[17] . Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, nous citerons les procédés Fenton, les POA basés sur la photolyse, POA basés sur l'ozonation, POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs mais nous nous intéresserons en particulier aux procédés Fenton et la photocatalyse TiO_2 qui sont les plus utilisés dans le traitement des sols pollués.

Tableau I-II. Différents procédés d'oxydation avancés [18]

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O₃ /H₂O₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe⁺²/H₂O₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sono photocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)

I.3.1.2. Les types des procédés d'oxydation avancés

- **Fenton classique** : utilise un agent Fenton composé de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et de sels de fer (Fe²⁺) Les radicaux hydroxyle générés (OH°) attaquent les polluants organiques, les décomposant en produits moins nocifs.
- **Fenton-like** : Une variante du Fenton classique qui utilise des catalyseurs autres que les sels de fer, tels que le cuivre, le cobalt ou le manganèse, pour générer des radicaux hydroxyles.
- **Photocatalyse** : implique l'utilisation d'un photocatalyser, généralement du dioxyde de titane (TiO₂), en présence de lumière UV. Les radicaux hydroxyles générés par le catalyseur réagissent avec les polluants organiques, les oxydant en produits moins toxiques.
- **Adsorption gazeuse (GAD)** : Utilise un adsorbant solide, tel que du charbon actif, des zéolithes ou des résines échangeuses d'ions, pour capturer les polluants gazeux présents dans l'eau, tels que les COV et les odeurs indésirables.

Ces POA sont des méthodes avancées pour une meilleure élimination des polluants organiques difficiles à traiter. Ils sont souvent utilisés en complément des procédés conventionnels de traitement de l'eau pour améliorer l'efficacité et la qualité de l'eau traitée. Cependant, leur mise en œuvre nécessite une expertise technique pour optimiser les conditions opératoires et atteindre des objectifs thérapeutiques précis.

Tableau I-III. synthèse bibliographique de traitement par FENTON

Procédés d'oxydation	Procédés	Entités réactives
Activation de O ₃	<ul style="list-style-type: none"> ▪ O₃ + OH⁻ ▪ O₃ + H₂O₂ ▪ O₃ + UV ▪ O₃ + Catalyseur solide 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ O₃, OH[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ O₃, HO[°], HO₂• / O₂^{°-} ▪ O₃, HO[°], hv, HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ O₃, autres espèces...
Activation de H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> ▪ H₂O₂ + UV ▪ H₂O₂ + FeII ▪ H₂O₂ + FeIII ▪ FeIII + chélates + H₂O₂ ▪ FeII ou FeIII+ H₂O₂ + UV 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HO[°], hv, HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ HO[°], Fe [IV], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ HO₂[°]... HO[°], Fe [IV], HO₂[°] / O₂^{°-}... Fe [IV], ▪ HO₂[°] / O₂^{°-}... HO[°], ▪ Fe [IV], HO₂[°] / O₂^{°-}... hv
Autres procédés	<ul style="list-style-type: none"> ▪ O₂ + catalyseur + T élevée ▪ TiO₂ + UV ▪ TiO₂ + H₂O₂ + UV ▪ TiO₂ + catalyseur + UV ▪ Faisceau d'électrons ▪ Ultrasons 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ R[°], RO₂[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ e⁻, h⁺, HO[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ e⁻, h⁺, HO[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ e⁻, h⁺, HO[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ HO[°], H[°], HO₂[°] / O₂^{°-} ▪ HO[°], H[°], e

I.3.1.3. Procédés Fenton

La réaction Fenton, a été développée pour le traitement des effluents industriels tels que les eaux contaminées par des composés organiques récalcitrants. Depuis environ une vingtaine d'années, la réaction Fenton, qui était à la base utilisée pour la décontamination des eaux, a été adaptée à la dépollution des sols [19] ;[20]. En général, la réaction Fenton se fait en présence de peroxyde d'hydrogène et est catalysée par le fer présent dans le milieu sous forme ionique ou métallique pour générer le radical hydroxyle (OH[°]), extrêmement réactif [21], responsable de l'oxydation des polluants. Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est complexe générant de nombreux intermédiaires réactionnels [22].



Le phénomène de piégeage des radicaux hydroxyles affecte l'efficacité des réactions de Fenton car, il limite la quantité des radicaux hydroxyles destinés à la minéralisation des polluants [23],[24],[25],[26], Ce phénomène est beaucoup plus accentué dans le cas d'un large excès du catalyseur ou du peroxyde d'hydrogène [27]. La présence d'ions inorganiques (Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-}) dans le milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton par piégeage des radicaux par des ions ou par complexation des espèces libres (Fe) et Fe(III) [27],[28],[21]. Enfin, dans le cas où la réaction de Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau. Dans le cas d'une oxydation partielle, les sous-produits de dégradation sont biodégradables[29]. L'efficacité des procédés de Fenton dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la concentration en fer et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale des polluants et la température [30].

On distingue plusieurs types de traitement Fenton, selon que le processus catalytique soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like) [31].

Tableau I-IV. sythèse bibliographique de traitement par FENTON

<i>Région</i>	Polluants	Conditions de réaction et commentaires	Références
Affluent de la Tambla (Rivière Damodar), Inde	Déchets industriels	<ul style="list-style-type: none"> ▪ [Fe (II)] =6 g/L ET [H₂O₂] =220 g/L Élimination de la DCO=~95% 	Mandal et al. (2010)
Effluents industriels de boissons, Espagne	Composé complexe différent	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Procédé Photo-Fenton) 53% minéralisation (2 h) ▪ Photo Fenton/persulfate: 76% de minéralisation (4 h) 	Exposito et al (2016)
Eaux usées de tannerie, Brésil	Contenant à la fois des polluants organiques et Inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ H₂O₂/UV à pH 3 et Fenton à pH 3,5 Éliminent efficacement le COT À un faible niveau 	Schrank et al. (2005)
Véritable bio récalcitrant industriel Eaux usées, Espagne	5-Amino-6-méthyl-2-benzimidazolone	[Fe (II)] / [H ₂ O ₂] =0.0032 Élimination : 67% couleur, 42% DCO, Et 41 % de COT	Sarria et al. (2001)

1.3.1.4. Application du système Fenton

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, , préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [32],[33],[34]. Il permet en règle générale, de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser) et d'augmenter la biodégradabilité.

Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols [35].

Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place que pour des traitements in situ car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Une étude a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène représentait seulement 5% environ du coût total, qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyse [36], [37].

1.3.1.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants et la température.

1.3.1.6. Effet de la concentration des réactifs et étude du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$

L'effet de la concentration des réactifs, en particulier le rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$, est un aspect important à prendre en compte dans la réaction de Fenton. Ce rapport influence directement la production de radicaux hydroxyle (OH^\bullet) réactifs, qui sont responsables de l'oxydation des polluants organiques. Un rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ adéquat est essentiel pour maximiser l'efficacité de la réaction de Fenton. Un excès de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles supplémentaires, mais cela peut également conduire à une consommation excessive d'ions ferreux (Fe^{2+}) et à une diminution de la disponibilité des ions Fe^{2+} pour générer les radicaux hydroxyle. Cela peut entraîner une diminution de l'efficacité globale de la réaction.

D'un autre côté, une concentration insuffisante de peroxyde d'hydrogène ou d'ions ferreux peut limiter la formation de radicaux hydroxyle et réduire l'efficacité de la réaction de Fenton[38]

1.3.1.7. Effet du pH La réaction de Fenton

L'effet du pH sur la réaction de Fenton est un facteur important à considérer, car il influence la vitesse et l'efficacité de la réaction ainsi que la génération des radicaux hydroxyle (OH°) réactifs. Le pH contrôle l'équilibre entre les différentes espèces chimiques impliquées dans la réaction, ce qui peut avoir un impact significatif sur les performances de la réaction de Fenton.

Globalement, la réaction de Fenton est plus efficace dans des conditions acides. À des pH bas, la concentration d'ions ferreux (Fe^{2+}) augmente, favorisant ainsi la formation de radicaux hydroxyle. En revanche, à des pH plus élevés, la réactivité de la réaction de Fenton diminue, ce qui peut réduire la production de radicaux hydroxyle. Cependant, il est important de noter que l'effet du pH peut varier en fonction des réactifs spécifiques utilisés et des conditions expérimentales. Par conséquent, il est recommandé de mener des études expérimentales ou de consulter des articles scientifiques spécifiques à votre système réactionnel pour obtenir des informations précises sur l'effet du pH [39].

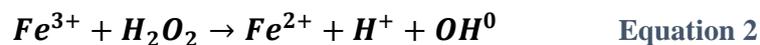
1.3.1.8. Effet de la température

Elle ne possède pas une influence notable sur la vitesse de réaction [18].

I.3.2. Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients [40].

- L'absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction :



D'où son ajout continu en cours de traitement ;

- La nécessité d'opérer dans un milieu a pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH ;
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composes ;
- La production des boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
D'où son ajout continu en cours de traitement ;
- La nécessité d'opérer dans un milieu a pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH ;

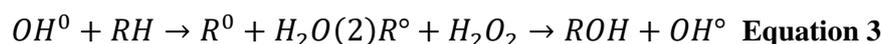
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés ;
- La production des boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

I.4. Traitement par Fenton classique et modifié

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH du milieu réactionnel. Le Fenton conventionnel est conduit dans un milieu très acide, le pH optimal se situant entre 2 et 3.

L'incompatibilité du Fenton conventionnel avec la présence de vie dans les eaux et sols (faune et flore), a conduit au Fenton modifié pour étendre son domaine d'application à des milieux presque neutres. [41] ont défini le traitement Fenton modifié comme tout processus catalytique homogène qui dévie de la réaction de Fenton classique. Dans des conditions de pH neutre, le fer est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer induisant ainsi une faible activité catalytique.

Les traitements par Fenton modifié comprennent à titre d'exemple l'addition d'agent chélate (AC) pour empêcher la précipitation de fer. Lors de l'oxydation Fenton, le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure aromatique pour former un radical organique pouvant réagir avec le peroxyde pour former plus de radicaux hydroxyles et propager ainsi le processus de Fenton[42] selon



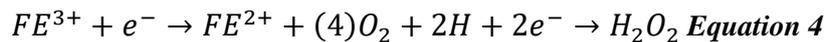
I.4.1. Traitement par Fenton like

Pour pallier les inconvénients du procédé de Fenton homogène, certaines tentatives ont été faites pour développer des catalyseurs hétérogènes. Le traitement par Fenton-like est basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques Fe^{3+} issus de catalyseurs hétérogènes [43];[44] qui peuvent être des oxydes de fer à des pH -neutre et encore des pH plus élevés [45].

Ces oxydes sont soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol [46] telles la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). La décomposition du peroxyde d'hydrogène suit le même mécanisme dans le Fenton like que celui postulé en homogène [47].

I.4.2. Traitement Photo-Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer (III) en quantités catalytiques. Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer le fer (II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions redox :



Ce procédé a l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés[48].

I.4.3. Procédés radicalaires (radicaux OH°) et réactivité

Les procédés d'oxydation avancés font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980. Par définition, les procédés d'oxydation avancés sont des procédés qui conduisent à la génération in situ de radicaux hydroxyle (OH°) extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Les radicaux OH° peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H_2O_2 , irradiation UV, par un semi-conducteur comme TiO_2 et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le H_2O_2 connus sous le nom de réactif de Fenton.

La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le non photo-Fenton, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électrochimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton. Les radicaux hydroxyles OH° ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences [18] :

- Ne pas être corrosifs pour l'équipement.
- Ne pas être toxiques.
- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Être relativement simples à manipuler
- Être le plus rentable possible.

I.4.4. L'effet de scavenger sur les réactions de type Fenton

L'effet de scavenger sur les réactions de type Fenton fait référence à l'utilisation de substances réactives qui peuvent neutraliser les espèces réactives de l'oxygène générées lors de la réaction de Fenton ou de réactions similaires. La réaction de Fenton implique la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}) en présence d'un pH acide pour produire des espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux hydroxyle (OH°).

Ces espèces réactives de l'oxygène peuvent être très réactives et potentiellement dommageables pour les systèmes biologiques ou environnementaux. Ainsi, l'effet de scavenger est utilisé pour contrôler et réduire les effets indésirables de ces espèces réactives. Les substances réactives peuvent agir en neutralisant directement les espèces réactives de l'oxygène ou en les transformant en produits moins réactifs et moins nuisibles.

I.4.5. Utilisation de méthanol comme scavenger

Certains exemples courants de scavenger utilisés dans les réactions de type Fenton comprennent les agents chélateurs, tels que l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), qui peut former des complexes avec les ions ferreux et les rendre inactifs. D'autres scavenger peuvent inclure des antioxydants tels que la vitamine C (acide ascorbique) ou des composés organiques capables de réagir avec les radicaux hydroxyle pour les convertir en produits moins réactifs.

L'effet de scavenger sur les réactions de type Fenton est un domaine de recherche actif et plusieurs études ont exploré l'utilisation de diverses substances pour réduire les effets indésirables de ces réactions. Pour des références spécifiques et des informations détaillées sur les effets de scavenger sur les réactions de type Fenton.

L'utilisation du méthanol comme effet de scavenger est courante dans certains domaines, notamment dans les réactions de type Fenton et d'autres processus chimiques. Le méthanol peut agir comme un scavenger efficace en réagissant avec les radicaux hydroxyle (OH°) générés lors de ces réactions et en les neutralisant. Lorsqu'il est ajouté à un système contenant des radicaux hydroxyle, le méthanol réagit avec ces radicaux pour former du formaldéhyde (**HCHO**) et de l'eau (H_2O). Cette réaction est une réaction d'addition où le radical hydroxyle attaque le méthanol, formant ainsi le formaldéhyde. L'utilisation du méthanol comme scavenger présente plusieurs

avantages. Tout d'abord, le méthanol est une substance couramment disponible, peu coûteuse et facile à manipuler. De plus, la réaction du méthanol avec les radicaux hydroxyle est rapide et efficace. Le formaldéhyde produit est généralement considéré comme **moins réactif et moins nuisible** que les radicaux hydroxyle, réduisant ainsi les effets indésirables de ces espèces réactives.

Cependant, il est important de noter que l'utilisation du méthanol comme scavenger doit être réalisée avec précaution, car le méthanol lui-même peut être toxique et doit être utilisé conformément aux bonnes pratiques de sécurité. Les concentrations appropriées et les conditions de réaction doivent être prises en compte pour garantir une utilisation sûre et efficace du méthanol en tant qu'effet de scavenger.[49]

CHAPITRE II : Méthodologie de plan d'expérience

II.1. Introduction

Dans le contexte actuel, où les opérateurs doivent s'adapter rapidement à toute modification de leur équipement de production et stabiliser son fonctionnement, l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences devient essentielle. Ils sont une stratégie permettant de planifier la recherche ou les expérimentations de manière efficace.

II.1.1. Définition

Épreuves, essais effectués pour étudier un phénomène

- Dans le langage scientifique, fait provoquer ou attendu pour vérifier une hypothèse, une loi, et arriver ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se passent les choses

D'autre part le plan d'expérience est 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) [50].

II.1.2. L'importance des plans d'expériences

La planification expérimentale joue un rôle crucial dans la recherche scientifique et l'industrie en permettant une approche systématique pour étudier les relations entre les variables et obtenir des informations précieuses. Un plan d'expérience bien conçu permet de maximiser l'efficacité des études, de réduire les coûts et d'obtenir des résultats fiables et significatifs.

L'importance de la planification expérimentale réside dans les avantages qu'elle offre :

- Efficacité des études
- Informations précises
- Détection des interactions
- Optimisation des réglages
- Analyse statistique rigoureuse [51].

II.1.3. Vocabulaire des plans d'expériences

Il est important de définir le vocabulaire et la terminologie associés aux plans d'expériences :

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions :

- Espace expérimental ;

CHAPITRE II : Méthodologie e plan d'expérience

- Modélisation mathématique.
- Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [52] En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [53].

- Facteur

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [53].

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

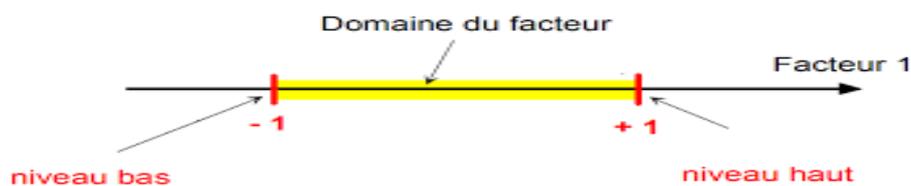


Figure II-I. Domaine de la variation des facteurs [54].

II.1.4. Domaine d'étude

-Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

-Regroupement des domaines des facteurs définis « le domaine d'étude » [54].

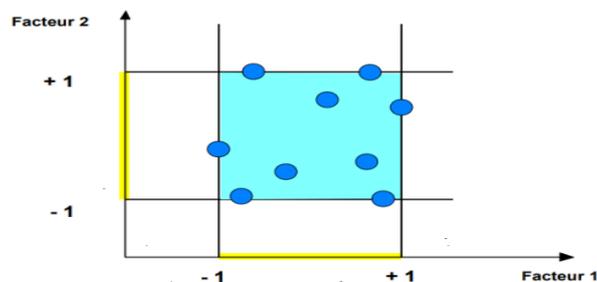


Figure II-II. le domaine d'étude [54].

II.1.5. 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 [55].

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. Pour un plan à deux facteurs on obtient :

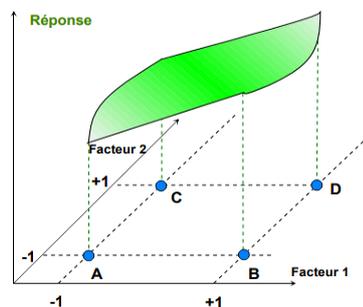


Figure II-III. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [54]

II.1.6. Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter est la suivante :

- Définition de l'objectif ;
- Choix des réponses expérimentales ;
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt ;
- Etablir la stratégie expérimentale ;
- Construction de la matrice d'expériences ;
- Construction du plan d'expérimentation ;
- Expérimentation ;
- Calcul des estimations des informations recherchées ;
- Interprétation des résultats[56].

Ces méthodes des plans d'expérience permettent de :

CHAPITRE II : Méthodologie e plan d'expérience

- Varier en même temps tous les facteurs ;
- Obtenir des évaluations qualitatives des effets principaux et des effets d'interaction ;
- Déterminer les effets de chacune des variables sur la réponse ;
- Éliminer les variables non-influentes ;
- Proposer un modèle de la réponse ;
- Faire des prévisions [58].

II.2. Le plan optimal

Un plan optimal, dans le domaine de la planification expérimentale, est une configuration spécifique d'essais ou de combinaisons de niveaux de variables qui permet d'obtenir des résultats précis et informatifs tout en minimisant le nombre d'essais nécessaires. Il est conçu en utilisant des techniques statistiques avancées pour maximiser l'efficacité et l'information obtenue à partir des données expérimentales. La conception d'un plan optimal repose sur des principes statistiques et mathématiques, et des méthodes spécialisées sont utilisées pour optimiser différentes caractéristiques, telles que la précision des estimations, la détection des effets principaux et des interactions, ou encore l'optimisation d'une réponse spécifique[57].

L'utilisation d'un plan optimal présente plusieurs avantages, notamment la réduction du nombre d'essais nécessaires, ce qui permet d'économiser du temps, des ressources et des coûts. De plus, un plan optimal permet d'obtenir des résultats fiables et significatifs, ce qui facilite la prise de décision éclairée et contribue à l'avancement des connaissances scientifiques.

Tableau II-I.Applications de plan optimal dans différents domaines

Domaine	Application	Chercheurs	Date
Industrie pharmaceutique	Optimisation de la formulation d'un médicament	John Smith, Laura Johnson	2018
Agroalimentaire	Optimisation des paramètres de torréfaction du café	Maria Gonzalez, Robert Chen	2019
Industrie chimique	Optimisation du procédé de synthèse d'un produit chimique	Michael Lee, Emily Brown	2020

CHAPITRE II : Méthodologie e plan d'expérience

Environnement	Étude de l'efficacité des différentes méthodes de traitement des eaux usées	Thomas Davis, Jennifer Martinez	2016
Ingénierie	Optimisation des paramètres de soudage pour améliorer la résistance des joints	David Wilson, Sarah Thompson	2017

II.2.1. Les Avantages de plan optimal

Les plans optimaux dans la planification expérimentale offrent plusieurs avantages significatifs. Ils permettent d'obtenir des résultats précis et informatifs tout en minimisant le nombre d'essais nécessaires. Cela se traduit par des économies de temps, de ressources et de coûts. Les plans optimaux améliorent la précision des estimations des paramètres du modèle, facilitant ainsi la prise de décision éclairée. Ils permettent également la détection efficace des effets principaux et des interactions entre les variables, favorisant une meilleure compréhension des relations entre les facteurs étudiés[58]. Les plans optimaux sont souvent robustes face aux variations non contrôlées et peuvent être conçus pour optimiser une réponse spécifique. Ils prennent en compte les contraintes du problème et contribuent à l'avancement des connaissances scientifiques, à l'optimisation des processus et à l'amélioration des produits.

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTAL

III.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancés (POA) représentent un concept de traitement des eaux usées qui a gagné en popularité au cours des deux dernières décennies pour le traitement des effluents industriels [59]. Le procédé Fenton classique, développé par **Henry John Horstman** Fenton dans les années 1890, est une technique d'oxydation avancée (TOA) largement utilisée pour dégrader les polluants organiques [60]. Ces procédés sont basés sur la production in situ des OH° , espèces très oxydantes et fortement réactives. L'action oxydante de ces radicaux sur les polluants organiques conduit à leur minéralisation complète dans la quasi-totalité des cas. Le procédé Fenton a attiré l'attention de plusieurs chercheurs en raison de la facilité de l'application et par le fait que l'oxydant (H_2O_2) utilisé ne génère pas une dégradation des milieux récepteurs. Bien que le procédé manque d'applications pratiques en raison de limitations la plage de **pH étroite** et la génération des boues.

Ces contraintes nous ont poussés à penser à les remédier dont nous avons opté à utiliser un ion non ferreux qui est le chrome hexavalent (CrVI) à la place de l'ion ferreux ; Le chrome étant un Oxy anion est soluble entièrement sur toute la plage de pH [61] et qui ne génère pas de boues.

Le procédé proposé dans le présent travail est plus adapté aux eaux usées contaminées au chromate par des polluants récalcitrants.

- Ce chapitre est dédié à la présentation de polluant organiques étudié, aborde l'application de la et la méthodologie de plan d'expérience utilisé pour l'optimisation et la modélisation de procédé « **Fenton médiée** » les différentes techniques analytiques qui ont servi au cours de notre travail.
- Présentation des différents résultats et leurs discussions.

III.2 Matériels et méthodes

III.2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analytique.

Nous avons orienté notre étude vers les colorants textiles en raison de l'utilisation excessives de ces produits en niveau de l'Algérie et leur effet néfaste sur l'environnement. Nous avons près comme colorant modèle l'acide vert 25 Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants :

Solubilité élevée dans l'eau ;

Facilité de l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible ;

Nocivité pour l'environnement en général et l'eau en particulier ;

Largement utilisés comme modèles pour tester l'efficacité d'un procédé de traitement des eaux.

III.2.1.1. Polluants de l'étude

1. Molécule modèle (AG25)

Le colorant acide vert 25 (AG25) est de structure anthraquinonique est appelé acide Toluènesulfonique, 6,6' – (1,4 anthraquinonylenemino) sel disodique.

Les colorants anthraquinones sont caractérisées par une liaison C=O et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques. La formule de base dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. En effet, cette classe de colorants présente la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents d'attaque chimiques. Sa structure chimique est représentée dans la

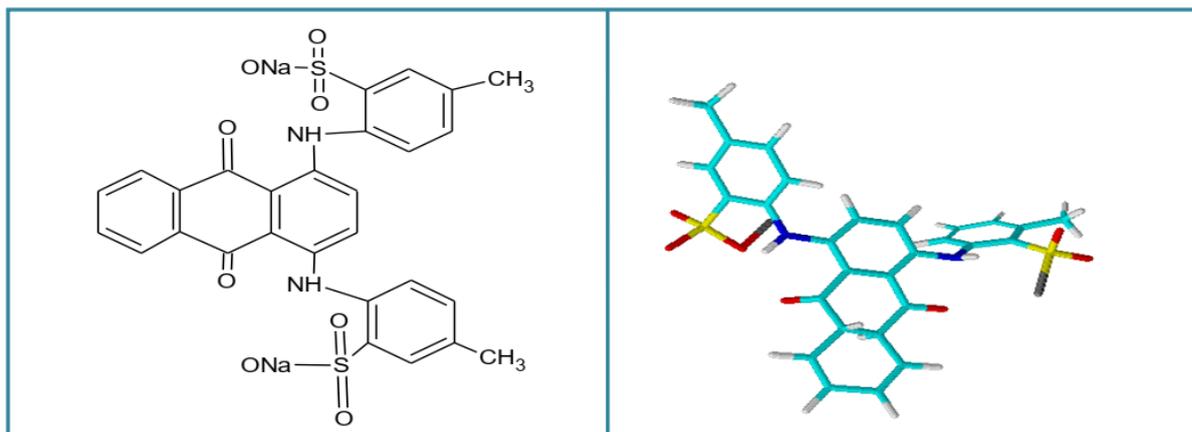


Figure III-I: Structure semi développée et en 3D de l'acide vert 25[62]

Le colorant utilisé dans cette étude est l'acide vert 25, les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de colorant sans purification préalable dans l'eau Ultra pure.

2. Caractéristiques de l'AG 25[63]

Tableau 0II-I : regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié

Substance organique	Acide vert 25
Formule brute	$C_{28}H_{20}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$
Longueur d'onde maximale (nm)	643
Couleur	Vert
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	622.57
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	28

III.2.2 Méthodologie expérimentale

III.2.2.1. Analyse par Spectroscopie UV-VISIBLE

L'analyse réalisée en amont et en aval du procédé de traitement est la spectroscopie UV-visible qui est une technique analytique basée sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, on aura une absorption ou une émission de rayonnement. Ce dernier est par la suite analysé afin de déterminer les propriétés de la matière à étudier et ceci selon la loi de Beer-Lambert[64].

$$A(\lambda) = \log(I_0/I) = \varepsilon(\lambda) C l \quad \text{Équation 5}$$

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

l : L'épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : rayonnement incident.

I : rayonnement émergent.

La concentration résiduelle ainsi la décoloration sont déterminés par l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

3. Courbe d'étalonnage

La concentration a un instant t de colorant acide vert 25 (AG25) est déterminé à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en AG25. la courbe d'étalonnage de l'acide vert 25 est représenté dans la figure III-II

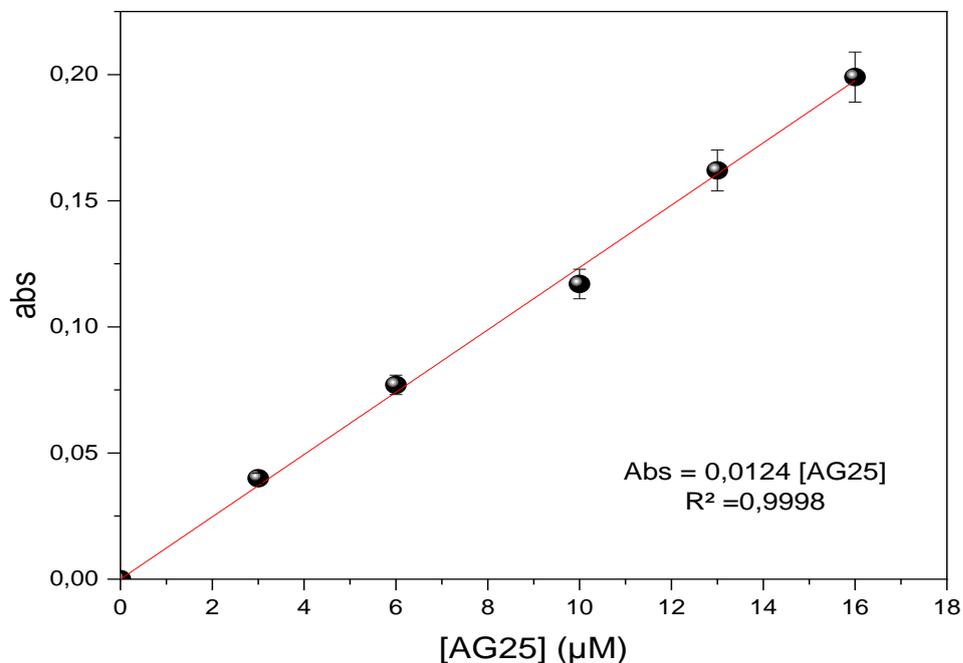


Figure III-II: Courbe d'étalonnage de l'Acide vert 25

Les résultats de cette courbe d'étalonnage elle correspond à la loi de BEER-LAMBERTS par le fait que nous avons trouvé une PValue de la pente significative < 0.05 et l'ordonnée à l'origine sa PValue était > 0.05 .

On constate bien le modèle linéaire est adéquat le coefficient de régression égale à 0.9998 se qui signifié que 99% de la variabilité a été expliqués et nous avons une erreur relative $< 5\%$. C'est un modèle qui nous permet de calculer nos concentration qui correspond aux temp de traitement.

III.2.3 Méthodologie

Toutes les expériences d'optimisation ont été réalisées dans des béchers de verre de 100 ml dans des conditions normales de température et de pression.

III.2.3.1 FENTON LIKE par CrVI

Nous avons traité un volume de 100 ml d'une solution d'acide vert 25 d'une concentration de $16\mu\text{M}$ (10 ppm), une solution de 1L de concentration 10ppm a été préparée par l'eau ultra pur d'outre part une solution mère de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour faire des dilution pour une concentration de 1.5mM a été préparer. toutes les expériences été à base de l'eau d'ionisé étant que solvant.

Durant le long de procédé pour l'ajustement de pH nous avons préparé des solutions 1N de NaOH et de H_2SO_4 aussi par l'eau ultra pur.

Le procédé consiste à faire coupler d'un oxydant qui est le peroxyde d'hydrogène et un catalyseur non ferreux qui est chrome hexavalent. L'optimisation a été effectuer par la méthodologie de plan d'expérience. Dans un bécher de 100ml (25ml de solution CRVI+25ml d'AG25) ajusté a un $\text{pH} = 6$ après on ajoute le H_2O_2 de concentration 10mM aux mélanges réactionnels.

En suite après la détermination des paramètres optimaux ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10\text{mM}$; $[\text{CrVI}] = 1.5\text{mM}$; $\text{pH} = 6$) nous avons suivie l'évolution du traitement par un suivi par une technique spectrophotométrique UV-VISIBLE.

Pour mieux comprendre le système nous avons fait l'effet de scavenger et effet des électrolytes sur le procédé en question.

III.2.4. Analyse des échantillons

Le suivi de la décoloration de l'acide vert 25 durant le procédé « Fenton médiée par Cr (VI) » a été effectuée en retirant une partie aliquote du mélange réactionnel à la fin du traitement. La lecture a été effectué par spectrophotomètre UV-visible à $\lambda = 643 \text{ nm}$. L'efficacité de décoloration du AG25 a été calculée à l'aide de l'équation :

$$Dec \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad \text{Équation 6}$$

A_0 : absorbance de colorant acide vert 25 a état initial ;

A_t : absorbance de colorant acide vert 25 a un temps t après l'ajout de H_2O_2

Nb : le long de la réalisation de procédé de traitement aucun rejet d'eaux traité n'était jeter dans le réseau de collecte ,l'eau a été stocké dans un bac ,lorsque nous avons terminé notre étude nous avons acidifier le milieu pour faire la réduction de chrome VI en chrome III après nous avons jeté l'eau.la figure illustre les bacs de stockages.

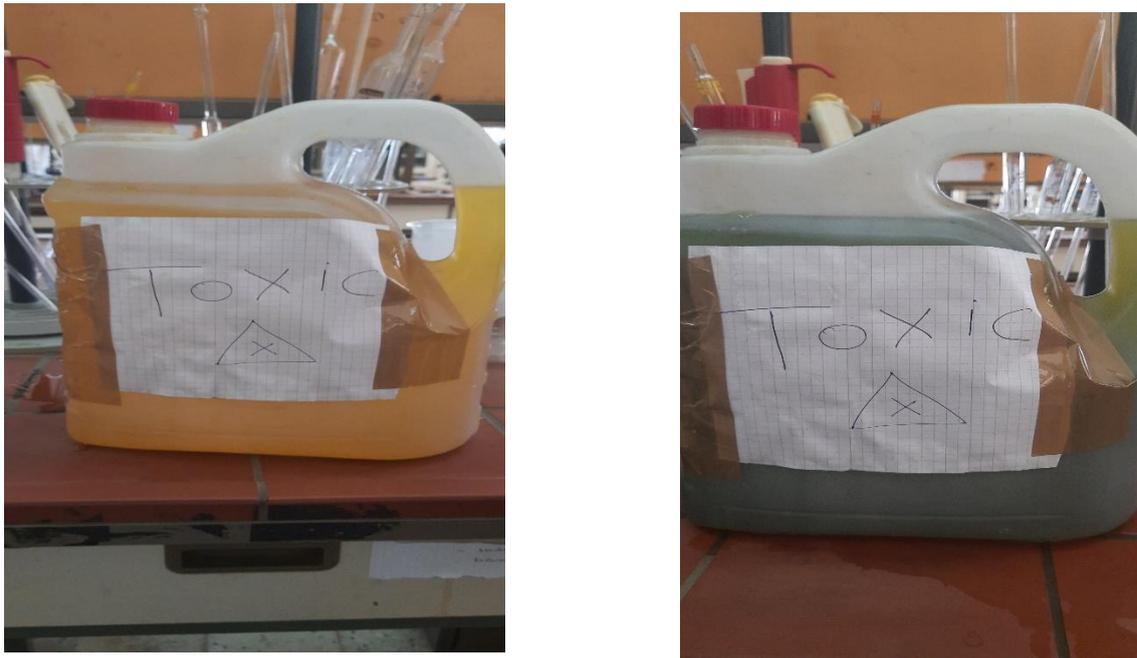


Figure III. III: photographie des bacs de stockage et l'acidification du milieu avant le rejet

III.3. Méthodologie plane d'expérience pour optimisation

III.3.1. Choix des paramètres de l'optimisation

III.3.1.1. Choix de pH

Le pH de la solution est un facteur qui joue un rôle crucial dans toutes les réactions types FENTON ou FENTON médiée. Le pH est directement lié à la génération des OH° , qui est responsable de la dégradation oxydative de tout substrat. Pour examiner l'effet de pH sur la réduction organique de colorant Acide vert 25.

D'après les études antérieures réalisés par **DOUGLAS et al (2002)** ; **ALOK.D et al (2010)** ; et **Varuna S et al (2021)** le pH favorable pour une réduction maximale des polluants organiques varie entre **3 et 10**.

III.3.1.2 Choix de l'oxydants (H₂O₂) et de catalyseur (CRVI)

La réaction entre Cr(VI) et H₂O₂, produit HO[•]. Ces radicaux responsables de la dégradation oxydative des polluants organiques.

Plusieurs études rapportent que la réaction entre le peroxyde de l'hydrogène et le chrome hexavalents donne des taux d'élimination maximale pour une large gamme de pH en raison de la prédominance de la forme de **chrome hexavalent** selon **BEVERSKOG.B et al (1997)** le choix de la concentration de l'oxydant et de catalyseur a un rôle critique pour le bon déroulement de procédé.

Le choix des facteurs étaient selon **VARUNA S et al (2021)** pour le CrVI et pour le peroxyde d'hydrogène niveau bas selon la stœchiométrie et le niveau haut selon Varuna et al.

III.4.1.3. Choix de temp de contacte et température

Pour le procédé en question FENTON médiée et les réactions et mises en jeu deux paramètres importants d'où les auteures ont eu beaucoup d'attention a la température et le temp de contacte.

Pour notre étude le choix de la température était par défaut à 25°C c'est-à-dire à température ambiante selon l'étude de **KABITTA D et al (2001)** et **VARUNA .S et al (2021)** en raison qu'elle a étudier l'effet de la température sur le procédé et ont trouvé que le procédé donne des résultats performante qui correspond à des température ambiante.

D'autre part le choix de temp de contacte était basé sur une étude effectuée dans le laboratoire.

Nb :le choix de ce type de plan expérimentale c'était après l'essai de plusieurs modelées de plan on peut citer(**composite centrale ;composite orthogonal ;composite rotatable**)

Tableau III-II: Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation

Paramètres	Niveau bas -1	Niveau centré 0	Niveau haut +1
X ₁ (pH)	3	4.5	6
X ₂ (Temp de contacte tc)	35	67.5	100
X ₃ [H ₂ O ₂] mM	10	14.7	19.4
X ₄ [CrVI] mM	1.5	2.25	3

Le modèle mathématique polynomial développé pour l'optimisation est un modèle du second degré, et les matrice d'expérience du plan optimaux « plan I optimal) en fonction des variables réelles et variables réduites est représentés dans le tableau qui suit :

Tableau III-III:Matrice d'expérience donnée par plan I optimal obtenus par JMP PRO
14(Variables réelles)

N° essai	pH	Temp de contact tc	[H ₂ O ₂] mM	[CrVI]mM	% décoloration
1	6	35	10	2.475	75
2	4.5	35	10	1.5	80.52
3	3	35	19.4	1.5	88.37
4	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
5	4.5	35	19.4	3	90.52
6	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
7	6	100	10	1.5	98.15
8	3	67.5	10	1.5	84.21
9	4.5	100	14.7	3	86.31
10	3	100	19.4	1.5	92.66
11	3	75.3	19.4	3	78.42
12	3	100	10	2.25	92.68
13	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
14	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
15	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
16	6	35	19.7	1.5	69.18
17	6	67.5	14.7	3	84.21
18	6	100	19.4	2.25	80.00
19	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
20	4.5	67.5	10	3	86.31
21	4.5	67.5	14.7	2.25	93.93
22	3	35	14.7	3	78.42

Tableau III-IV:matrice d'expérience donné par le plan I optimale en fonction des variables réduites

N° essai	Constante	X1	X2	X3	X4	Y
1	1	1	-1	-1	0.3	75
2	1	0	-1	-1	-1	80.52
3	1	-1	-1	1	-1	88.37
4	1	0	0	0	0	93.93
5	1	0	-1	1	1	90.52
6	1	0	0	0	0	93.93
7	1	1	1	-1	-1	98.15
8	1	-1	0	-1	-1	84.21
9	1	0	1	0	1	86.31
10	1	1	1	1	-1	92.66
11	1	1	0.24	1	1	78.42
12	1	1	1	-1	0	92.68
13	1	0	0	0	0	93.93
14	1	0	0	0	0	93.93
15	1	0	0	0	0	93.93
16	1	1	-1	1	-1	69.18
17	1	1	0	0	1	84.21
18	1	1	1	1	0	80.00
19	1	0	0	0	0	93.93
20	1	0	0	-1	1	86.31
21	1	0	0	0	0	93.93
22	1	-1	-1	0	-1	78.42

III.4. Étude statistique

Les résultats expérimentaux obtenus par le plan d'expérience I optimale sont analysés par le logiciel

JMP PRO 14

III.4.1. Plan d'expérience I optimale

III.5.1.1. Analyse des résultats

Les résultats des expériences réalisés par le plan I optimale sont représentés dans la figure suivante :

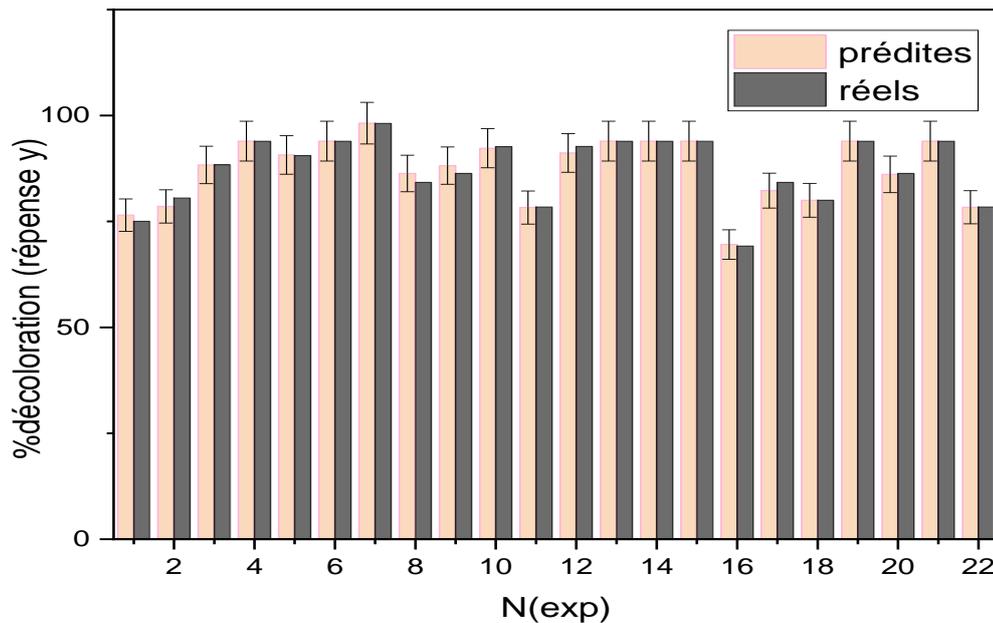


Figure III.IV: Résultats des valeurs réels et prédites du plan I optimale

D'après les résultats obtenus dans la figure (III.II) par le plan **I optimale**, le taux de décoloration de colorant acide vert 25 varie entre 69 et 98 % de réduction. Ce qui indique l'influence des paramètres optimisés qui sont le pH, la concentration de peroxyde d'hydrogène ; concentration de chrome hexavalent et le temps de contact, ces résultats sont en accord avec les études réalisées par **Kabita D et al (2001)** **BOKARE et al (2010)** **Varuna S et al (2021)** qui confirme l'influence des paramètres optimisés sur la dégradation de colorant textile acide vert 25. Les résultats de l'analyse effectuée montrent que les valeurs prédites par le plan **I optimal** ainsi que les valeurs réelles sont proches avec une Erreur relative inférieure à 5%

1. Coefficient de régression linéaire R^2

Le coefficient de détermination donne une information sur le pourcentage de la variabilité prédite. pour le coefficient de notre modèle égale à 0.98 se qui signifie que 98% de la variabilités à été prédite avec un Pvalue inférieure à 0.05 pour un intervalle de confiance de 95%.

Le graphe (**figureIII-IV**)), confirme que la courbe des valeurs observés en fonctions des valeurs prévues, à parfaitement l'allure d'une droite, on constate l'accord étroit qui, existe entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques prévues par le modèle polynomial.

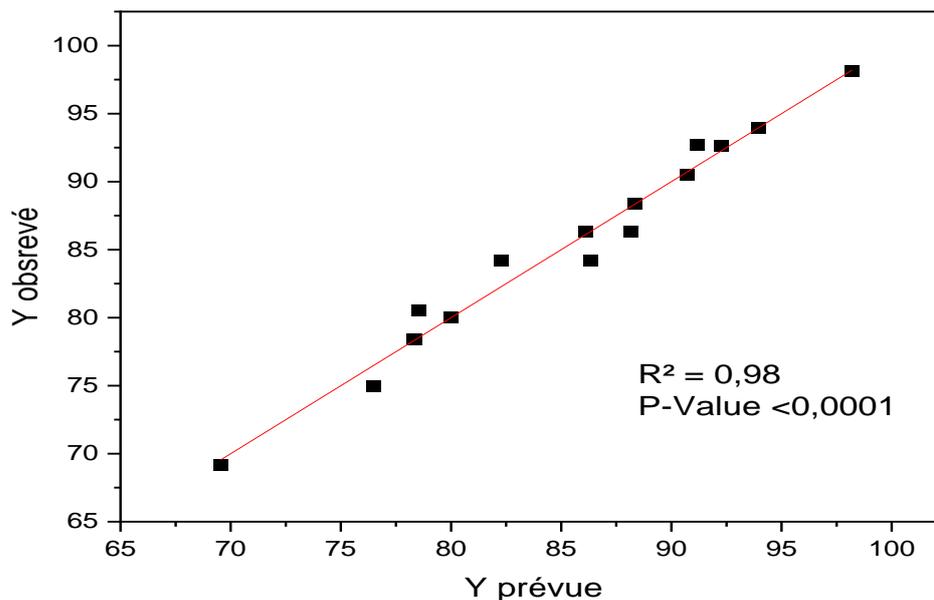


Figure III-V: Courbe de prédiction de plan I optimal

2. Modèle globale et le manque d'ajustement

Tableau III-V : Analyse de la variance (ANOVAS) et le lack of fit (manque d'justement)

Paramètre	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	P-Value
Défaut d'ajustement	14	1231.6121	87.9723	30.0613	<0.0001*
Erreur pure	7	20.4850	2.9264	/	/
Erreur totale	21	1252.0972		/	/

Selon les résultats ci-dessus, le modèle est significatif avec un (PValue <0.05), et par cela la validité du modèle est adéquate. Ce modèle pourrait probablement prédire les résultats expérimentaux de notre procédé FENTON médiée oxydation homogène (en présence de CrVI et H₂O₂) pour l'élimination de l'acide vert 25.

3. Effet des facteurs

L'effet des facteurs de modèle de régression linéaire est représenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.VI: Estimation des coefficients de régression du modèle polynomiale

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	P-Value
Constante	93.9492992	0.646536	145.31	<.0001*
Linéarité				
X1(3,6)	-1.279645	0.548382	-2.33	0.0523
X2(35,100)	4.5878472	0.543939	8.34	<0.0001*
X3(10,19.4)	-0.4836	0.532991	-0.91	0.3944
X4(1.5,3)	-2.615367	0.571538	-4.58	0.0026*
Interaction				
X1*X2	1.3816072	0.669301	2.06	0.0779
X1*X3	-3.267107	0.63276	-5.16	0.0013*
X1*X4	3.4658687	0.687884	5.04	0.0015*
X2*X3	-5.211896	0.623921	-8.35	<0.0001*
X2*X4	-3.963805	0.683364	-5.80	0.0007*
X3*X4	0.6357652	0.671368	0.95	0.3752
Quadratique				
X1*X1	-7.76982	0.956049	-8.13	<0.0001*
X2*X2	-0.315045	0.963337	-0.33	0.7532
X3*X3	-1.595266	1.10128	-1.45	0.1907
X4*X4	-3.469563	0.975923	-3.56	0.0093*

- **Effet linéaire**

D'après le tableau III-VI on constate que les résultats de l'effet linéaire montrent que trois facteurs possèdent une influence significative sur la décoloration de colorant acide vert 25 qui représente notre réponse y. même résultats montrent également que le facteur X2 (le temp de contact) présente le P-value le plus faible ce qui met en évidence le grand impact sur la réponse (taux de décoloration) et on observe bien qu'il existe un autre facteur X4 ([CrVI]) présente aussi un P-value faible montre l'influence sur le taux de décoloration (réponse).

- **Effet interaction**

Les résultats obtenus à partir de l'étude menée montrent que l'interaction entre le temp de contact et la concentration de peroxyde d'hydrogène possède une grande influence sur le taux de décoloration de colorant acide vert 25, le coefficient de ce couple (X2X3) est significatif avec un P-value qui est égale à (0.0001* < 0.05). d'autre part on constate que l'interaction entre temp de contact et la concentration CrVI a une influence importante sur

la réduction de l'acide vert 25 avec un P value ($0.0007^* < 0.05$), par la suite l'interaction entre pH et le peroxyde d'hydrogène et l'interaction entre pH et CRVI est significatif par le fait que le facteur X3 et X4 dépendant du pH d'où a des pH acide on auras un taux de décoloration important puisque la protonation de H_2O_2 ne s'effectue que a des pH basique alentour de 10 d'outre part pour le CRVI la forme prédominance pour les pH acide le potentiel rédox $E^\circ = 1.35V$ qui est en accord avec veruna S .

Les résultats des différentes surfaces de réponses sont représentés dans les figures suivantes

:

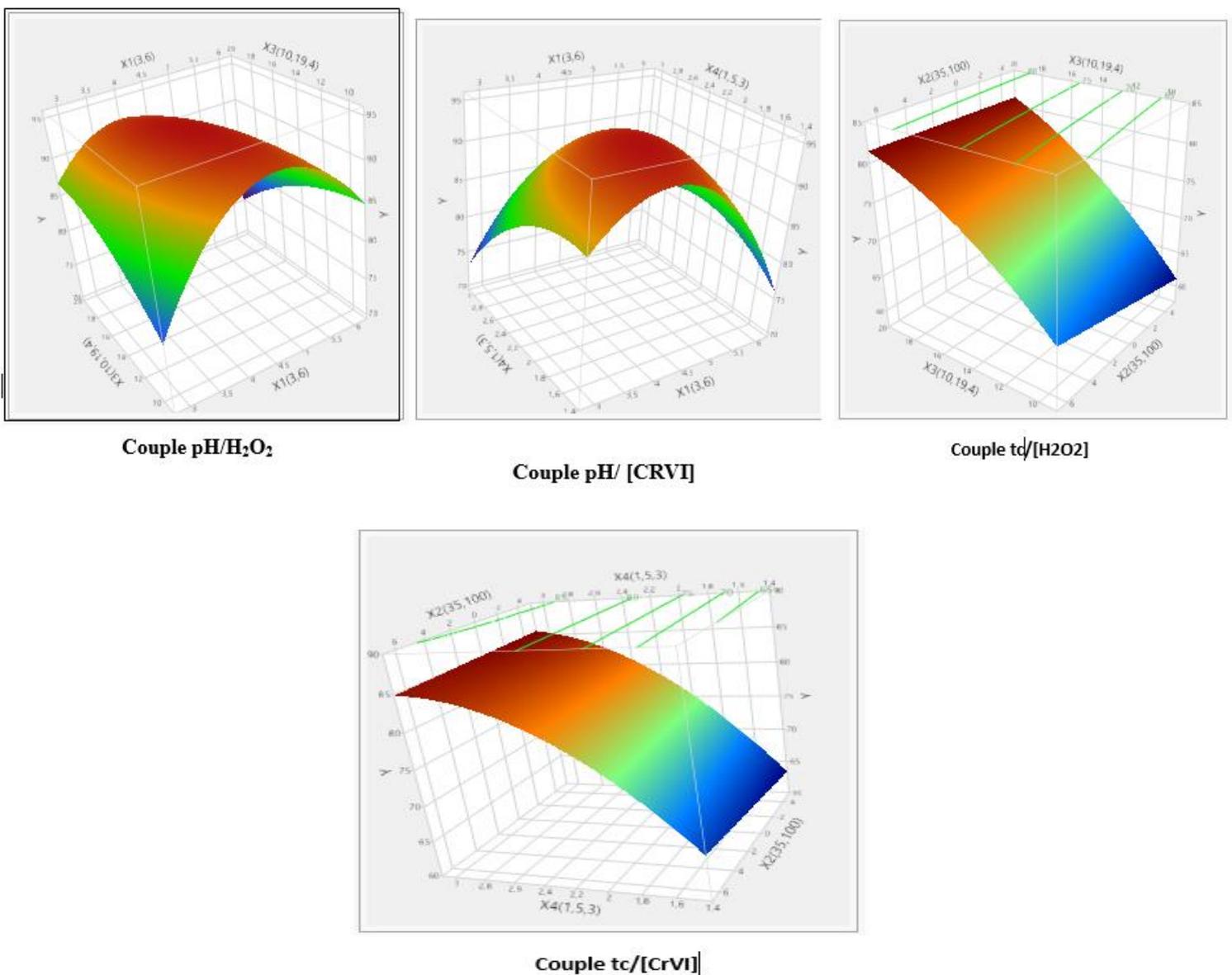


Figure III-III: surface de réponse des interactions des facteurs

Les résultats de l'analyse de la surface de réponse obtenus, montre bien que la surface de réponse à des optimums par le fait qu'elle passe par des maximum par ce constats on remarque qu'il existe bien une relation étroite entre l'augmentation du pH ainsi que la concentration de peroxyde d'hydrogène et le chrome hexavalent, une diminution de ces paramètres donne une augmentation de taux de décoloration raison que :

L'effet d'interaction entre deux variables quantitatives fait que l'effet d'une variable X_1 sur Y dépend d'une autre variable X_2

.de même pour le temp de contact et la concentration H_2O_2 et le temp de contact et concentration chrome hexavalent lors l'augmentation du temp on auras une réponse maximale. Au-delà de leurs valeurs optimales, qui sont respectivement de ($pH = 4$; $t_c = 100$ minutes ; $[H_2O_2] = 10$ mM, $[CrVI] = 1.5$ mM] d'où une diminution de temp de contact nécessite une augmentation des concentration de CrVI et H_2O_2 et **par le fait que le chrome hexavalent est toxique pour l'environnement on essaie de travailler par des concentrations minime pour préserver le milieu récepteurs.**

- **Effet quadratique**

les résultats de l'effet quadratique montrent que deux facteurs possèdent une influence significative sur la décoloration de colorant acide vert 25 qui représente notre réponse y .même résultats montrent également que le facteur X_1^2 (le pH) présente le P-value le plus faible ce qui met en évidence le grand impact sur la réponse (taux de décoloration) et on observe bien qu'il existe un autre facteur X_4^2 ($[CrVI]$) présente aussi un P-value faible montre l'influence sur le taux de décoloration (réponse).

Cette influence signifie que le pH et la concentration de chrome hexavalent atteint un maximum puis elle diminue ce qui en accord avec nos résultats.

4. **Modèle mathématique**

Les résultats obtenus sont résumés sous forme d'une équation polynomiale du second degré, donné en variables réduite :

$$Y = 93.94 + 4.58 * X_2 - 2.61 * X_4 - 3.26 * X_1 * X_3 + 3.46 * X_1 * X_4 - 5.21 * X_2 * X_3 - 3.96 * X_2 * X_4 - 7.76 * X_1 * X_1 - 3.46 * X_4 * X_4$$

Nous avons calculé les erreurs relatives par rapport à ce modèle final on a trouvé l'erreur relative maximale égale à 3.57%

Tableau III-VI: les conditions optimales estimé par logiciels jmp pro 14

Paramètres	Estimation
pH	3.70
Tc mn	100
[H ₂ O ₂] mM	10
[CrVI] mM	1.5
Y	103.9

III.4.2. Paramètres optimaux et leurs validations

La maximisation de la désirabilité de logiciel **JMP PRO14** nous a permis d'obtenir les valeurs optimales.

Le taux de décoloration obtenue après optimisation des paramètres est de 99% cette valeur est proche de celle prédite par le logiciel (plan I optimal) qui est de 103.90, ce qui confirme la validation du modèle.

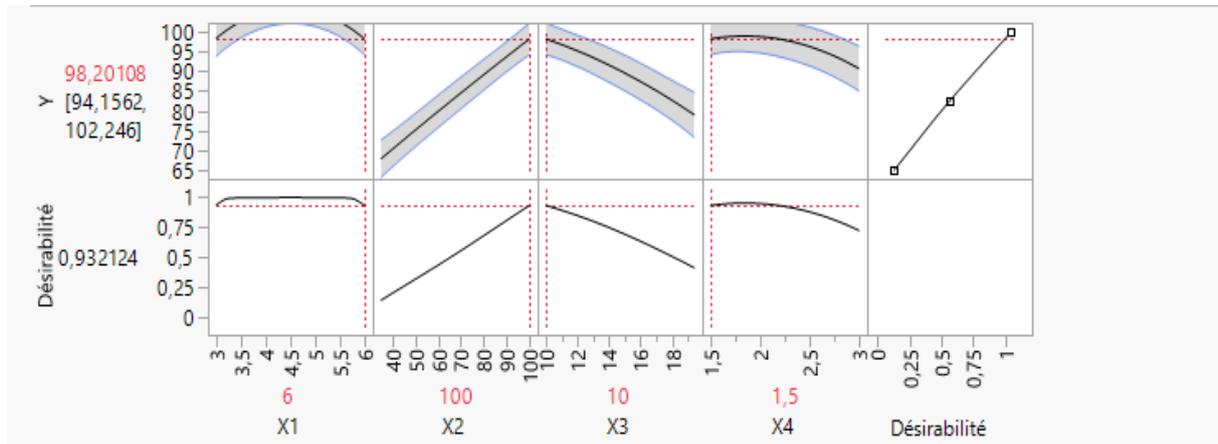


Figure III-VIII: Les conditions optimales de l'étude de procédé FETON like par CrVI pour des pH =6

Pour les même conditions pour un pH = 6 illustré dans la figure III-VIII on auras une désirabilité significative de 93% avec un taux prédit de 98.20%, et la valeur expérimentale est de 98.15% avec une erreur relative < 5% ce résultats est en accord avec **ALOK D** et **VARUNA S** la capacité oxydative du Cr(VI)/H₂O₂ est actif sur une large plage de pH 3-11.

Tableau III-VII: Conditions optimales pour l'étude FENTON LIKE par CrVI pH=6

Paramètres	Estimation
pH	6
Temp de contact (tc)	100
[H ₂ O ₂] mM	10
[CrVI]mM	1.5

La décoloration par procédé FENTON LIKE par CRVI est favorisée pour des pH acide.

Pour pH <6 HCrO₄* est l'espèce prédominante avec un potentiel d'oxydation fort =1.35V et pour de pH ≥6, l'espèce CrO₄⁻ est dominante avec un potentiel d'oxydation inférieure à cel de HCrO₄⁻, HCrO₄⁻ favorise l'oxydation à un rythme plus rapide par rapport au CrO₄⁻. [65] Ainsi, on peut conclure que le pH acide favorise la dégradation du L'acide vert 25. Cependant, il est préférable d'avoir **un catalyseur qui peut fonctionner à un pH voisin de neutre**. Par conséquent, pH 6, qui donne près de 98% de décoloration en 100 min, est considéré comme le pH optimal pour la décoloration de l'AG25.

III.5. La validation expérimentale du procédé FENTON LIKE par CrVI et le suivie de l'étude

L'étude par la méthodologie de plan d'expérience nous a permis de déterminer les facteurs optimaux par le modèle de prédiction pour valider ce résultat il faut refaire les mêmes expériences dans la même condition régit par le logiciel JMP pro14 est continué l'étude de procédé, voire

- ✚ L'effet de l'oxydant seul ;
- ✚ L'effet de catalyseur seul ;
- ✚ L'effet de l'inhibition (scavenger) ;

III.5.1. Étude de la décoloration de l'acide vert 25 par procédé Fenton like par CrVI pour différentes combinaisons

Le procédé en question a été étudié et les résultats sont illustrés dans la figure III-IX.

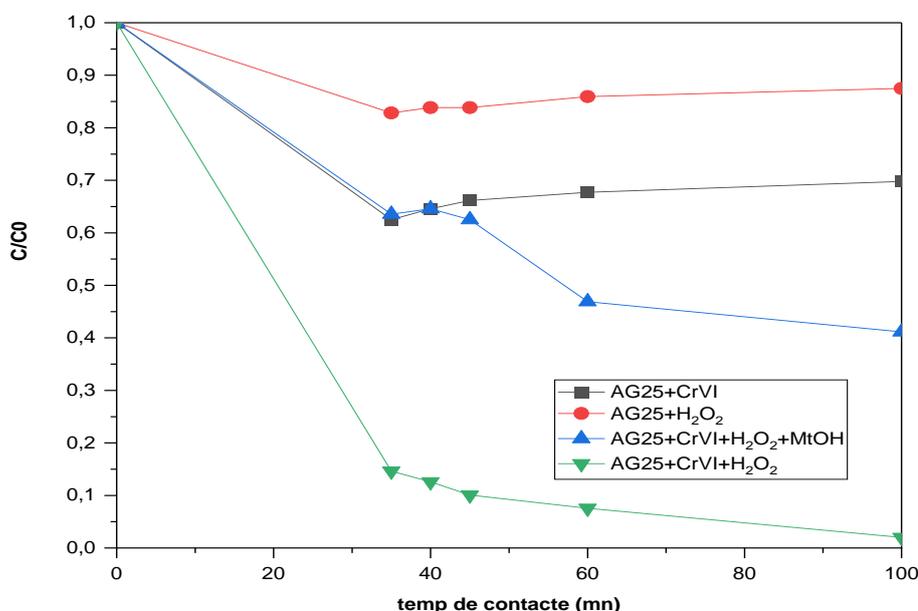


Figure III-IX: Décoloration de l'acide vert 25 en fonction de différents systèmes et pour les conditions optimales ($[H_2O_2] = 10\text{mM}$, $[CrVI] = 1.5\text{mM}$, $pH = 6$)

On constate bien d'après la figure 7 que la décoloration de colorant acide 25 par le procédé CRVI/H₂O₂ a été étudiée pour différents systèmes, pour l'étude de systèmes de décoloration en présence de CrVI et H₂O₂ séparés, ne donnent pas une réduction significative d'où l'avantage du couplage de ces deux espèces (oxydant /catalyseur) pour la génération des OH radicalaire ; d'autre part pour les espèces d'inhibitions des OH radicalaire nous avons utilisé le méthanol comme scavenger [6]. Les résultats montrent que l'ajout de ce dernier ou agents de fenton like (H₂O₂+CrVI+AG25) a fait inhiber l'oxydation par les OH° ce qui confirme bien que les OH radicalaire sont responsables de la décoloration de colorant acide vert 25.

Et pour mieux montrer l'efficacité du système (H₂O₂+CrVI+AG25+pH =6) nous avons fait un bailliage de substrat (ACIDE VERT 25) avant et après traitement dans le milieu d'un pH =6.

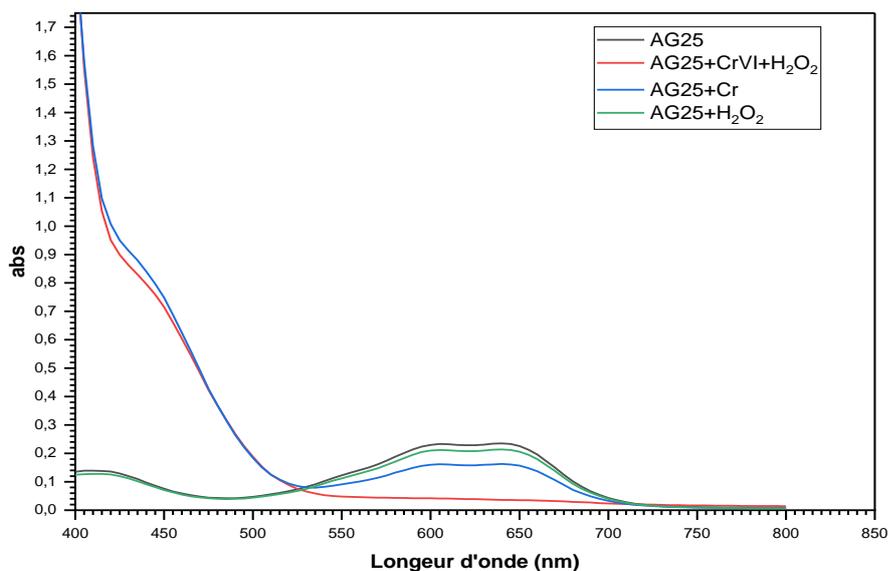


Figure III-X Balayage de différents systèmes et de procédé FENTON like par CRVI/H₂O₂ pH =6.

Et pour mettre en évidence le pH de la solution nous avons fait le balayage pour des solutions qui ont un pH =4.

La figure III-VIII illustre le résultats obtenus de balayage sont similaire c'est une autre preuve que le procédé marche dans une large plage de pH (1-10) .

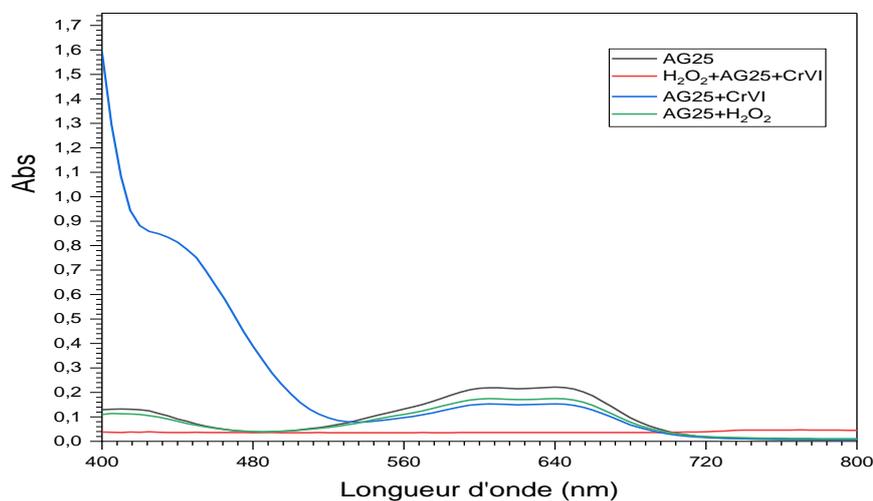


Figure III-XI : Balayage de différents systèmes et de procédé FENTON like par CRVI/H₂O₂ pH =4.

III.5.2. Effet des électrolytes

Les eaux usées contiennent des quantités importante des sels dissous. L'effet des sels dissous sur la capacité de l'oxydation chimique de procédé en question (Feton like par le CrVI pour la décoloration de l'acide vert 25 à été étudié.

La concentration en sel a été maintenue à la même concentration que celle du polluant, AG25 (16 μ M), ces expériences ont été réalisés dans les conditions optimale du systèmes.

La figureIII-XII illustre l'effet des électrolyte dissous sur la décoloration de l'acide vert 25 par le procédé Fenton like médiée par le CrVI.

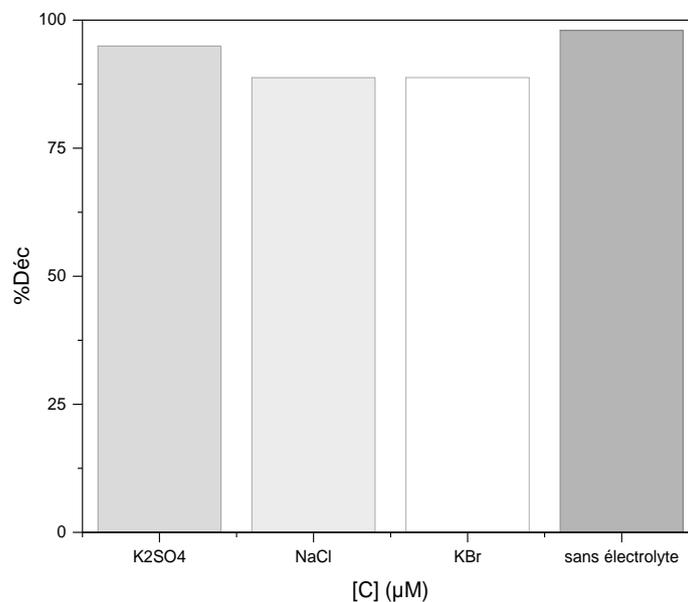


Figure III-XII: Effet des électrolytes sur le procédé CrVI/H₂O₂

D'après l'histogramme de la **figure III-XII** on peut remarquer que les sels de sulfates ne perturbent pas la décoloration de l'acide vert 25. Néanmoins, les sels halogénures affecte l'efficacité de décoloration, cette diminution est due à la présence d'ions halogénures hautement électronégatifs, qui se combinent avec les radicaux radicalaire (OH[°]), est inhibant la décoloration du substrat en question. Des résultats similaire ont été constaté par [60]

III.6. Cinétique de procédé FENTON like par CrVI

La réaction d'oxydation de Fenton like par CrVI est complexe par le fait de l'existence de divers intermédiaires .la loi cinétique qui exprime la décoloration du colorants acide vert 25 est représenté dans l'équation :

$$r_{AG25\text{décoloration}} = - \frac{dC_{AG25}}{dt} = K_{OH} \cdot C_{OH^\circ} \cdot C_{AG25} + \sum_i^n k_{oxi} \cdot C_{oxi} \cdot C_{AG25} \quad \text{Équation 7}$$

D'où :

Oxi : représente les autres radicaux autres que les OH radicalaire tel que OOH[°] et d'autres.

Par la suite la vitesse de la réaction dépend seulement des OH[°] en raison qu'il existe en excès dans le milieu, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$r_{AG25\text{décoloration}} = - \frac{dC_{AG25}}{dt} = k_{OH} C_{OH^\circ} C_{AG25} \quad \text{Équation 8}$$

La concentration des espèces actives atteint rapidement un niveau stationnaire, d'où la concentration des OH[°] considérée constante le long de la réaction donc la formule devient :

$$- \frac{dC_{AG25}}{dt} = k_1 C_{AG25} \quad \text{Équation 9}$$

D'où :

K1 : constante de vitesse apparente

L'intégration de l'équation 4 donne :

$$\ln C_{AG25} = \ln C_{AG250} - k_1 t \quad \text{Équation 10}$$

La concentration est proportionnelle à l'absorbance selon la loi de BEER-LAMBERT donc on aura :

$$\ln \frac{A_{AG25}}{A_{AG250}} = -k_1 t \quad \text{Équation 11}$$

La vitesse de la réaction $r_{AG25\text{décoloration}} = 0.04 \pm 0.002 \text{ mn}^{-1}$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.987$ qui correspond aux conditions optimales ($[H_2O_2] = 10\text{mM}$; $[CrVI] = 1.5\text{mM}$; Temp de contact = 100 mn ; pH = 6) .

On constate bien que le R^2 est proche de 1 donc la réaction est de **pseudo premier ordre**.

Ce résultat correspond à un pH = 6 de l'étude, d'autre part pour des pH = 4 la vitesse de la réaction est de $0.06 \pm 0.002 \text{ mn}^{-1}$ pour les mêmes conditions. Le procédé de FNTON like par CrVI appliqué à une large plage de pH entre 1 et 10. Nos résultats sont en accord avec les études effectuées par DOUGLAS .V et al.

Conclusion générale

Ce travail a permis d'étudier l'efficacité du procédé d'oxydation avancé type FENTON like par CrVI dans la dégradation de l'acide vert 25 en remplaçant le fer par le chrome hexavalent.

L'objectif était d'évaluer si le chrome pouvait être utilisé comme alternative au fer mais pour une large plage de PH dans ce procédé de dégradation.

Grâce à l'utilisation de la méthode plan d'expérience et l'analyse du logiciel (JMP PRO 14) un plan optimal I a été utilisé pour déterminer les conditions optimales du procédé.

Différentes combinaisons de paramètres tels que la concentration de l'acide vert 25, la concentration du chrome du réactif de Fenton (H_2O_2), et le pH ont été indiqués leur influence sur notre procédé par l'obtention d'un taux de décoloration de notre polluant acide vert 25 varie entre 69 et 98 % de réduction.

Les résultats obtenus ont démontré aussi que le chrome peut en effet être utilisé avec succès comme catalyseur dans le procédé de Fenton pour la dégradation de l'acide vert 25, il a montré sa fiabilité dans un milieu acide pH=4 et voisin de neutre pH=6 contrairement au FENON classique qui utilise le fer comme catalyseur qui travaille juste à un pH acide. On a obtenu un $R^2 = 0.98$ et un P value < 0.05 ce qui signifie que notre procédé a été réalisé avec un pourcentage de 98% et avec une erreur $< 5\%$.

Cependant, il est important que la formation de chrome hexavalent peut également avoir des effets néfastes sur l'environnement, mais on a pris cette information en considération par le stockage du CrVI et le milieu a été acidifié afin d'avoir la forme de chrome trivalent qui existe dans la nature sans être un danger sur l'écosystème. Et à base de nos recherches sur les articles scientifiques et les procédés appliqués précédemment on a trouvé que notre procédé est responsable sur la décoloration de colorant 'Acid Vert 25' aussi sur la dégradation des chromates ce qui diminue le chrome hexavalent dans notre solution.

D'autre part, chaque année, une grande quantité d'eaux usées contenant du Cr(VI) est produite par les industries de galvanoplastie, de finition des métaux, de tannage du cuir et de raffinage du pétrole, nécessitant un traitement intensif pour prévenir la contamination de l'eau. L'ajout de H_2O_2 peut être une solution aux eaux usées industrielles contaminées par le Cr(VI) peuvent être utilisées pour dégrader les colorants organiques avant leur prétraitement.

En résumé, cette étude a confirmé la fiabilité du chrome dans le procédé de Fenton pour la dégradation des molécules de l'acide vert 25. Cette approche offre de nouvelles perspectives pour l'utilisation de catalyseurs alternatifs dans les procédés de dégradation des polluants, ouvrant la voie à des recherches futures visant à optimiser les conditions opérationnelles et à évaluer l'impact environnemental de cette méthode.

Références bibliographiques

- [1] S. A. et H. BENMOUSSA., « “Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺/PDS en présence d’une anode en feutre de carbone et d’une cathode en acier: Faisabilité du couplage de l’Electro/Fe³⁺/PDS au traitement biologique” », 2016.
- [2] W. EMLIKCHI, « “Élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d’oxydation et de co-précipitation” », l’Université de Tizi Ouzou, 2012.
- [3] F. F. et A. Amrane. I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, « “Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture” », *Chem. Eng. J.*, 2013.
- [4] A. Ozcan, « “Degradation of hazardous organic compounds by using electro-fenton technology” », l’Université Paris-Est, 2010.
- [5] F. F. et A. Amrane. I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, « “Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode” », *Desalination Water Treat.*, 2015.
- [6] S. Hammami, « “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels” », 2008.
- [7] "BENCHERAI HASSINA", . « Étude de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolithe ».
- [8] P. des N. U. pour l’environnement (PNUE), « “The Global Environmental Outlook - Water Quality” », 2018.
- [9] J. Shore, "*Colorants et Auxiliaires: Chimie Organique et Propriétés d’Application*. toulouse: Cépaduès, 2002.
- [10] BECHIRI.OUIAHIBA, « Thèse de doctorat », Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [11] NADJI. NAWAL, « Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson Application en catalyse chimique », these de doctorat, 2018.
- [12]. Aliouche Siham, « Etude de l’élimination d’un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », Université Mentouri Constantine, 2007.
- [13] « Chrome 6 et effets sur la santé • Cancer Environnement », *Cancer Environnement*. <https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/chrome-6-et-ses-composes/> (consulté le 19 juin 2023).
- [14] M. Pourbaix, *Atlas des équilibres électrochimiques en solution aqueuse*. Houston, Texas, 1966.
- [15] « Marinho, Belisa & Cristóvão, Raquel & Boaventura, Rui & Vilar, Vítor. (2019). As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 26. 10.1007/s11356-018-3595-5. ».

- [16] T. Zhang, T., Oyama, T., & Ohmori, « Advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: introduction, processes, applications, and future directions. », in *Environmental Materials Management*, 2017, p. 1-24.
- [17] « Staehelin J. et Hoigné J. (1982) « Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681. ».
- [18] B. Ibtissem, « Contribution à l' élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO . M me BOUSNOU », p. 16, 2017.
- [19] « Lu M., Zhang Z., Qiao W., Guanb Y., Xiao M., and Peng C.,(2010) "Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 604-611, Mar ».
- [20] « Nam K, Rodriguez .W, Kukor J.J, (2001) Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere* 45 11 20. ».
- [21] « De Laat J.,Truong Le G., et Legube B A, (2004), Comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III) /H₂O₂. T. G. Le, B. Legube. *Chemosphere* 55, 71 ».
- [22] « Bielski B.H., Cabelli D.E., Aruda R.L., et Ross A.B. (1985) « Reactivity of HO₂•/O₂•- radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, 14, 1041-1077 ».
- [23] « Baldrian, P., Cajthaml, T., Merhautová, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hrubý, M., Benes, M.J., (2005). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates. *Applied Catalysis B*: ».
- [24] « Kang, N., Hua, I., (2005), Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere* 61, 909-922 ».
- [25] « Kang, N., Hua, I., Rao, P.S.C., (2006), Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. *Chemosphere* 63, 1685-1698. ».
- [26] « Seol, Y., Javandel, I., (2008). Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems. *Chemosphere* 72, 537-542 ».
- [27] « Pignatello J. J, (1992), Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26, p.944-951 ».
- [28] « Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., (2000) Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl-). *Env. Sci. Techn.* 34, p.2162-2168. ».
- [29] « Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *J. Hazard. Mater.* 138: 384-391. ».

- [30] « Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. (2003). Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376. ».
- [31] « Gan S, Ng HK. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *K Sci Total Environ* 2012;419:240–9 ».
- [32] « Sedlak D.L., Andren A.W., *Environ. Sci. Technol*, 25 (1991)777-782. ».
- [33] « Pignatello J.J., *Environ. Sci. Technol*, 26 (1992) 944-951 ».
- [34] « Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., Moody C.D., *Environ. Sci. Tech*, 23 (1989)166-169. ».
- [35] « Watts R. J., Udell M.D., Rauch P.A., Leung S.W., *Hazard. Matter*, 7 (1990) 335-345. ».
- [36] « Fassi S., Thèse de doctorat 3^eme cycle en chimie. Université Mentouri-Constantine, (2014). ».
- [37] « Watts R. J., *Remediation Journal*, 2 (1992) 413-425. ».
- [38] et al. Tang Y, Yu J, Liu Y, « Efficient removal of tetracycline by Fenton-like reaction: Impact of reactant concentration and optimization of reaction conditions », *Hazard Mater*, 2016.
- [39] R. A. Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, « Kinetics and mechanism of oxidation reactions initiated by hydroxyl radicals », *Phys Chem*, 1988.
- [40] « Belaid S., Thèse de doctorat en science, en chimie. Université Mentouri-Constantine, (2015). ».
- [41] « Yap L. C., Suyin Gan S., H. K. Ng, (2011), Review: Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere*, 83, 1414–1430. ».
- [42] « Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., (1993), Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, p.671–698 ».
- [43] « Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B., (2003) Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* (193) 109-120. ».
- [44] « Letaief S., Casal B., Aranda P., Martí'n-Luengo M.A., Ruiz-Hitzky E., (2003) Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Applied Clay Science* (22) 263–277. ».
- [45] « Neyens E. et Baeyens J. (2003) « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique ». *J. Hazard. Mat.*, B98, 33-50. ».
- [46] « Rivas F. J. (2006), Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments, *Journal of Hazardous Materials B138*, pp 234–251. ».
- [47] « Lin S.S., Gurol M.D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1417-1423 ».
- [48] « Brillas E., Mur E., et Casado J. (1996) « Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode ». *J. Electrochem. Soc.*, 143, L49-L53. ».

- [49] « Smith, A.B., Methanol as an Effective Hydroxyl Radical Scavenger in Fenton and Fenton-Like Reactions. *Journal of Chemical Education*, 2015, 92(11), 1884-1888. (DOI: 10.1021/ed500809h) ».
- [50] et A. K. M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, *Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions*. paris, 2012.
- [51] Wiley, *Design and Analysis of Experiments*. 2017.
- [52] W. Tinsson, « "Plans d'expériences : constructions et analyse statistiques », in *"Mathématiques et Applications*, 2010.
- [53] B. F, « Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine », Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [54] Djeloul, « plan d'experience_cour ».
- [55] J.Goupy, *Plan d'expériences pour surface de réponse*, Dunond. 1999.
- [56] B. Thanina et M. Ludmila, « TRAITEMENT DES MARGINES D'OLIVES PAR CO-PRECIPITATION EN UTILISANT LES PLANS D'EXPERIENCES », 2016.
- [57] J. S. Box, G. E. P., Hunter, W. G., & Hunter, *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, 2^e éd. 2005.
- [58] C. M. Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*", 4^e éd. 2016.
- [59] C. B. Chidambara Raj et H. Li Quen, « Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n° 19, p. 5305-5311, sept. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.03.065.
- [60] V. S. Watwe, S. D. Kulkarni, et P. S. Kulkarni, « Cr(VI)-Mediated Homogeneous Fenton Oxidation for Decolorization of Methylene Blue Dye: Sludge Free and Pertinent to a Wide pH Range », *ACS Omega*, vol. 6, n° 41, p. 27288-27296, oct. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04090.
- [61] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised pourbaix diagrams for chromium at 25–300 °C », *Corros. Sci.*, vol. 39, n° 1, p. 43-57, janv. 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(97)89244-X.
- [62] E. B. Benidris, « Élimination de composés organiques par procédé pilote ».
- [63] E. B. Benidris, « Élimination de composés organiques par procédé pilote ».
- [64] « PAGE DE GARDE MEMOIRE MASTER2_Combine.pdf ». Consulté le: 18 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/3994/PAGE%20DE%20GARDE%20MEMOIRE%20MASTER2_Combine.pdf?sequence=1
- [65] P. S. Kulkarni, P. G. Deshmukh, A. P. Jakhade, S. D. Kulkarni, et R. C. Chikate, « 1,5 diphenyl carbazide immobilized cross-linked chitosan films: An integrated approach towards enhanced removal of Cr(VI) », *J. Mol. Liq.*, vol. 247, p. 254-261, déc. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.09.122.
- [66] A. D. Bokare et W. Choi, « Advanced Oxidation Process Based on the Cr(III)/Cr(VI) Redox Cycle », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 21, p. 9332-9338, nov. 2011, doi: 10.1021/es2021704.

- [67] C. D. Palmer et R. W. Puls, *Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils*. in Ground water issue. Ada, Okla: Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, 1994.
- [68] J. Guertin, J. A. Jacobs, et C. P. Avakian, « Toxicité et effets du chrome sur la santé (tous les états d'oxydation) », in *Manuel sur le chrome(VI)*,
- [69] M. Kone, « Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie », 2009.
- [70] M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, et S. Baroutian, « Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 200, n° 1, p. 59-77, juin 2009, doi: 10.1007/s11270-008-9893-7.