



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

Traitement d'une eau polluée : modélisation par plan
d'expériences

Etudiant(e) : **Mouad AJHOUB**

Encadrant(e) : **Amel BELAYACHI-HADDAD**

Année Universitaire 2017-2018

Remerciements

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

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

*Je remercie mon encadreur **Madame Amel Belayachi-Haddad**, qui m'a toujours donné le maximum de ce qu'elle pouvait. Sans son appui, j'aurais eu beaucoup de peines à y arriver.*

Je remercie chaleureusement toute l'équipe du laboratoire SEA2M pour leur disponibilité, pour leur gentillesse, leur patience, leurs orientations ainsi que leurs remarques objectives.

Je remercie, enfin, les personnes qui m'ont aidé et encouragé le long de ce travail de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère et douce Mère, mon très cher Père pour qui je prie Allah des vœux les plus ardents pour la conservation de leur santé et de leur vie. Mes chers parents vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.

En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun afin de me permettre d'atteindre cette étape de la vie.

A mes frères Imad-Edin et Adel,

A tous mes tantes, oncles, cousins et cousines,

A mes adorables amis et collègues : Sara, Zoubida, Midani, Nehal, Aïcha et Nasrine,

A tous mes professeurs de chimie,

A toute la promotion 2017-2018.

Résumé

Ces dernières années, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus stricte. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches environnementales ont connu un développement remarquable.

Le Rouge de Nylosane (N-2RBL) est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Le procédé d'oxydation avancé : Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), appliqué dans cette étude pour le traitement d'une eau polluée par le colorant Rouge de Nylosane, a permis d'atteindre des taux d'élimination $>98\%$.

La modélisation par plan d'expériences a permis de faciliter l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, en minimisant le nombre d'expériences.

Liste des figures

Figure II.1. Domaine de la variation du facteur 1[72].....	12
Figure II.2. Surface de réponse [72].....	13
Figure II.3. Le coefficient constant a pour valeur la réponse au centre du domaine d'étude.....	16
Figure II.4. Illustration de l'effet du facteur 1.....	17
Figure III.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.....	20
Figure III.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.....	24
Figure III.3. Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales : $Fe^{2+} / H_2O_2 = 1/20$, $[Fe^{2+}] = 0.2mM$, $T = 303 K$, $pH=3$, vitesse d'agitation= 450 tpm.....	25
Figure III.4. Effet de la concentration du colorant sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $pH=3$, $[Fe^{2+}] = 0.2 mM$, $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$, $T=303 K$, $t=24 h$, vitesse d'agitation= 450 tpm.....	26
Figure III.5. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps. Conditions expérimentales : $Fe^{2+} / H_2O_2 = 1/20$, $[Fe^{2+}] = 0.2mM$, $T = 303 K$, $pH=3$, $[RN]=200\mu M$	27
Figure III.6. Effet de la vitesse d'agitation sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $pH=3$, $[Fe^{2+}] = 0.2 mM$, $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$, $T=303 K$, $[RN]=200\mu M$, $t=24 h$	27
Figure III.7. Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales : $Fe^{2+} / H_2O_2 = 1/20$, $[Fe^{2+}] = 0.2Mm$, $[RN]=200\mu M$, $pH=3$, vitesse d'agitation= 1050 tpm.....	29
Figure III.8. Effet de la température sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $pH=3$, $[Fe^{2+}] = 0.2 mM$, $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 1/20$, $[RN]=100 \mu M$, $t= 4 h$, vitesse d'agitation= 1050 tpm.....	29
Figure III.9. Interface général du tableur intégré à Ellistat®.....	31
Figure III.10. Effet des facteurs vitesse d'agitation et température sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.....	33
Figure III.11. Diagramme des interactions entre la vitesse d'agitation et la température..	33
Figure III.12. Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience.....	34

Figure III.13. Courbes d'isoréponses montrant l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.....	35
Figure III.14. Système de prévision et de calcul d'erreur relative.....	36

Liste des tableaux

Tableau I.1. Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO [•] par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	8
Tableau II.1. Matrice d'expériences du plan 2 ² et résultats obtenus.....	15
Tableau III.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.....	20
Tableau III.2. Matrice d'expériences du plan 2 ² et résultats obtenus.....	32

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Résumé	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	vi
Sommaire	vii
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Fenton

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

Chapitre II: Plan d'expériences

II.1. Introduction	15
II.2. Principe	15
II.3. Vocabulaire des plans d'expériences.....	16
II.3.1. Les facteurs	16
II.3.2. La réponse	16
II.3.3. Surface de réponse	16
II.4. Les différents types de facteurs [73]	17

II.4.1. Facteurs continus	17
II.4.2. Facteurs discrets.....	17
II.4.3. Facteurs ordonnables	17
II.4.4. Facteurs booléens.....	18
II.5. Coordonnées centrées réduites [74].....	18
II.6. Plans factoriels complets à deux facteurs (2²) [74].....	18
II.6.1. Calcul des coefficients	19
II.6.2. Signification des coefficients [73]	19
II.6.2.1. Signification du coefficient constant	19
II.6.2.2. Signification du coefficient du facteur 1	20
II.6.2.3. Signification du coefficient du facteur 2.....	21
II.6.2.4. Signification du coefficient a_{12}	21

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Mise en œuvre expérimentale	22
III.1.1. Introduction	22
III.1.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL).....	22
III.1.3. Matériels et méthodes d'analyse.....	24
III.1.3.1. Mesure de pH.....	24
III.1.3.2. Mesure de l'absorbance	24
III.1.3.3. Mesure de la DCO	24
III.1.3.3.1. Préparation des solutions :.....	25
III.1.3.3.2. Protocole d'analyse.....	25
III.1.3.3.3. Equation mises en jeu :	25
III.1.3.3.4. Résultats et interprétation :	26
III.2. Résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton	26
III.2.1. Procédures opératoires.....	26
III.2.2. Résultats et discussion	27
III.2.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	27
III.2.2.2. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane	28
III.2.2.2.1. Suivi de la décoloration	28
III.2.2.2.2. Suivi de la dégradation par la DCO.....	28
III.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation	29
III.2.2.3.1. Suivi de la décoloration	29
III.2.2.3.2. Suivi de la dégradation par la DCO.....	30

III.2.2.4. Effet de la température	31
III.2.2.4.1. Suivi de la décoloration	31
III.2.2.4.2. Suivi de la dégradation par la DCO	32
III.3. Modélisation par le plan d'expériences	33
III.3.1. Présentation du logiciel Ellistat®	33
III.3.2. Choix des facteurs	34
III.3.3. Choix de la réponse	34
III.3.4. Choix du plan expérimental.....	34
III.3.5. Elaboration du modèle de 1er degré	34
III.3.6. Effet des facteurs	35
III.3.6.1. Effet du facteur de vitesse d'agitation	35
III.3.6.2. Effet du facteur de température	35
III.3.6.3. Effet des interactions entre les facteurs	36
III.3.7. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales.....	37
III.3.8. Courbes d'isoreponses	38
III.3.9. Vérification du modèle	38
Conclusion générale	40
Références bibliographiques	41

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale

L'industrialisation intensive qui a vu le jour, au cours du dernier siècle, a causé l'apparition, dans l'environnement, de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants.

Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine.

Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés.

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

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

Ce manuscrit se divise en 3 chapitres :

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

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

Le troisième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. La première partie décrira les méthodes d'analyses employées au cours de cette étude, elle étudiera les facteurs influençant la dégradation du colorant Rouge de Nylosane par

Introduction générale

le procédé Fenton et déterminera les conditions optimales. La deuxième partie concerne la modélisation par le plan d'expériences de l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton.

CHAPITRE I

FENTON

Chapitre I : Fenton

I.1. Introduction

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

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

I.2. Procédés d'oxydation avancée

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

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

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques [6,7] ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels minéraux [6,8] ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [6] ;
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux [6,9] ;

Chapitre I : Fenton

- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [2] ;
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [10] ;
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

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

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

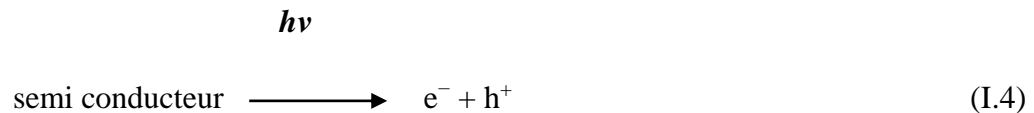
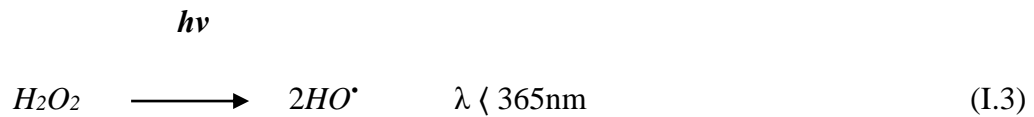
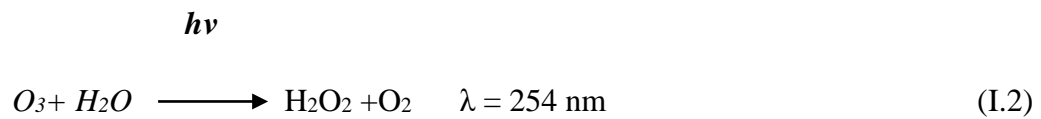
La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent O_3 , H_2O_2) [11]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [12, 13], qui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

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



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

Chapitre I : Fenton



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

I.3. Les radicaux hydroxyles

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

Chapitre I : Fenton

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

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

I.4. Détermination des constantes cinétiques

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



L'expression cinétique s'écrit :

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

avec : [S] = concentration en composé organique.

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

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

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

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

Chapitre I : Fenton

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

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

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

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

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

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

I.5. Réactions parasites

Les réactions des radicaux HO• avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [18]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO• et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{II}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}). Les réactions parasites représentées sur le tableau (I.1) affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

Chapitre I : Fenton

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

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

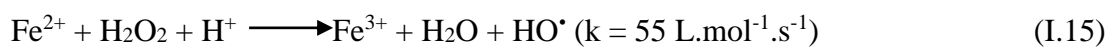
Plusieurs données bibliographiques confirment que le procédé FENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation. En outre, il est caractérisé par la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques.

Chapitre I : Fenton

I.6. Procédé Fenton

I.6.1. Introduction

Fenton décrivit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [25-28]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [29] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [30] :



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

1. Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.15) réagissent très rapidement ;
2. Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
3. Les produits finaux (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

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

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

Chapitre I : Fenton

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

I.6.2.a. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité [33], et une source potentielle de radicaux $\text{HO}\cdot$ [34].

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

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

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant non polluant, s'il n'est pas consommé rapidement au cours de l'oxydation, il se décompose en donnant uniquement le H_2O et O_2 . C'est pour cela son utilisation est conforme aux règlements d'environnement stricts.

L'eau oxygénée compte parmi les oxydants les plus intéressants, parce qu'elle est active même à température ambiante et donne le O_2 et le H_2O comme produits finaux.

Certains polluants sont oxydés en composés biodégradables par le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène formé à partir de H_2O_2 contribue à l'augmentation de la biodégradabilité.

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

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

Chapitre I : Fenton

- **Activation par O₃ et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H₂O₂), (O₃/H₂O₂), (O₃ /H₂O₂/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.

I.6.2.b. Les catalyseurs

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

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

Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) (FeSO₄ · 7H₂O), Fe(III) (Fe(SO₄)₃·9 H₂O ou Fe(NO₃)₃·9H₂O) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT [39]. En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines [40], ou sous forme de Fe-Al₁₂-PIILC [41, 42], Fe-Ce-Al supporté sur l'argile [43], Fe/ZSM5 [44] et ferroxalate [16].

I.6.3. Mécanismes d'oxydation

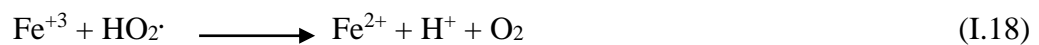
Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de H₂O₂ consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et H₂O₂ étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois H₂O₂ et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux Fe²⁺ en solution aqueuse acide (la réaction

Chapitre I : Fenton

FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques Fe^{3+} , selon le mécanisme suivant [32-45] :



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



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

I.6.4. Applications

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

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

Chapitre I : Fenton

- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [60] ;
- La dégradation de bisphénols [61] ;
- Traitement des lixiviats de décharge [62] ;
- Oxydation du phénol [63] ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (Flotron, 2004) ;
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [15].

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

I.6.5.1. Choix du pH

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



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



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



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



Chapitre I : Fenton

Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 [65-69]. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. Par exemple, une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Fenton photo-assistée a montré qu'à pH 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [65]. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\bullet\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

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

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

I.6.5.3. Choix de la température

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

CHAPITRE II

Plan d'expériences

Chapitre II : Plan d'expériences

II.1. Introduction

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

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

II.2. Principe

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

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

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

Chapitre II : Plan d'expériences

II.3. Vocabulaire des plans d'expériences

II.3.1. Les facteurs

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

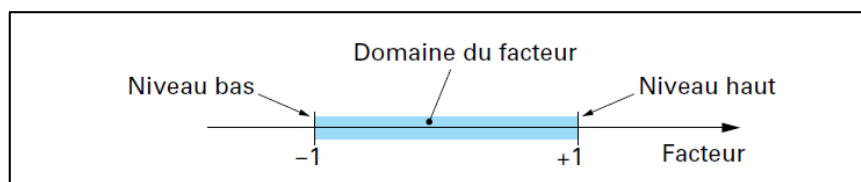


Figure II.1. Domaine de la variation du facteur 1[72].

II.3.2. La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées " réponses". Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir les bonnes réponses [42].

II.3.3. Surface de réponse

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

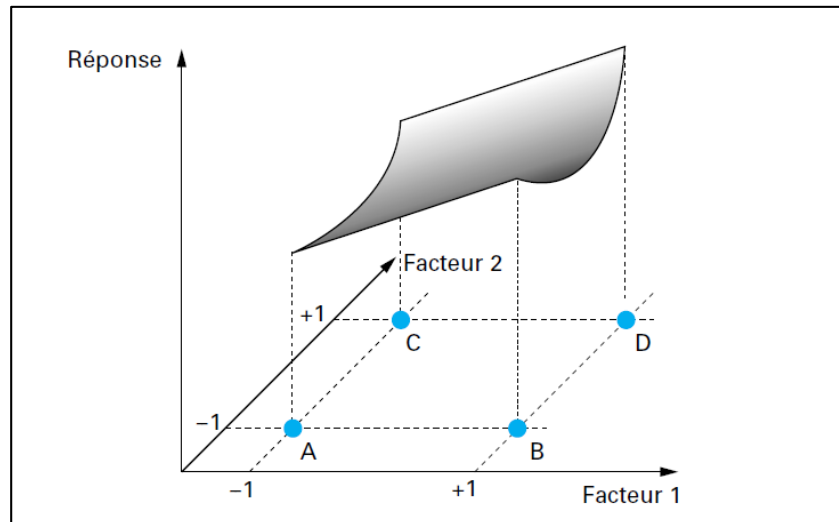


Figure II.2. Surface de réponse [72].

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

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

II.4.1. Facteurs continus

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

II.4.2. Facteurs discrets

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

II.4.3. Facteurs ordonnables

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

Chapitre II : Plan d'expériences

II.4.4. Facteurs booléens

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

II.5. Coordonnées centrées réduites [74]

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

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

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

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

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

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

II.6. Plans factoriels complets à deux facteurs (2^2) [74]

Pour un nombre de facteurs égal à deux ($k=2$), l'expérimentateur doit réaliser $2^2 = 4$ essais.

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

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (\text{II.2})$$

Où :

- y est la réponse ;
- x_1 représente le niveau du facteur 1 ;

Chapitre II : Plan d'expériences

- x_2 représente le niveau du facteur 2 ;
- x_1x_2 est le produit des niveaux des facteurs 1 et 2 ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_1 est le coefficient du facteur 1 ;
- a_2 est le coefficient du facteur 2 ;
- a_{12} est le coefficient du terme x_1x_2 .

Ce modèle est appelé modèle *polynomial du premier degré avec interaction*.

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

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Réponse y
1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	y_2
3	-1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4
Niveau -1	E_1 min	E_2 min	
Niveau +1	E_1 max	E_2 max	

II.6.1. Calcul des coefficients

$$a_0 = \frac{1}{4} [y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \quad (\text{II.3})$$

$$a_1 = \frac{1}{4} [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \quad (\text{II.4})$$

$$a_2 = \frac{1}{4} [-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \quad (\text{II.5})$$

$$a_{12} = \frac{1}{4} [y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \quad (\text{II.6})$$

On comprend qu'avec ce modèle, on peut calculer toutes les réponses dans le domaine d'étude. Il suffit d'attribuer des valeurs aux niveaux x_1 et x_2 pour obtenir immédiatement la réponse. Le modèle étant en unités centrées réduites, il faut faire les calculs dans ces unités et transformer ensuite les résultats obtenus en unités légales.

II.6.2. Signification des coefficients [73]

II.6.2.1. Signification du coefficient constant

Pour trouver la signification du coefficient constant a_0 , il suffit de donner la valeur 0 (unités codées) aux niveaux des deux facteurs. Le point représentatif de l'expérience

Chapitre II : Plan d'expériences

correspondante est alors au centre du domaine d'étude (Figure II.3) et la réponse en ce point a pour valeur y_0 .

La relation (II.2) devient :

$$y = a_0 + (a_1 * 0) + (a_2 * 0) + (a_{12} * 0 * 0) \quad (\text{II.7})$$

$$y_0 = a_0 \quad (\text{II.8})$$

La valeur du coefficient constant a_0 est égale à la réponse au centre du domaine d'étude.

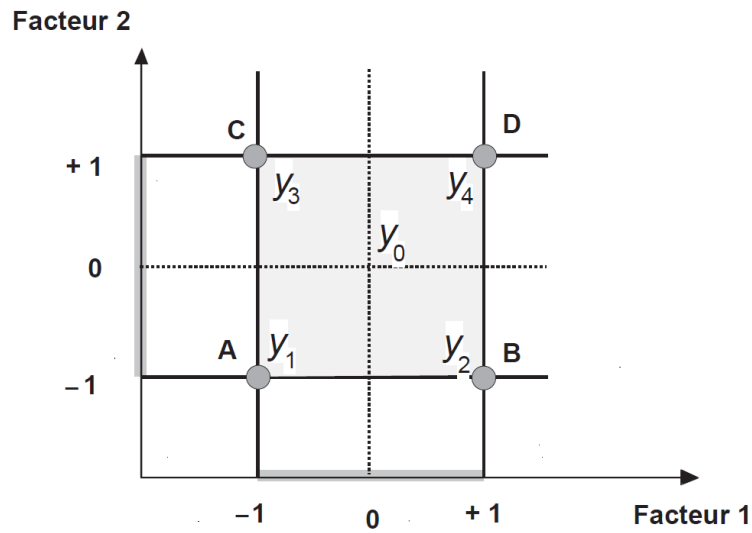


Figure II.3. Le coefficient constant a_0 pour valeur la réponse au centre du domaine d'étude.

II.6.2.2. Signification du coefficient du facteur 1

On peut écrire la relation :

$$a_1 = \frac{1}{2} [(y_2 + y_4)/2 - (y_1 + y_3)/2] \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient a_1 est donc la demi-différence entre la moyenne des réponses au niveau haut du facteur 1 et la moyenne des réponses au niveau bas du même facteur 1. Quand on passe du niveau bas au niveau haut, la réponse varie, en moyenne, comme la différence $[\bar{y}_+ - \bar{y}_-]$. Si cette différence est grande, la réponse varie beaucoup, si cette différence est faible, la réponse varie peu. On a donc là un moyen de savoir comment la réponse varie en fonction du facteur 1. C'est la raison pour laquelle on appelle le coefficient a_1 l'*effet* du facteur 1.

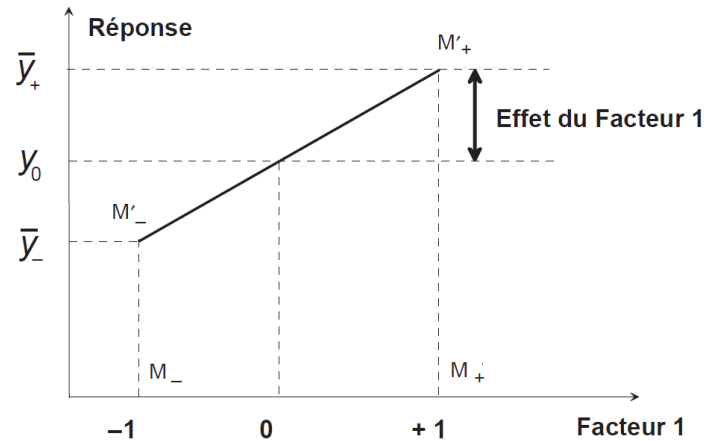


Figure II.4. Illustration de l'effet du facteur 1.

II.6.2.3. Signification du coefficient du facteur 2

On peut écrire la relation :

$$a_1 = \frac{1}{2} [(y_3 + y_4)/2 - (y_1 + y_2)/2] \quad (\text{II.10})$$

De la même manière, on montre que le coefficient a_2 est égal à la variation moyenne de la réponse quand le facteur 2 passe du niveau zéro au niveau haut. Il représente l'influence du facteur 2 dans le domaine d'étude. On l'appelle « effet du facteur 2 ».

D'une manière générale, quand le modèle choisi est un polynôme, les coefficients des termes du premier degré sont les effets des facteurs.

II.6.2.4. Signification du coefficient a_{12}

On peut calculer le coefficient a_{12} par une méthode analogue à celle qui a été utilisée pour les coefficients a_1 et a_2 . On trouve que le coefficient a_{12} est égal à :

$$a_{12} = \frac{1}{2} [(y_4 - y_3)/2 - (y_2 - y_1)/2] \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient a_{12} mesure donc la variation de l'effet du facteur 1 quand le niveau du facteur 2 est modifié. On peut aussi montrer que le même coefficient a_{12} mesure également la variation de l'effet du facteur 2 quand le niveau du facteur 1 est, lui aussi, modifié.

Le coefficient a_{12} est appelé l'*interaction* entre les facteurs 1 et 2.

S'il y a interaction entre deux facteurs, les pentes des deux droites précédentes ne sont pas les mêmes. L'interaction est d'autant plus forte que les pentes sont différentes.

CHAPITRE III

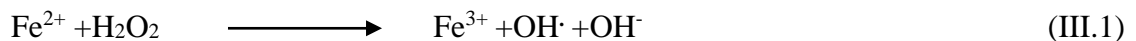
Partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Mise en œuvre expérimentale

III.1.1. Introduction

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles $HO\cdot$ en milieu acide et en conditions ambiantes [75,76] suivant la réaction (III.1) (réaction de Fenton) :



Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [77,78] et les colorants [79].

Dans ce travail, on a étudié la dégradation du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le procédé Fenton dans le but d'étudier l'effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation du colorant par les radicaux hydroxyles produits par la réaction Fenton dans la solution.

III.1.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)

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

Chapitre III : Partie expérimentale

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

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ S ₂ Na
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å ^{O3}
Concentration en colorant	35-40%
λ_{\max}	500 (nm)
pK _{a1} , pK _{a2}	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m ³
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)

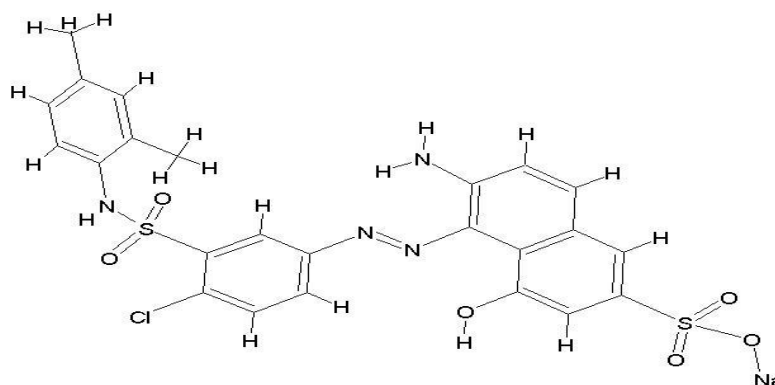


Figure III.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.3. Matériels et méthodes d'analyse

III.1.3.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HNO₃ ou une solution de NaOH (0.1N).

III.1.3.2. Mesure de l'absorbance

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

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

III.1.3.3. Mesure de la DCO

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique.

La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisé pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle le 'blanc'.

Un essai à blanc sera réalisé où l'eau à analyser sera remplacé par de l'eau distillée.

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.3.3.1. Préparation des solutions :

- *Solution de digestion :*

Dissoudre 80g de sulfate de mercure HgSO_4 dans 800ml d'eau, ajouter avec précaution 200ml d'acide sulfurique H_2SO_4 , laisser refroidir et ajouter 11.767g de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ préalablement séché à 105°C pendant 2 heures, transférer la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter en volume.

- *Réactif acide*

Ajouter 1 g de sulfate d'argent Ag_2SO_4 à 40 ml d'eau distillée, ensuite verser 960 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 et laisser reposer pendant 24 heures.

- *Solution de dosage*

Solution titrée de Sulfate de fer II et d'ammonium hexahydraté $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ de concentration 0.12 M : dissoudre 47 g de ce dernier dans l'eau distillé, ajouter 20 ml d'acide sulfurique, refroidir et diluer à 1000 ml.

III.1.3.3.2. Protocole d'analyse

5 ml de la solution de bichromate de potassium (0.24N) sont additionnés à 10 ml de l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissement avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant de type thermoreactor modèle FB 15004 à une température de 150°C . Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

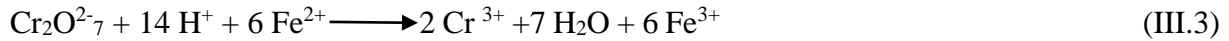
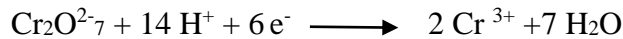
III.1.3.3.3. Equation mises en jeu :

Réaction (III.2) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (III.3) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagi lors de la réaction (III.2) par les ions Fe^{2+} :

Chapitre III : Partie expérimentale



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert au rouge violacé.

III.1.3.3.4. Résultats et interprétation :

Pour l'essai à blanc, on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml. La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO \text{ (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{III.4})$$

Où :

V_2 : Volume en ml de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en ml de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml).

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

III.2. Résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Fenton

III.2.1. Procédures opératoires

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

Dans toutes les expériences réalisées dans cette partie d'étude, le niveau initial de pH a été fixé à une valeur de 3, par l'addition d'une quantité appropriée de solution d'acide nitrique,

Chapitre III : Partie expérimentale

et le rapport de concentration $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ a été fixé à 1/20 avec une concentration de $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ Mm}$ [80].

La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : dans un bécher, on introduit un volume de la solution mère du colorant RN (selon les concentrations exigées par l'expérience), on ajuste le pH, puis une quantité de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, ensuite un volume de H_2O_2 concentré, celle-ci est agitée sous une température de réaction constante en utilisant un bain thermostaté. Les échantillons prélevés en fonction du temps de traitement doivent être analysés immédiatement car la réaction continue après le prélèvement, donc la mesure de l'absorbance doit terminer dans une minute, idem pour la mesure de la DCO et les autres analyses [81].

III.2.2. Résultats et discussion

III.2.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

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

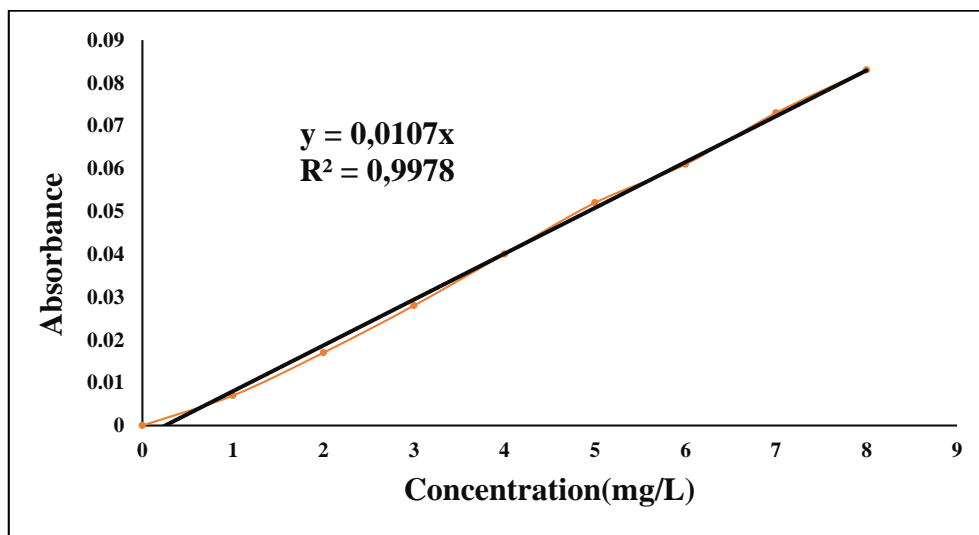


Figure III.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné $A = 0.0107 C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9978$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

Chapitre III : Partie expérimentale

III.2.2.2. Effet de la concentration du colorant Rouge Nylosane

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison qu'on a étudié l'influence de ce paramètre sur le procédé Fenton.

III.2.2.2.1. Suivi de la décoloration

Des solutions du colorants RN ont été traitées par le réactif Fenton pendant 24 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations initiales du colorant RN.

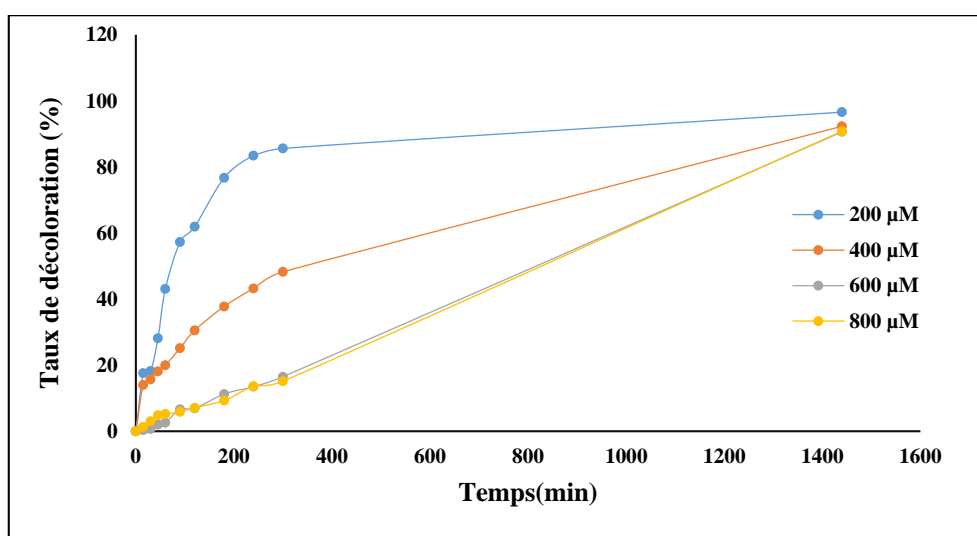


Figure III.3. Effet de la concentration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales : $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$, $T = 303\text{ K}$, $\text{pH} = 3$, vitesse d'agitation = 450 tpm.

III.2.2.2.2. Suivi de la dégradation par la DCO

La dégradation est appréciée par la mesure de la demande chimique en oxygène. Les échantillons sont analysés directement après 24 heures de traitement.

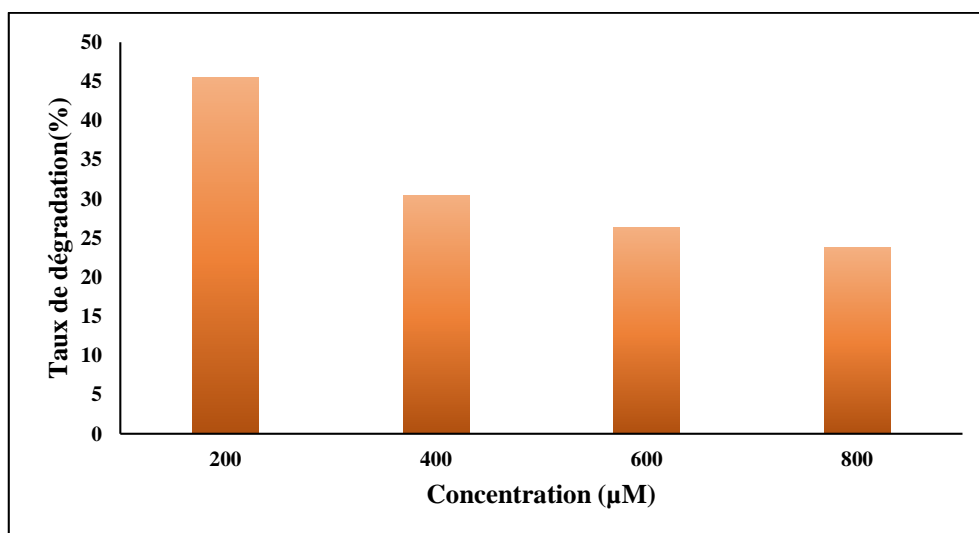


Figure III.4. Effet de la concentration du colorant sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : pH=3, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$, $T=303 \text{ K}$, $t=24 \text{ h}$, vitesse d'agitation= 450 tpm.

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation, suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO diminue avec la concentration du colorant RN.

L'augmentation de la concentration du colorant RN de 200 à 800 $\mu \text{ mol L}^{-1}$ diminue le taux de décoloration de 96,58 à 90,79 % et le taux d'abattement de la DCO de 45.45 à 23.81 % après 24 h de traitement. L'augmentation de la concentration du colorant augmente le nombre de molécules du colorant dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation.

III.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation de la solution augmente le contact entre les molécules. Donc, le control de ce paramètre est important.

III.2.2.3.1. Suivi de la décoloration

Des solutions du colorants RN ont été traitées par le réactif Fenton pendant 24 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes vitesses d'agitation.

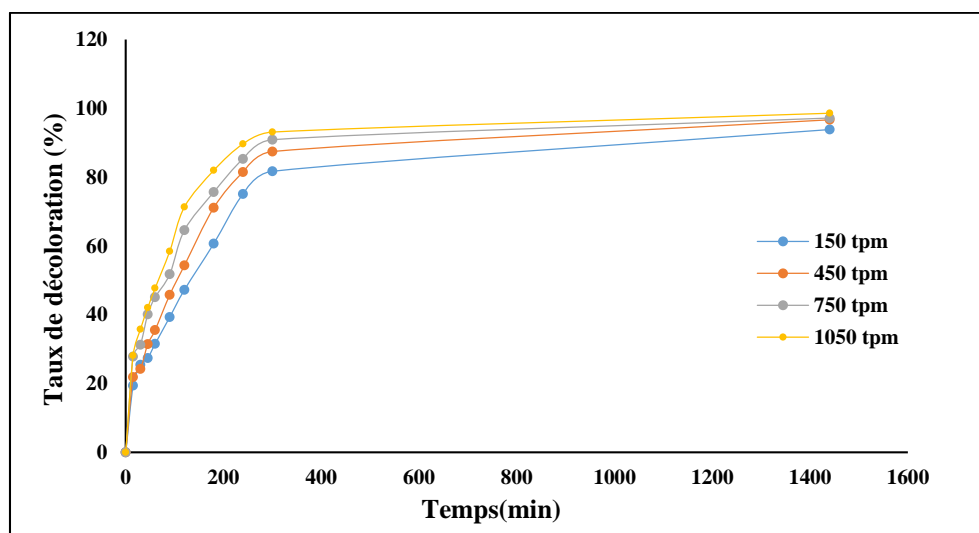


Figure III.5. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps. Conditions expérimentales : $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $T = 303 \text{ K}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$.

III.2.2.3.2. Suivi de la dégradation par la DCO

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau.

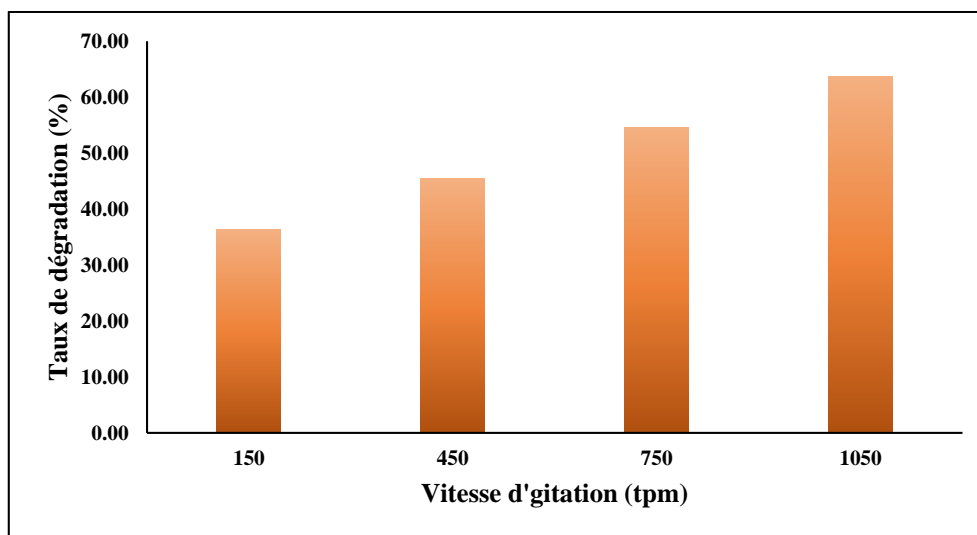


Figure III.6. Effet de la vitesse d'agitation sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$, $T = 303 \text{ K}$, $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$, $t = 24 \text{ h}$.

Chapitre III : Partie expérimentale

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation, suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO augmente avec la vitesse d'agitation.

L'augmentation de la vitesse d'agitation de 150 à 1050 tpm augmente le taux de décoloration de 93,82 à 98,58 % et le taux d'abattement de la DCO de 36.36 à 63.64 % après 24 h de traitement. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le contact entre les molécules du colorant et le réactif Fenton dans la solution, ce qui conduit à l'augmentation du taux de dégradation.

III.2.2.4. Effet de la température

Gogate et Pandit [82] conviennent que l'oxydation pour H_2O_2 est accélérée par l'augmentation de la température, mais ils recommandent une température maximum de réaction de 40 °C, parce que le H_2O_2 est très rapidement dégradé au-dessus de cette température. Réciproquement, Chen et autres [83] ont vérifié que l'utilisation de H_2O_2 dans des procédés d'oxydation est efficace jusqu'à 100°C.

De ce fait, il a été intéressant d'étudier l'effet de la température sur la dégradation du colorant RN pour la concentration initiale du colorant RN et la vitesse d'agitation optimales.

III.2.2.4.1. Suivi de la décoloration

Des solutions du colorant RN ont été traitées par le procédé Fenton durant un temps de 5 heures. L'analyse par spectrophotométrie a donné les taux d'élimination par rapport à la couleur en fonction du temps de traitement pour différentes températures.

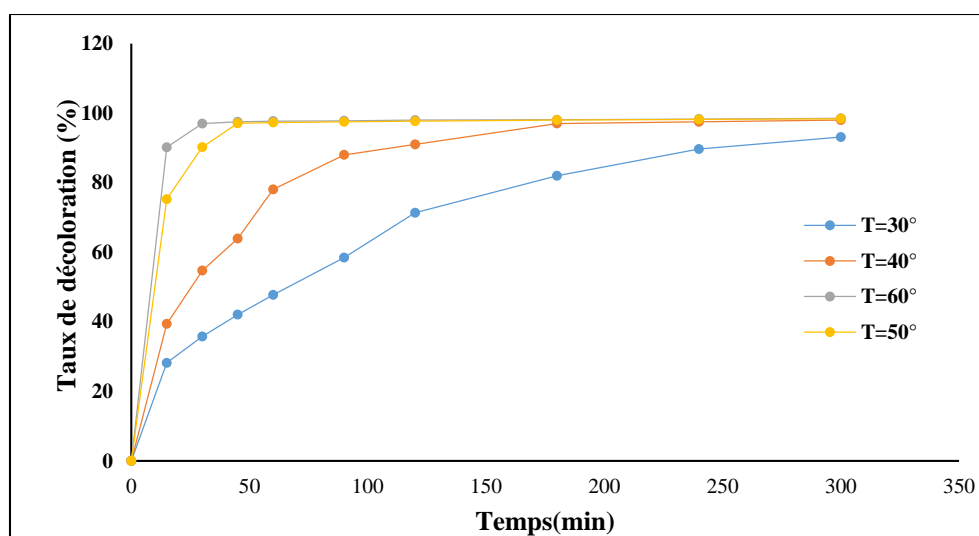


Figure III.7. Effet de la température sur la décoloration du colorant RN en fonction du temps. Conditions expérimentales : $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/20$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ Mm}$, $[\text{RN}] = 200 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 3$, vitesse d'agitation = 1050 tpm.

III.2.2.4.2. Suivi de la dégradation par la DCO

La demande chimique en oxygène permet la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la totalité de la matière oxydable (organique et minérale), elle reflète son degré de minéralisation [84].

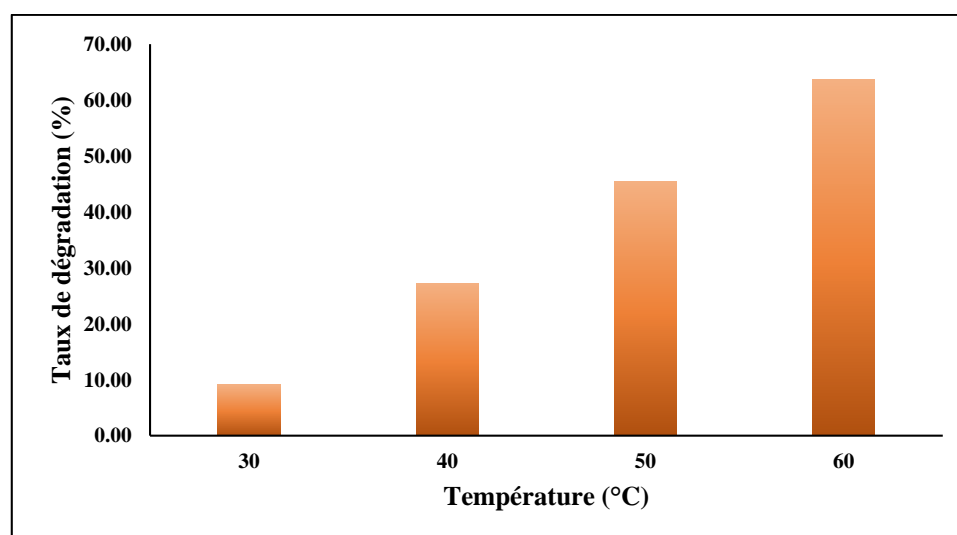


Figure III.8. Effet de la température sur le taux de dégradation du colorant RN par le procédé Fenton. Conditions expérimentales : $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1/20$, $[\text{RN}] = 100 \mu\text{M}$, $t = 5 \text{ h}$, vitesse d'agitation = 1050 tpm.

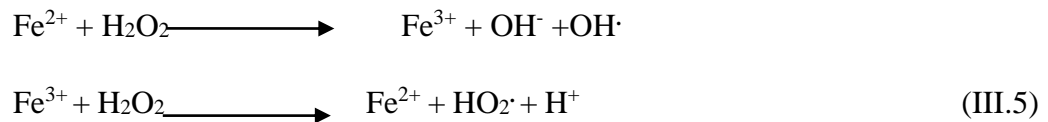
Chapitre III : Partie expérimentale

Les résultats obtenus montrent que :

Plus la température augmente, plus la cinétique de dégradation (suivi par la mesure de l'absorbance et la DCO) est rapide et l'efficacité du traitement est importante.

Cela peut être expliqué par l'augmentation de la constante cinétique (loi d'Arrhenius). En effet la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux est accélérée ainsi que la régénération des radicaux hydroxyles qui dégradent le colorant RN [80].

A des températures élevées, les deux réactions de Fenton sont accélérées suivant la loi d'Arrhenius. Par conséquent, les Fe^{2+} régénérés rapidement à partir de Fe^{3+} , à cause de la température élevée vont réagir avec H_2O_2 en excès pour produire les radicaux hydroxyles empêchant ainsi les réactions parasites qui consomment les $\text{HO}\cdot$



III.3. Modélisation par le plan d'expériences

Il existe une panoplie d'outils informatiques pour la mise en œuvre et la facilitation des calculs et analyses de plans d'expérience. Dans notre cas, nous avons opté pour le logiciel Ellistat® de l'éditeur Pillet Consulting©, entreprise spécialisée dans les outils statistiques et d'analyse de données, fournisseur de solutions pour plusieurs centres de recherche et de développement dans le monde tels que Bosch, Safran, Somfy, le Groupe SEB, Medtronic et Qualimatest [85].

III.3.1. Présentation du logiciel Ellistat®

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

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

Chapitre III : Partie expérimentale

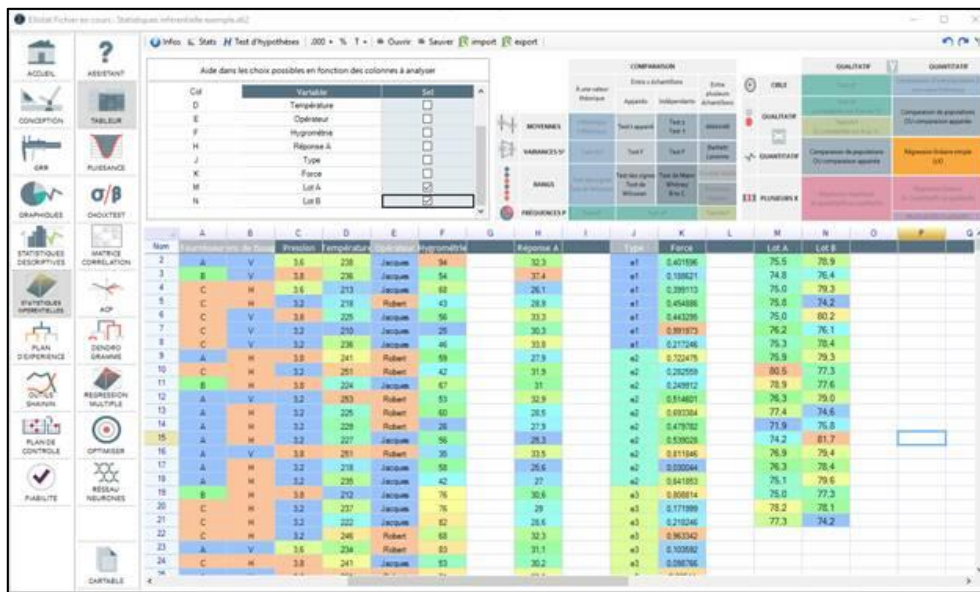


Figure III.9. Interface général du tableur intégré à Ellistat®.

III.3.2. Choix des facteurs

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

- Facteur 1 : la vitesse d'agitation en (tpm);
- Facteur 2 : la température en (°C).

III.3.3. Choix de la réponse

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

III.3.4. Choix du plan expérimental

Le plan considéré est le plan factoriel complet à deux niveaux 2^2 . La matrice d'expériences est formée de 04 combinaisons des deux facteurs retenus pour cette étude. Les résultats des essais sont consignés dans le tableau (III.2) correspondant à un temps de traitement de 300 minutes.

III.3.5. Elaboration du modèle de 1er degré

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

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (III.6)$$

Où:

- \hat{y} : la réponse estimée ;

Chapitre III : Partie expérimentale

- x_1 et x_2 : les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles vitesse d'agitation et température..
- a_0 : Coefficient constant du modèle;
- a_1 et a_2 : Coefficient correspondant respectivement aux facteurs vitesse d'agitation et température;
- a_{12} : Coefficient du terme x_1x_2 .

Tableau III.2. Matrice d'expériences du plan 2^2 et résultats obtenus.

N° essai	Vitesse d'agitation	Température	Taux d'élimination(%)
1	-1	-1	81.69
2	+1	-1	93.11
3	-1	+1	98.41
4	+1	+1	98.49
Niveau -1	150 tpm	30 °C	
Niveau +1	1050 tpm	60 °C	

III.3.6. Effet des facteurs

III.3.6.1. Effet du facteur de vitesse d'agitation

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 90.05 à 95.8 % quand la vitesse d'agitation passe de 150 à 1050 tpm. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 92.925 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 92.925 à 95.8 % quand la vitesse d'agitation passe de 600 à 1050 tpm. Cette augmentation de 2.875 % représente l'effet du facteur « vitesse d'agitation » (Figure III.10).

III.3.6.2. Effet du facteur de température

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 87.40 à 98.45 % quand la température passe de 30 à 60 °C. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 92.925 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 92.925 à 98.45 % quand la température passe de 45 à 60 °C. Cette augmentation de 5.525 % représente l'effet du facteur « température » (Figure III.10).

Chapitre III : Partie expérimentale

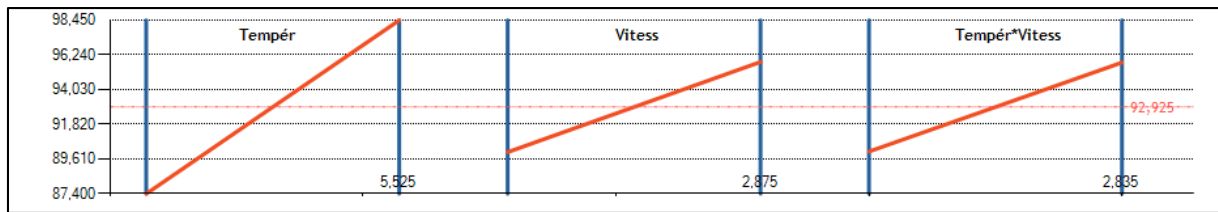


Figure III.10. Effet des facteurs vitesse d'agitation et température sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.

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

III.3.6.3. Effet des interactions entre les facteurs

Le graphe des interactions montre la variation de la vitesse d'agitation quand la température est modifiée et la variation de la température quand la vitesse d'agitation est modifiée.

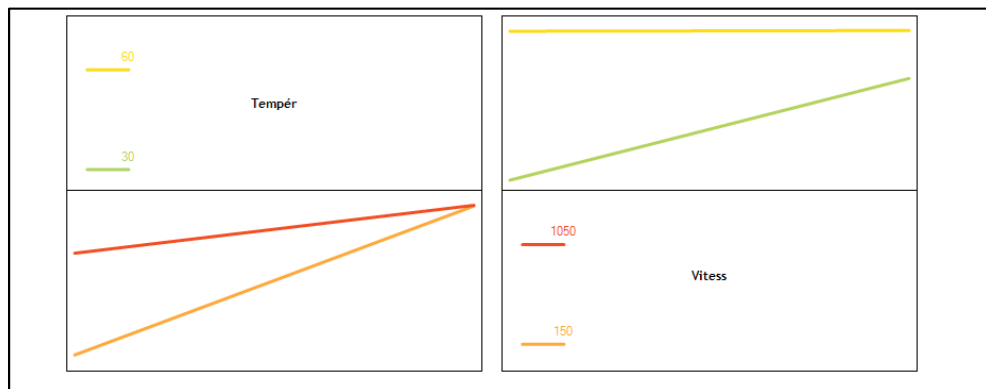


Figure III.11. Diagramme des interactions entre la vitesse d'agitation et la température.

L'interaction entre les facteurs vitesse d'agitation et température est de -2,835 %. Cela signifie que l'effet de la vitesse d'agitation est plus élevé quand on se trouve à une température basse. Quand la température est de 60 °C, l'effet de la vitesse d'agitation est de 0,04 %. Quand la température est de 30 °C, l'effet de la vitesse d'agitation est de 5,71 %.

Cela signifie aussi que l'effet de la température est plus important quand la vitesse d'agitation est lente. Quand la vitesse d'agitation est de 1050 tpm, l'effet de la température est de 2,69 %. Quand la vitesse d'agitation est de 105 tpm, l'effet de la température est de 8,36 %.

Chapitre III : Partie expérimentale

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

Après avoir calculer les coefficients des différents facteurs, on peut reporter ces valeurs dans la relation (III.6) du modèle postulé :

$$Y = 92.925 + 2.875 x_1 + 5.525 x_2 - 2.835 x_1 x_2 \quad (\text{III.7})$$

Avec ce modèle, on peut calculer toutes les réponses dans le domaine d'étude. Il suffit d'attribuer des valeurs aux niveaux x_1 et x_2 pour obtenir immédiatement le taux d'élimination. la relation en unités légales, donnée par le logiciel, est la suivante:

$$y = 61.1767 + 0.0253 * \text{Vitesse} + 0.6203 * \text{Tempér} - 0.0004 * \text{Vitesse} * \text{Tempér} \quad (\text{III.8})$$

III.3.7. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales

La figure (III.12) montre bien que les taux d'élimination calculés à partir du modèle élaboré (y) sont identiques aux taux d'élimination trouvés expérimentalement.

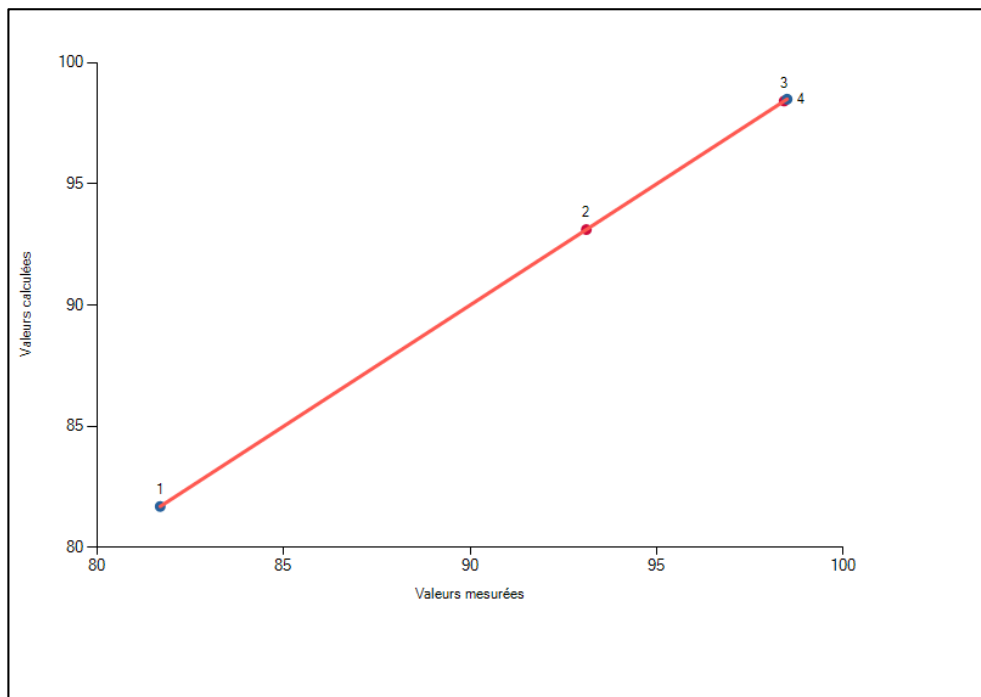


Figure III.12. Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience.

Chapitre III : Partie expérimentale

III.3.8. Courbes d'isoréponses

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

Les courbes d'isoréponses dans le domaine d'étude sont représentées sur le diagramme (Figure III.13).

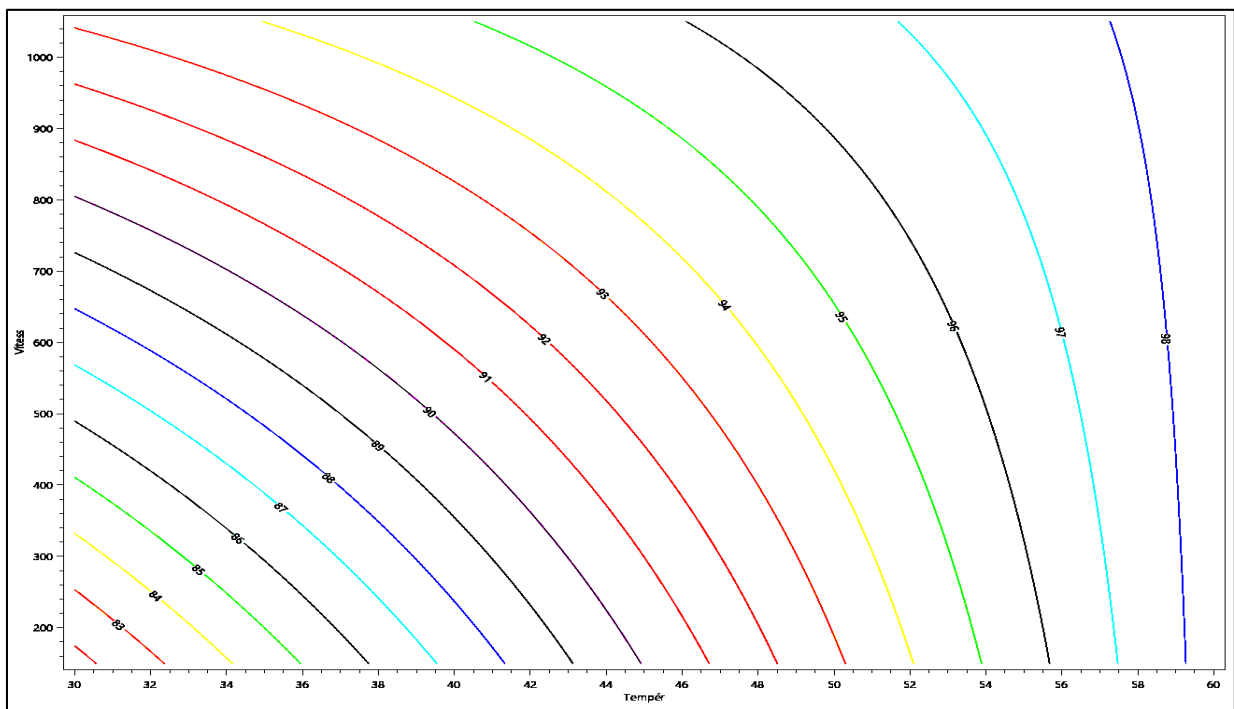


Figure III.13. Courbes d'isoréponses montrant l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.

Cette courbe indique toutes les combinaisons entre vitesse d'agitation, température et pourcentage d'élimination. Par exemple, si l'on ne veut pas dépasser un taux d'élimination du colorant de 90 %, on voit comment il faut adapter sa vitesse d'agitation en fonction de la température. Par exemple si la température est de 45°C, il ne faudra pas dépasser 810 tpm.

III.3.9. Vérification du modèle

A partir de l'équation du modèle, le logiciel peut calculer le taux d'élimination du colorant pour une vitesse d'agitation et une température qui appartiennent au domaine choisi.

Chapitre III : Partie expérimentale

La figure montre le résultat d'une expérience faite au laboratoire, avec une vitesse d'agitation de 750 tpm et une température de 30 °C.

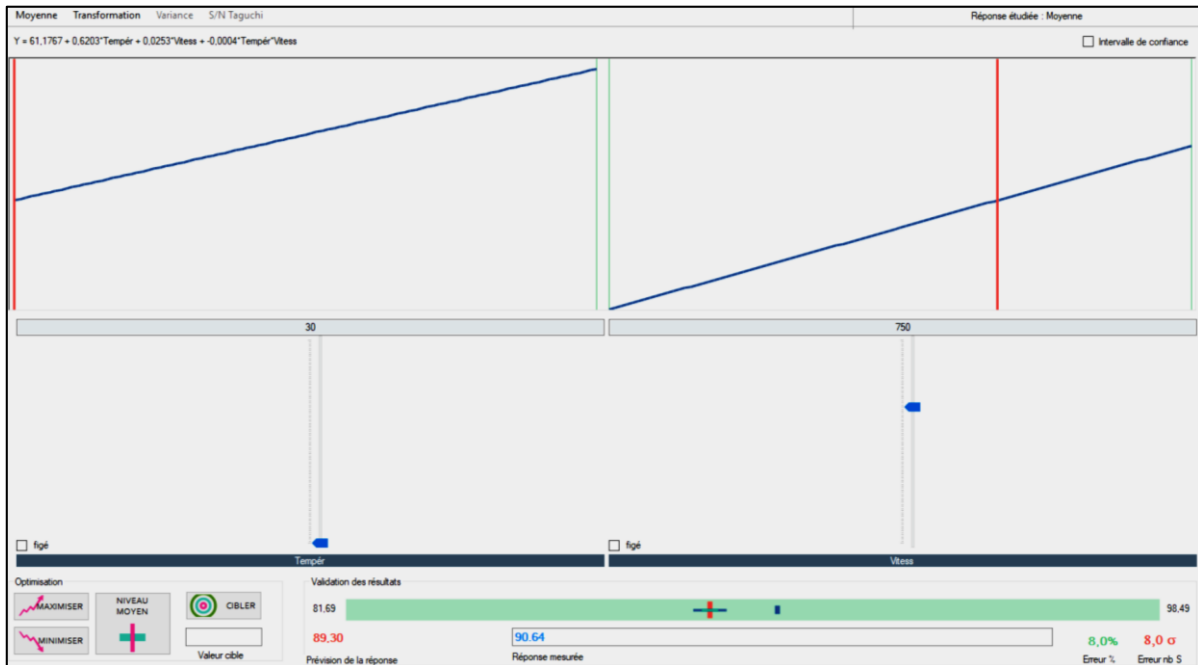


Figure III.14. Système de prévision et de calcul d'erreur relative.

Le taux d'élimination du colorant obtenu expérimentalement est : $y = 90.64 \%$.

Le taux d'élimination du colorant prévu par le logiciel est : $y = 89.30 \%$.

En conclusion, le résultat, obtenu par le modèle, assure une perte de données de 8%, validant ainsi notre plan d'expérience, par correspondance avec les résultats obtenus par méthode expérimentale.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Pour cela, cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'étudier le procédé d'oxydation avancé : Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), pour l'élimination d'un polluant organique. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane.

Cette étude de dépollution de la solution du Rouge de Nylosane par le procédé Fenton, et la modélisation par le plan d'expériences a montré que :

- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du colorant a un effet négatif sur la dégradation. La concentration initiale optimale du colorant Rouge de Nylosane obtenue est de 200 μM .
- ✓ L'augmentation de la vitesse d'agitation a un effet positif sur la dégradation. La vitesse d'agitation optimale obtenue est de 1050 tpm.
- ✓ L'augmentation de la température a accéléré les réactions de Fenton. Le temps nécessaire pour aboutir à une décoloration presque complète a été réduit de 24 h à 5 h pour une température de 60°C.
- ✓ Le facteur température est le plus influent dans cette étude.
- ✓ Le modèle obtenu a mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents facteurs.
- ✓ La validité de notre modèle dans le domaine d'étude choisi est confirmée.

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

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457.
- [2] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784.
- [3] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004
- [4] Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [5] Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.
- [6] Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J.Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.
- [7] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35(4), 95-102.
- [8] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 166-175.
- [9] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research 36, 1034–1042.
- [10] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. Environmental Technology 22, 813-822.
- [11] Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.
- [12] Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of Hazardous Materials 139, 244-253.

Références bibliographiques

- [13] Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B : environmental* 66, 58-63.
- [14] Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331.
- [15] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [16] Hislop K.L, 1999. The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogen peroxide systems. Thèse de doctorat, université de Weston Ontario.
- [17] Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chromium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta* 70, 668-675.
- [18] HAAG W., YAO C.C.D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1005-1013.
- [19] BUXTON G.U., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O⁻) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 2, 513-759.
- [20] SMITH R.M., MARTELL A.E. *Critical stability constants*; New York : Plenum Press, 1976.
- [21] MARUTHAMUTHU P., NETA P., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 710 –713.
- [22] BLACK E.D., HAYON E., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3199-3203.
- [23] STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 1981, 17, 229-233.
- [24] STAEHELIN J., BÜHLER R.E., HOIGNE J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO[•] and HO₄[•] as chain intermediate. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 24, 5999-6004.
- [25] SPADARO J.T., ISABELLE L., RENGANATHAN V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Envir. Sci. Techn.*, 1994, 26, 1389-1383.

Références bibliographiques

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

Références bibliographiques

- [40] Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S., Lai J-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125.
- [41] Catrinescua C., Teodosiua C., Macoveanua M., Miehe-Brendleb J., Le Dred R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154–1160.
- [42] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 243-248.
- [43] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
- [44] Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today* 55, 61-69.
- [45] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [46] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [47] Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *Journal of Hazardous Materials B127*, 111–119.
- [48] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard Mater.* 116, 95–102.
- [49] San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B101*, 315–322.

Références bibliographiques

- [50] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [51] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [52] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J.Agric. Food Chem* 49, 1873-1880.
- [53] Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-8.
- [54] Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe^{2+} from acidic waste liquor. *Desalination* 160, 123-130.
- [55] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [56] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685-700.
- [57] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, *J. Hazard. Mater* 96, 259-276.
- [58] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *J. Hazard. Mater* 96, 277-290.
- [59] Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere* 64, 1536-1540.
- [60] Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D, 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B : Environmental* 72, 26-36.
- [61] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.
- [62] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of hazardous materials B136*, 618-623.

Références bibliographiques

- [63] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39,3891-3899.
- [64] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, 17, 1371-1378.
- [65] Kuo C.Y. et Lo S.L. (1999) « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, 38, 2041-2051.
- [66] Pignatello J.J. (1992) « Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- [67] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991a) « Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals ». *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1419-1427.
- [68] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991b) « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777-782.
- [69] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.
- [70] M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, A. Kamoun, Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions, Paris 2012.
- [71] O. Abdelhakim, S. Ferhat, Modélisation et Optimisation de la Complexation par la β -Cyclodextrine d'un polluant organique modèle : l'Aniline, Université A. MIRA – BEJAIA, 2012 -2013.
- [72] J.Goupy, Plan d'expériences pour surface de réponse, Ed Dunod, Paris, 1999.
- [73] Jacques Goupy, Introduction aux plans d'expériences, 3^e Ed Dunod, France 2006.
- [74] Jacques Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Paris 2012.
- [75] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.

Références bibliographiques

- [76] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [77] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- [78] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [79] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [80] A. BELAYACHI-HADDAD, Elimination d'un colorant anionique par Adsorption, Electrocoagulation, Fenton, Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, 2016-2017.
- [81] Jian H.S., Sheng P.S., Jing Y.S., Rui X.S., Li P.Q., Hui Q.G., Mao H.F., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 761–766.
- [82] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8(2004) 501–551.
- [83] C.-L. Chen, E.A. Capanema, H.S. Gracz, Comparative studies on the delignification of pine kraft-anthraquinone pulp with hydrogen peroxide by binucleus Mn(IV) complex catalysis, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6223–6232.
- [84] T.H BUI, « Dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issus de l'industrie textile », thèse de doctorat, université de CLAUD BERNARD. LYON. FRANCE, 2005.
- [85] Pillet-Consulting©, avril 2018, <http://ellistat.co>